

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

УДК 535.343.2
Рег. № 121051300032-0
Номер проекта № 0284-2021-0004

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИГХ СО РАН,



д.ф.-м.н. _____ А.Б.Перепелов

«26» января 2024 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
по теме:
МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ РАДИАЦИОННЫХ
ДЕТЕКТОРОВ, ЛЮМИНОФОРОВ И ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ
(промежуточный)

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

Протокол Ученого совета ИГХ СО РАН
№3 от 26 января 2024 года


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

_____ А.И. Непомнящих
26.01.2024 г.

Иркутск 2023

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

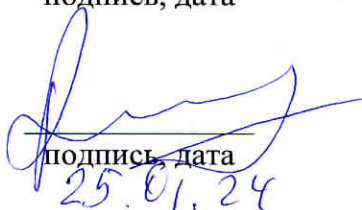
Научный руководитель
проекта, доктор физико-
математических наук,
профессор


подпись, дата

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

Руководители блоков:

доктор физико-
математических наук


подпись, дата
25.01.24

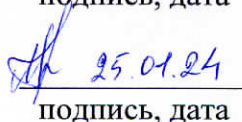
Е.А. Раджабов
(блок 1)

кандидат физико-
математических наук


подпись, дата
25.01.24

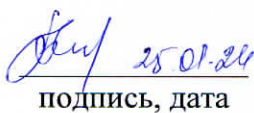
А.С. Мысовский
(блок 2)

кандидат геолого-
минералогических наук


подпись, дата
25.01.24

А.М. Федоров
(блок 3)

Нормоконтроль


подпись, дата
25.01.24

Т. Ю. Гармышева

РЕФЕРАТ

Отчет 83 с., 54 рис., 19 табл., 27 источн., 2 прил.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, СЦИНТИЛЛЯТОРЫ, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, КВАРЦИТЫ, КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО, КРЕМНИЙ

В продолжении автоматизации ростовых установок проведена модернизация установки СЗВН-20, которая позволила значительно повысить возможности и повторяемость процессов выращивания монокристаллов, поскольку обеспечивается непрерывная запись лог-файлов физических параметров, а также, некоторые действия оператора. Выращены и исследованы оптические спектры радиационных центров в кристаллах смешанных тройных фторидов CaSrBaF_6 . На основании полученных данных и ранее приведенных в литературе построена диаграмма относительного положения лантаноидов в запрещенной зоне стиллуэллита.

Предложен, реализован и протестирован новый неэмпирический метод гибридных квантово-химических расчетов (SML) - Seamless Multilayer. Новый метод реализован в программном коде SEAMLESS. С помощью *ab initio* расчетов исследованы кристаллы BaF_2 , активированные ионами La^{3+} и Lu^{3+} . Показано, что при введении примеси La^{3+} появляется подзона, связанная с уровнями $5p^6 \text{La}^{3+}$. Эта подзона лежит несколько глубже первой основной зоны кристалла BaF_2 , поэтому при сильном возбуждении в этих кристаллах можно ожидать более низкоэнергетической быстрой люминесценции.

В результате обобщения полученных ранее и новых минералогопетрографических и геолого-геохимических данных по кварцитам и жильному кварцу в пределах западной части Гарганской глыбы сделано заключение о том, что осветление кварцитов происходило вследствие динамо-метаморфического преобразования исходных кварцитов, связанного с коллизией Дунгужурской островной дуги на окраину Гарганского микроконтинента.

Разработана схема получения высоко-чистых кварцевых концентратов, изготовлена установка, позволяющая объединить в одном непрерывном цикле процессы дешламации и химического обогащения кварцевых концентратов. Структурно-текстурные особенности исходного материала и внешние условия оказывают влияние на кинетику фазового перехода кварц-кristобалит. Методом нейронной сети и алгоритмом преобразования Хафа определены $\Sigma 3$ границы на изображениях макроструктуры пластин поликристаллического кремния. Сформулированы основные требования к процессу выращивания методом Бриджмена термоэлектрического кремния, легированного германием и фосфором. Получены результаты, близкие к мировому рекорду для чистого кремния по значению ZT.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ..... | 1 |
| РЕФЕРАТ | 2 |
| СОДЕРЖАНИЕ..... | 3 |
| ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ | 4 |
| Введение..... | 5 |
| 1 Радиационные и фототермические процессы в ионных кристаллах..... | 6 |
| 1.1 Автоматизация установок для выращивания кристаллов..... | 6 |
| 1.2 Радиационные центры в кристаллах CaSrBaF_6 | 8 |
| 1.3 Фториды щелочно-земельных элементов. | 10 |
| 1.4 Механизмы переноса энергии в галоидных сцинтилляторах..... | 14 |
| 1.5 Термическое разрушение наведенных центров в радиационно-окрашенных кристаллах SrF_2 | 14 |
| 1.6 Бораты..... | 16 |
| 1.7 Спектроскопические свойства $\text{KSrY}_{1-x}\text{Er}_{3+x}(\text{VO}_3)_2$ | 17 |
| 2 Квантово-химические исследования твердотельных материалов..... | 19 |
| 2.1 Неэмпирический метода встроенного кластера..... | 19 |
| 2.2 Кристаллы фторида бария..... | 22 |
| 2.3 Электронная структура примесного иона Eu^{2+} в матрицах дигалоидов щелочноземельных металлов. | 23 |
| 3 Высокочистое кварцевое сырье Восточной Сибири..... | 26 |
| 3.1 Высокочистое кварцевое сырье Восточного Саяна..... | 26 |
| 3.1.1 Характеристика высокочистых кварцитов и кварца гидротермальных жил западного обрамления Гарганской глыбы в Восточном Саяне | 28 |
| 3.1.2 Геохимическая характеристика кварцитов и гидротермальных жил западного обрамления Гарганской глыбы в Восточном Саяне | 31 |
| 3.1.3 Реконструкция осадконакопления и преобразования пород чехла Гарганской глыбы..... | 33 |
| 3.2 Кварцевые тела кулиндинского участка Монголо-Охотского складчатого пояса..... | 34 |
| 4 Оптическое кварцевое стекло и мультикристаллический кремний для солнечной энергетики | 40 |
| 4.1 Кварцевые концентраты..... | 40 |
| 4.1.1 Гранулометрия | 40 |
| 4.1.2 Обогащение кварцевых концентратов. | 44 |
| 4.1.3 Дешламация и химическое выщелачивание. | 44 |
| 4.2 Процессы получения кварцевых концентратов..... | 51 |
| 4.3 Полиморфные превращения в кварцевых концентратах. | 54 |
| 4.4 Мультикристаллический кремний. | 57 |
| 4.4.1 Ориентация зерен..... | 59 |
| 4.4.2 Термоэлектрические преобразователи | 61 |
| Заключение..... | 71 |
| Список использованных источников..... | 76 |
| Приложение А..... | 79 |
| Приложение Б | 81 |

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете применяют следующие определения, сокращения и обозначения:

Σ - период совпадающих узлов (атомов) в решётках образующих МЗГ зёрен

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)

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

DFT — теория функционала плотности (density functional theory)

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

EBSD/ДОРЭ – Electron Back-Scattered Diffraction/Дифракция обратно-рассеянных электронов

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

GGA — обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation)

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

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

LBIC/EBIC – Light/Electron Beam Induced Current (методы наведенного тока, индуцированного лазером/электронами)

LDA — приближение локальной плотности (local density approximation)

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

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

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

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

Vк-центр — автолокализованная дырка в ионных кристаллах

АЛЭ — автолокализованный экситон

МЗГ – межзёренные границы

PCU – решётка совпадающих узлов

СТЭМ – сканирующая трансмиссионная электронная микроскопия

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 кварцевых концентратов и оптических 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 2023 году решались следующие основные задачи:

Изучение процессов переноса возбуждений в галоидных сцинтилляторах и литиево-боратных стеклах. Уточнение схемы излучательных уровней f-оболочки ионов лантаноидов в кристаллах фторидов.

Реализация неэмпирического метода встроенного кластера для расчетов ионных и ионно-ковалентных кристаллов. Применение тестовой версии данного метода к моделированию электронной структуры и оптических свойств примесных лантаноидов в кристаллах фторидов и кислородно-дефицитным центрам в кварцевом стекле.

Проведение анализа и обобщение геологических и геохимических данных по проявлениям кварцитов и кварца в гидротермальных и пегматитовых жилах в Восточном Саяне. Проведение исследований условий образования Кулиндинских и Ундино-Посельских проявлений кварца гидротермального и пегматитового генезиса Монголо-Охотского складчатого пояса.

Изучение влияния внешних условий на полиморфный переход кварц-кристобалит в кварцитах Восточного Саяна. Моделирование структуры мультикристаллического кремния.

1 РАДИАЦИОННЫЕ И ФОТОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Предполагаемый результат по заданию 2023 года.

Будут изучены процессы переноса возбуждений в галоидных сцинтилляторах и уточнены схемы излучательных уровней f-оболочки ионов лантаноидов в кристаллах фторидов по результатам измерения оптических спектров кристаллов.

1.1 Автоматизация установок для выращивания кристаллов

Ранее была проведена автоматизация установки УВК, производства Опытного завода СО РАН. В 2023 году выполнена автоматизация установки СЗВН-20, производства Таганрогского завода электротермического оборудования 1991 года. Установка СЗВН-20 предназначена для выращивания опытных образцов монокристаллов методом Чохральского и Бриджмена. По причине крайнего устаревания и выхода из строя большинства систем автоматики было принято решение полностью заменить систему управления и слаботочную электрику в силовом блоке на современные приборы промышленного исполнения.

Разработана принципиальная электрическая схема, подобраны и закуплены необходимые комплектующие. Собран щит автоматики (рисунок 1) и подключен к установке.

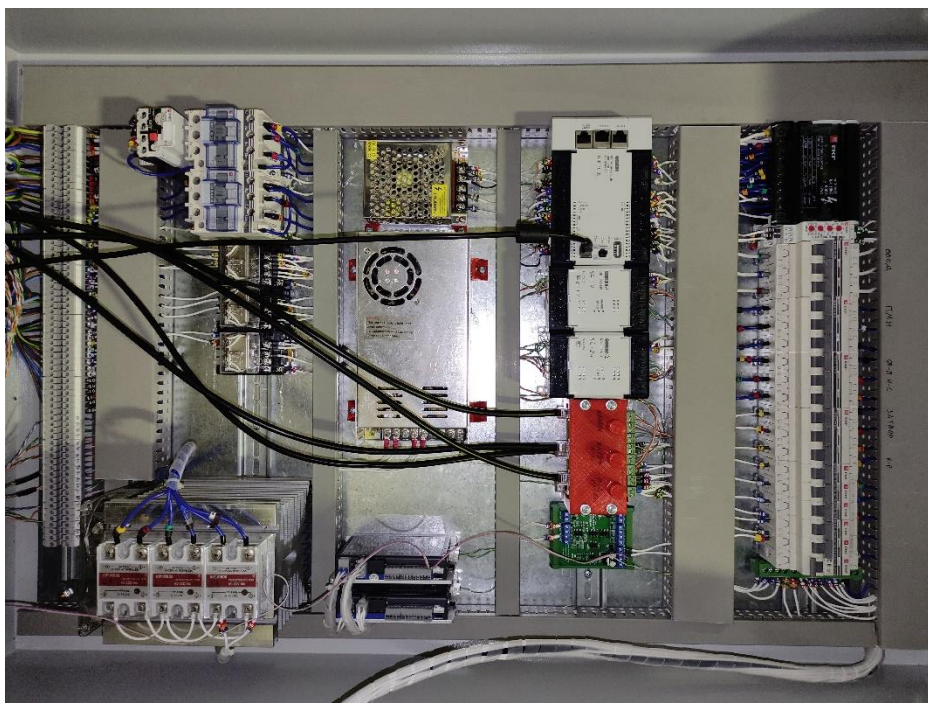


Рисунок 1 – Щит автоматики для установки СЗВН-20

На языке функциональных схем CFC в программном комплексе CODESYS v2.3 был написан алгоритм работы установки. В программе SIMPLE-SCADA создан интерфейс оператора (рисунок 2).

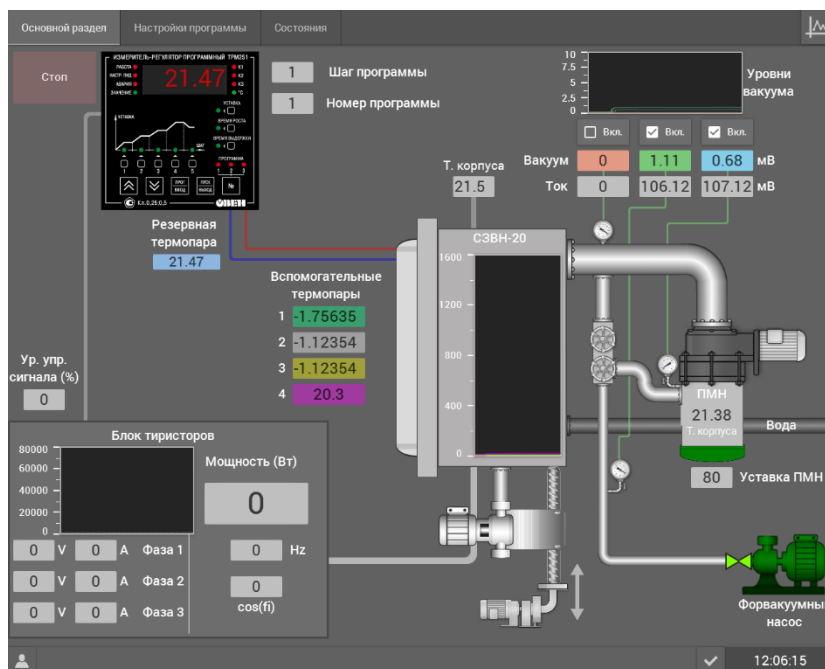


Рисунок 2 – Интерфейс оператора в системе SIMPLE-SCADA

Основные возможности модернизированной установки:

1. Контроль температуры нагревателя с пошаговыми программами.
2. Точное управление вращением и перемещением тигля, запуск перемещения по событию.
3. Управление мощностью нагревателя паромасляного насоса.
4. Непрерывная запись в базу данных параметров ростового процесса (шесть каналов термопар, три датчика уровня вакуума, параметры электрической сети, подаваемая мощность на нагреватель, и т.д.)
5. Опция автоматического завершения процесса
6. Автоматическое отключение по аварийному событию (перегрев корпуса, отсутствие охлаждающей жидкости, проблемы в сети, превышение мощности, отсутствие вакуума, и т.д.)
7. Гибкая настройка аварийных границ и событий

Модернизация установки позволила значительно повысить возможности и повторяемость процессов выращивания монокристаллов, поскольку обеспечивается непрерывная запись лог-файлов физических параметров, а также, некоторые действия оператора. Использование ПЛК (промышленный логический контроллер) позволяет гибко и быстро настраивать оборудование, добавлять новые модули, переназначать датчики, менять алгоритм работы. Система обеспечивает защиту оборудования от превышения допустимых пределов регулирования, недопустимых температур, потери вакуума и аварий в электрической сети. На рисунке 3 показан общий вид установки.



Рисунок 3 – Модернизированная ростовая установка СЗВН-20

1.2 Радиационные центры в кристаллах CaSrBaF_6

Кристалл состава CaSrBaF_6 является новым оптическим материалом, прозрачным в среднем ИК-, видимом и УФ-диапазонах. Выращивание из расплава кристаллов CaSrBaF_6 высокого оптического качества, пригодных для лазерных приложений, вряд ли будет реализовано. Однако этот состав может оказаться подходящей кристаллической матрицей для получения ап-конверсионных люминофоров и в технологии получения оптической керамики [1].

В настоящей работе исследовались кристаллы CaSrBaF_6 , выращенные В. Козловским методом Стокбаргера в графитовом тигле в вакууме. Были выращены кристаллы состава $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{F}_2$ и $\text{Ca}_{0.33}\text{Sr}_{0.33}\text{Ba}_{0.33}\text{F}_2$ (или CaSrBaF_6).

Кристаллы CaSrBaF_6 , в отличие от бинарных кристаллов щелочно-земельных фторидов, эффективно окрашиваются рентгеновским излучением при комнатной температуре и при 77К. В результате облучения наводятся полосы поглощения при 230, 270 и 340 нм а также появляется свечение в интервале длин волн 500-1400 нм (Рисунок 4).

В затухании свечения CaSrBaF_6 наблюдается как минимум две компоненты с временами около 60 нс и 4.1 мкс при 80К при возбуждении азотным лазером 337 нм. В спектрах свечения с временным разрешением с интервале 0.4-0.8 мкс наблюдается полоса с максимумом около 700 нм. При измерении на спектрометре LS55 в полосе 600 нм при комнатной температуре наблюдались две компоненты затухания свечения с временами 0.15 и 0.365 мсек.

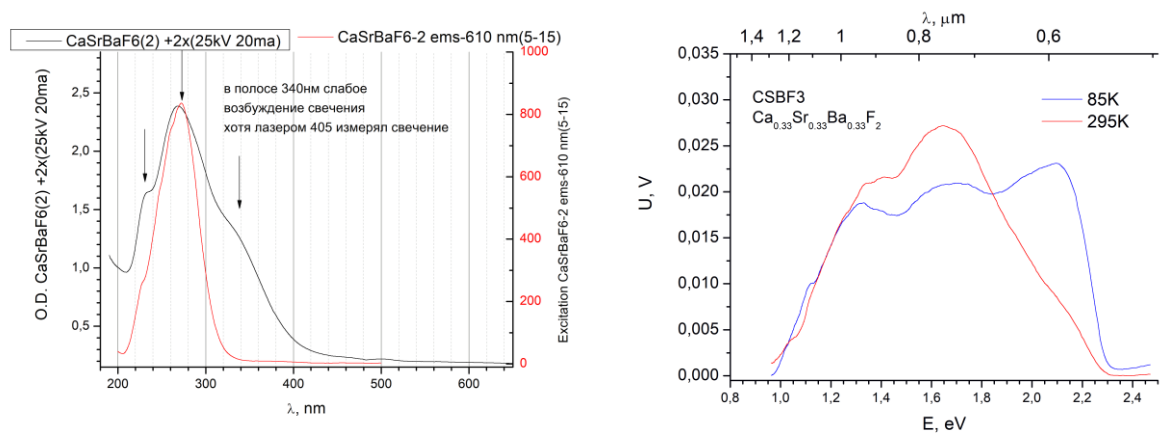


Рисунок 4 – Спектры поглощения, возбуждения и свечения CaSrBaF₆, облученных рентгеновским излучением

В спектре возбуждения красного свечения помимо полосы около 270 нм, совпадающей с полосой поглощения 270 нм, наблюдались также полосы 220, 166, 148 и 122 нм. Полоса при 122 нм находится в области возбуждения экситонов в щелочно-земельных фторидах и, по-видимому, обусловлена созданием экситонов около радиационных центров.

Термический отжиг полос поглощения и свечения облученных CaSrBaF₆ изучен при последовательном нагревании кристалла (рисунок 5). Термообесцвечивание поглощения в интервале 130-250⁰C описывается энергией 0.75 эВ и частотным фактором 10⁷ с⁻¹.

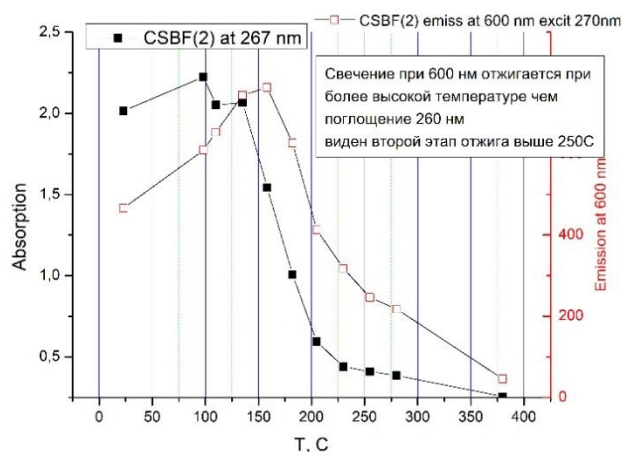


Рисунок 5 – Термический отжиг полос поглощения и свечения облученных CaSrBaF₆

Расчеты ab initio F-центров в CaSrBaF₆ проводились в рамках теории функционала плотности с использованием пакета программ VASP (рисунок 6).

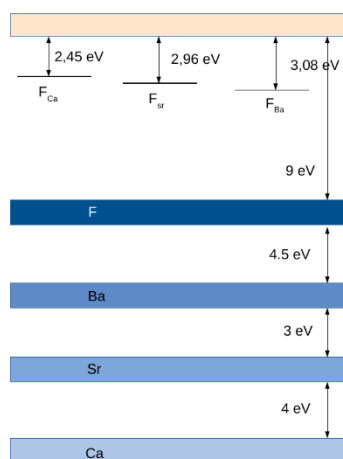


Рисунок 6 – Расчетные положения зон и уровней F-центров в кристалле CaSrBaF_6

Значительный рост полос поглощения с дозой рентгеновского облучения беспримесных кристаллов CaSrBaF_6 указывает на то, что наведенные центры с поглощением около 270 нм относятся к собственным дефектам. Полоса свечения около 1000 нм, близка по положению к полосе F-центров в CaF_2 . В противоположность F-центрам в щелочно-земельных фторидах поглощение центров окраски в CaSrBaF_6 сдвинуто в ультрафиолет (270 нм против 360 нм для F центров в CaF_2).

В области около 200 нм в щелочно-земельных фторидах находится полоса поглощения термически наиболее устойчивых дырочных F_3^- центров. В соответствии с расчетами, полоса поглощения F_3^- в CaSrBaF_6 должна сдвигаться в длинноволновую сторону. Полосы поглощения радиационных центров окраски располагаются между полосой стабильных дырочных F_3^- центров (около 200 нм) и полосой F центров (около 360 нм) в щелочно-земельных фторидах. Для выяснения природы радиационных центров требуются дополнительные исследования.

1.3 Фториды щелочно-земельных элементов.

Было продолжено, начатое в прошлом году изучение структуры возбужденных $4f^n-15d^1$ состояний ионов лантаноидов. Обнаружено, что в кристаллах щелочноземельных фторидов, активированных редкоземельными ионами, в спектрах возбуждения в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) $4f-4f$ свечения наблюдаются провалы, связанные поглощением $4f^n-4f^n-15d^1$.

Наиболее показательные провалы наблюдаются в кристаллах, активированных двумя лантаноидами, которые имеют неперекрывающиеся полосы поглощения в области вакуумного ультрафиолета. Для этой цели были выращены и исследованы кристаллы CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированные 0.1 мол.% $\text{Yb}^{3+} - \text{Dy}^{3+}$ и 0.1 мол. % $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$. Экспе-

рименты по измерению спектров возбуждения были проведены на люминесцентной линии FINESTLUMI синхротрона MAX IV, Лунд, Швеция [2].

В таких образцах с одной стороны люминесценция обоих лантаноидов возбуждается в области переходов 4f-5d другого лантаноида, а с другой стороны в таких кристаллах имеется несколько возможных локальных окружений у иона лантаноида (O_h , C_{3v} и C_{4v}).

В кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных 0.1 мол. % Yb^{3+} - Er^{3+} , в спектрах возбуждения полосы люминесценции 540 нм, связанной с 4f-4f переходами в ионах Er^{3+} , наблюдается серия узких провалов в области 8.5-10.6 эВ, связанная с $4f^{13}-4f^{12}5d^1$ переходами в ионах Yb^{3+} . Также наблюдается серия узких провалов в области 7.6-8.5 эВ, связанная с переходами $4f^{11}-4f^{10}5d^1$ в ионах Er^{3+} [3]. Эти провалы имеют корреляцию с узкими полосами возбуждения.

Подобный эффект наблюдался и в кристаллах, активированных Yb^{3+} и Dy^{3+} . В спектре 4f-4f люминесценции Dy^{3+} наблюдается несколько групп линий в широкой спектральной области. При возбуждении линий, связанных с переходами $4F^{9/2} \rightarrow 6H^{13/2}$ внутри 4f оболочки, в спектре возбуждения наблюдается ряд узких провалов в области 6.5 – 7.4 эВ, которые хорошо коррелируют с узкими полосами в спектрах возбуждения люминесценции, связанной с переходами $4F^{9/2} \rightarrow 6H^{11/2}$ и $4F^{9/2} \rightarrow 6H^{9/2}$ (рисунок 7а). Также наблюда-

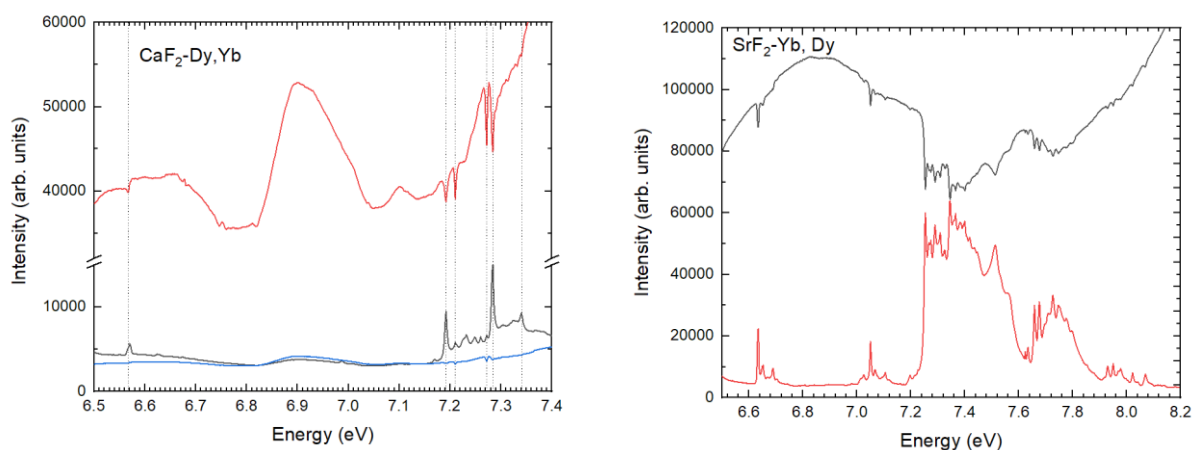


Рисунок 7 – Спектры возбуждения люминесценции в кристаллах CaF_2 -Yb, Dy в области 680 нм ($4F^{9/2} \rightarrow 6H^{11/2}$) (нижняя кривая) и люминесценции в области 590 нм ($4F^{9/2} \rightarrow 6H^{13/2}$) верхняя кривая. Вертикальными линиями показаны области совпадающих по положению пиков и провалов (а), а также спектры возбуждения люминесценции в области 590 нм ($4F^{9/2} \rightarrow 6H^{13/2}$ переходы в Dy^{3+}) (нижняя красная кривая) и 980 нм ($2F_{7/2} \rightarrow 2F_{5/2}$ переходы в ионах Yb^{3+}) в кристаллах SrF_2 -Yb, Dy

ются узкие провалы в области поглощения Yb^{3+} центров.

В кристаллах SrF_2 – 0.1 мол. % Yb, Dy в спектрах возбуждения переходов $4F^{9/2} \rightarrow 6H^{J/2}$ ($J=9, 11, 13, 15$) наблюдаются только узкие пики в области 6.6 – 8 эВ, связанные с переходами $4f_9(6H^{15/2}) - 5d^1 4f^8$. Однако в спектре возбуждения 4f-4f свечения Yb^{3+} ионов в

области 980 нм наблюдаются интенсивные провалы, положение которых в точности совпадает с положением узких линий в спектре возбуждения (рисунок 7б).

Наблюдаемые провалы связаны с 4f-5d поглощением неактивных центров Dy^{3+} , люминесценция которых не возбуждается по тем или иным причинам. На рисунке 8 приведены спектры поглощения, связанные с 4f-5d переходами в Dy^{3+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , полученные при обработке спектров возбуждения.

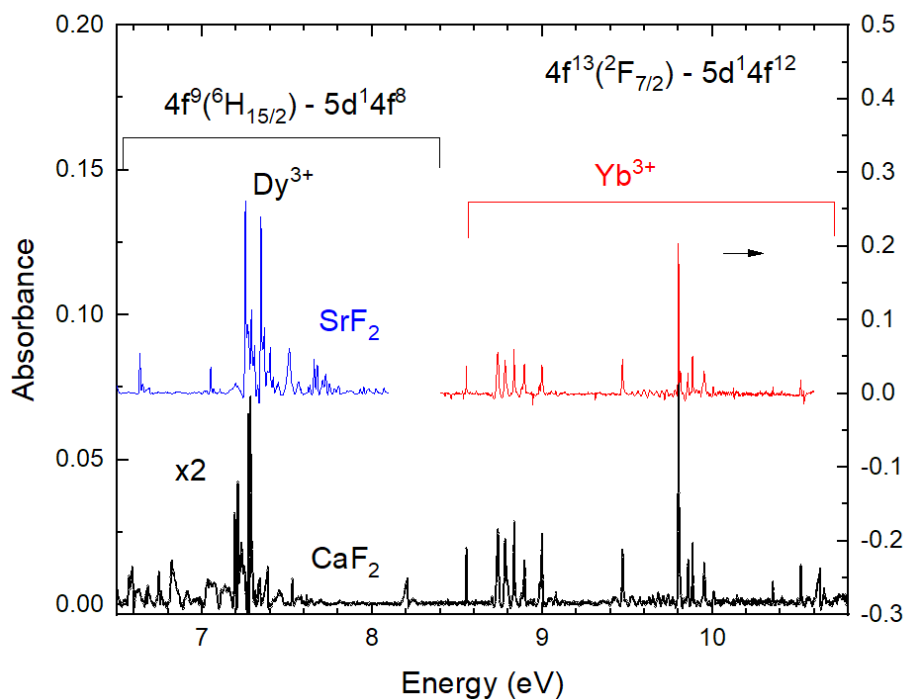


Рисунок 8 – Спектры поглощения, связанные с переходами 4f-5d в ионах Dy^{3+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2

В кристаллах BaF_2 узких провалов в спектрах возбуждения не обнаружено. Однако наблюдается набор узких линий в спектре возбуждения. На рисунке 9 показаны спектры возбуждения $4F^{9/2} \rightarrow 6H^{11/2}$ люминесценции в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных Dy и Yb .

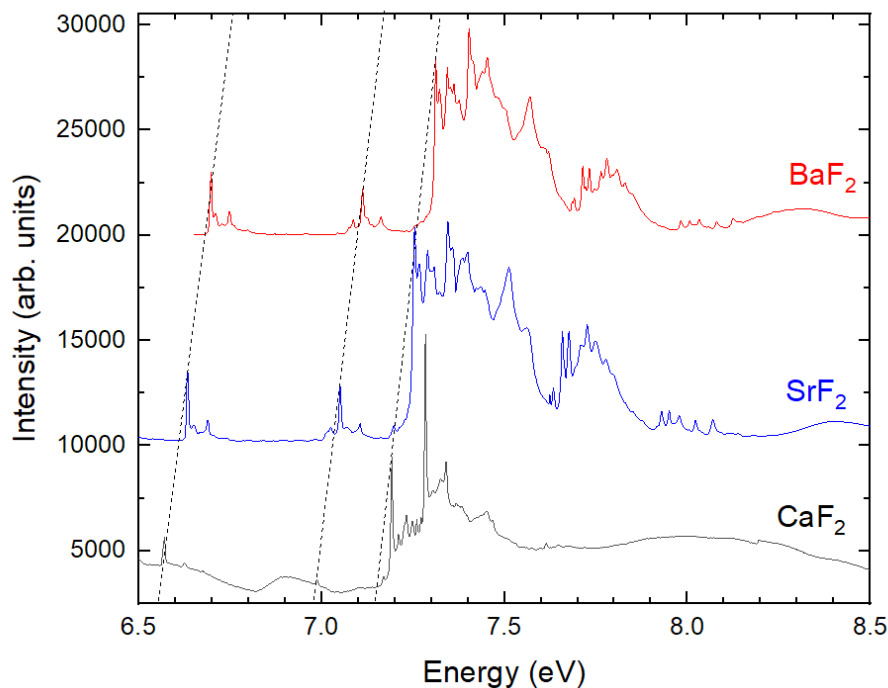


Рисунок 9 – Спектры возбуждения 4f-4f люминесценции ионов Dy^{3+} в области 680 нм в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированные ионами Dy и Yb

Малая ширина линий f-d переходов вероятно обусловлена экранировкой 5d внешними 6s и 5p оболочками в ионах лантаноидов.

На основании полученных данных и более ранних оценок получено положение расщепленных $4f^n-15d^1$ состояний Dy , Er и Yb в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 относительно вакуума (рисунок 10).

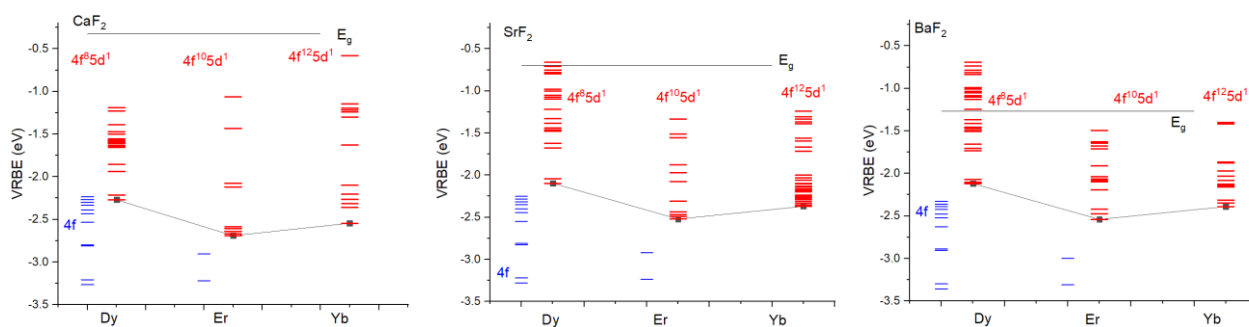


Рисунок 10 – Положение уровней $4f^n-15d^1$ уровней Dy , Er и Yb в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2

1.4 Механизмы переноса энергии в галоидных сцинтилляторах

В результате работы была построена модель переноса энергии в галоидных кристаллах SrBrI и BaBrI. Наиболее эффективным механизмом передачи энергии является резонансный перенос энергии от экситонов на ионы активатора.

Обнаружено, что в кристаллах типа SrBrI, BaBrI существуют экситоны двух типов. В первом случае это F(I)-I₂⁻ пара, где F(I) – это вакансия йода, захватившая электрон, а I₂⁻ – это дырочный H-центр. Такие экситоны имеют люминесценцию в области 4 эВ. Второй тип экситонов – это F(I) – (BrI)- пара. Существуют две конфигурации такого типа экситонов. Их люминесценция находится в видимой области спектра и имеет максимум в районе 2.7 эВ.

В кристаллах SrBrI и BaBrI, активированных Ce³⁺, Eu²⁺, Yb²⁺ реализуется резонансный перенос энергии от экситонов первого типа, тогда как в кристаллах, активированных Sm²⁺, имеет место передача энергии от обоих типов экситонов.

Также в кристаллах BaBrI и SrBrI, активированных Yb²⁺ наблюдается высокий световой выход даже при малых концентрациях активатора. Спектры возбуждения в области вакуумного ультрафиолета показали отсутствие характерного экситонного пика в образцах с малой концентрацией Yb²⁺. Это может свидетельствовать о механизме последовательного электрон-дырочного захвата на ионах Yb²⁺.

1.5 Термическое разрушение наведенных центров в радиационно-окрашенных кристаллах SrF₂.

В кристаллах SrF₂, активированных трехвалентными ионами редкоземельных элементов Tm, Er, Ho, Sm рентгеновское облучение при комнатной температуре приводит к частичному восстановлению ионов до двухвалентного состояния, а также к созданию дырочных центров (таких как (F₃⁻) и (F₂⁻)_{ii} центры [4,5]) (рисунок 11).

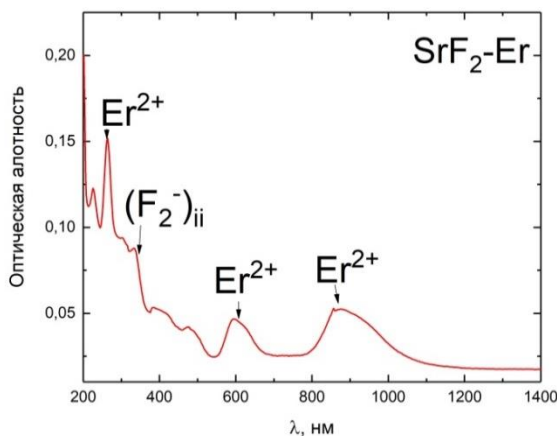


Рисунок 11 – Спектр поглощения радиационно-окрашенного кристалла SrF₂, активированного Er³⁺. Спектр измерен при комнатной температуре

Изучено термическое разрушение наведенных центров в кристаллах SrF₂, в диапазоне температур 300-800 К (рисунок 12). Резкий спад на кривых отжига при температуре 350-400 К соответствует разрушению дырочных центров (F₂⁻)_{ii}. Далее при более высоких температурах наблюдается разрушение электронных центров (RE²⁺) и дырочных (F₃⁻) центров.

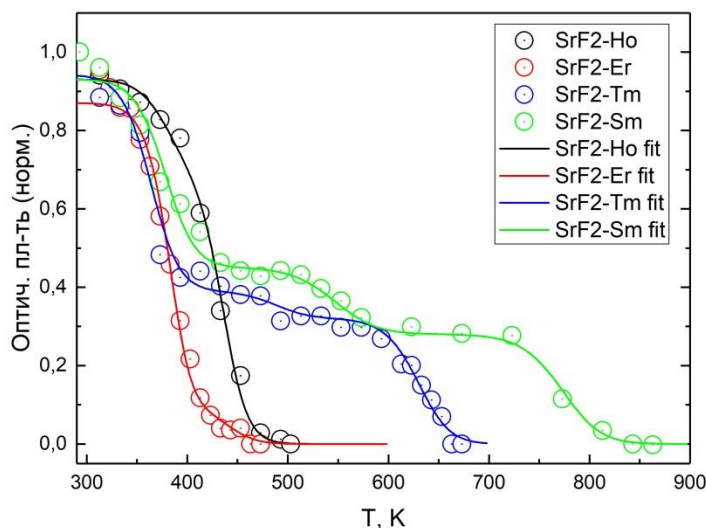


Рисунок 12 – Термическое разрушение длинноволновых полос поглощения в кристаллах SrF₂, активированного Tm, Er, Ho, Sm. Измерения проводились при комнатной температуре после прогрева в течение 3 мин при указанных температурах. Точки – экспериментальные значения. Кривые разрушения – рассчитаны по уравнению кинетики второго порядка

Процесс термического разрушения полос поглощения двухвалентных редкоземельных ионов можно описать уравнением кинетики второго порядка [6]:

$$N = N_0 \left(1 + \frac{N_0 s}{\beta} \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \right)^{-1} \quad (1)$$

где s/β – отношение частотного фактора к скорости нагрева, k – постоянная Больцмана, T – температура, E – энергия термостимулированного выхода электрона.

С использованием уравнения (1) оценены значения глубины ловушки двухвалентного иона для ионов Tm²⁺, Er²⁺, Ho²⁺, Sm²⁺ в кристалле SrF (Таблица 1).

Таблица 1 – Глубина ловушки редкоземельного иона (RE²⁺) (E , эВ), рассчитанная по уравнению кинетики второго порядка [2]. Для сравнения приведены энергии, рассчитанные по модели Доренбоса (VRBE – the vacuum referred binding energies, эВ) [7]

| Ион RE | E , эВ | VRBE, эВ |
|------------------|----------|----------|
| Ho ²⁺ | 1.15 | 1.15 |
| Er ²⁺ | 1.03 | 0.95 |
| Tm ²⁺ | 1.74 | 1.87 |
| Sm ²⁺ | 2.15 | 2.33 |

Полученные значения находятся в хорошем согласии с оценками положения уровня RE^{2+} для кристаллов SrF_2 по модели Доренбоса [3]. Это свидетельствует о том, что процесс окисления редкоземельных ионов до трехвалентного состояния в радиационно-окрашенных кристаллах SrF_2 обусловлен термостимулированным выходом электрона в зону проводимости.

1.6 Бораты

Проводилось изучение спектров люминесценции и возбуждения в материале стиллуэлит $(Ce,La,Ca)BSiO_5$. Этот материал является перспективным нелинейно-оптическим материалом [8], рентгеновским фосфором и преобразователем для солнечных концентраторов [9]. Были впервые измерены спектры люминесценции и возбуждения в области вакуумного ультрафиолета ионов Ce^{3+} и Bi^{3+} (рисунок 13)

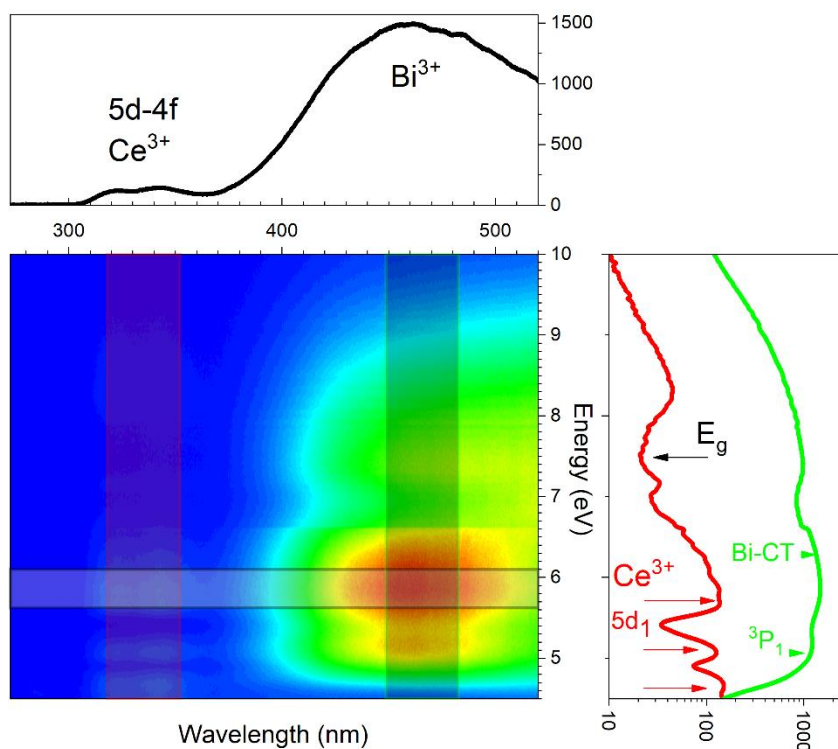


Рисунок 13 – Спектры люминесценции и возбуждения ионов Ce^{3+} и Bi^{3+}

На основании полученных данных и ранее приведенных в литературе [9] была построена диаграмма относительного положения лантаноидов в запрещенной зоне стиллуэлита (рисунок 14)

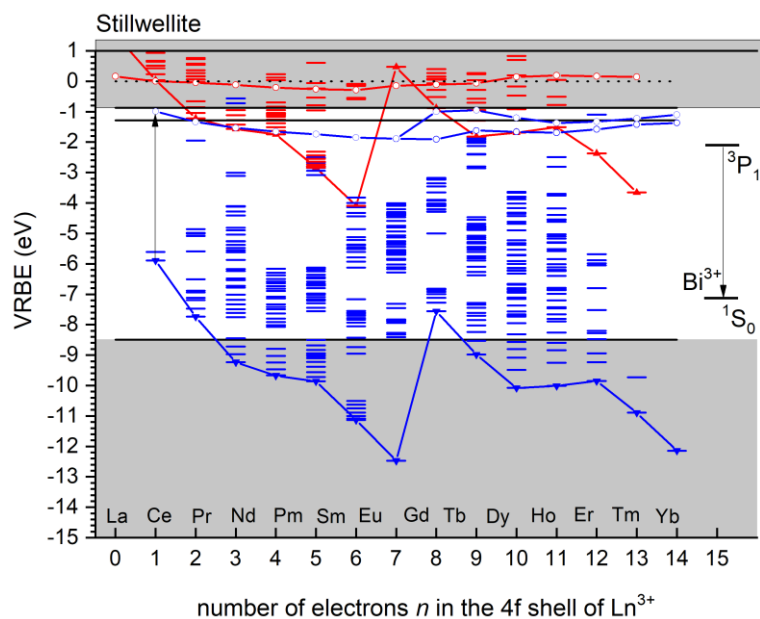


Рисунок 14 – Диаграмма положения уровней двух и трехвалентных лантаноидов в запрещенной зоне стиллуэллита

1.7 Спектроскопические свойства $\text{KSrY}_{1-x}\text{Er}_{3+x}(\text{BO}_3)_2$

В ИГМ СО РАН методом твердофазного синтеза была получена серия новых люминофоров $\text{KSrY}_{1-x}\text{Er}_{3+x}(\text{BO}_3)_2$, излучающих в ближнем инфракрасном диапазоне. В Лаборатории физики монокристаллов ИГХ СО РАН были проведены спектроскопические исследования предоставленной серии образцов. Обнаружена люминесценция электронного перехода $4I_{13/2}$ - $4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} в диапазоне 1529-1549 нм (рисунок 15).

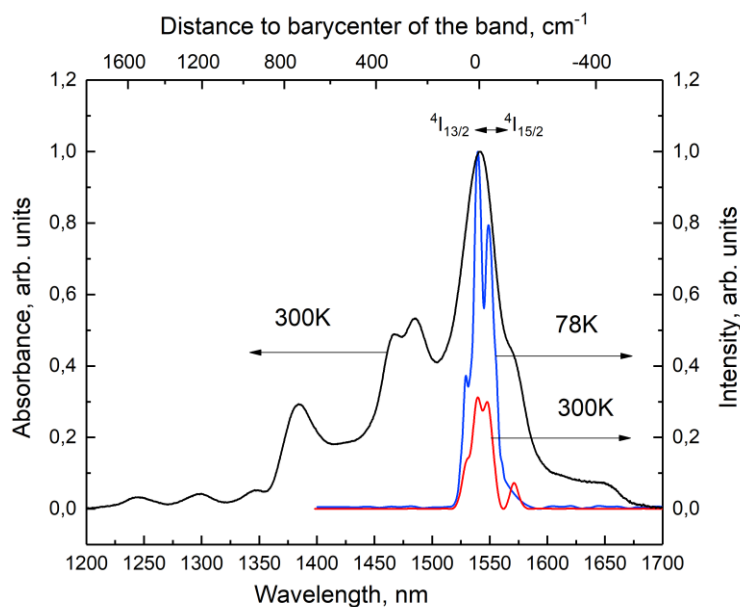


Рисунок 15 – Спектры поглощения (черная линия) и люминесценции (синяя и красная линии) при различных температурах образца $\text{KSrY}_{0.4}\text{Er}_{0.6}(\text{BO}_3)_2$. Спектры свечения измерены при возбуждении полупроводниковым лазером с длиной волны 980 нм

Измерена концентрационная зависимость интенсивности свечения серии образцов $\text{KSrY}_{1-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_2$ ($x=0.01, 0.05, 0.1, 0.2, \dots, 1$) (рисунок 16).

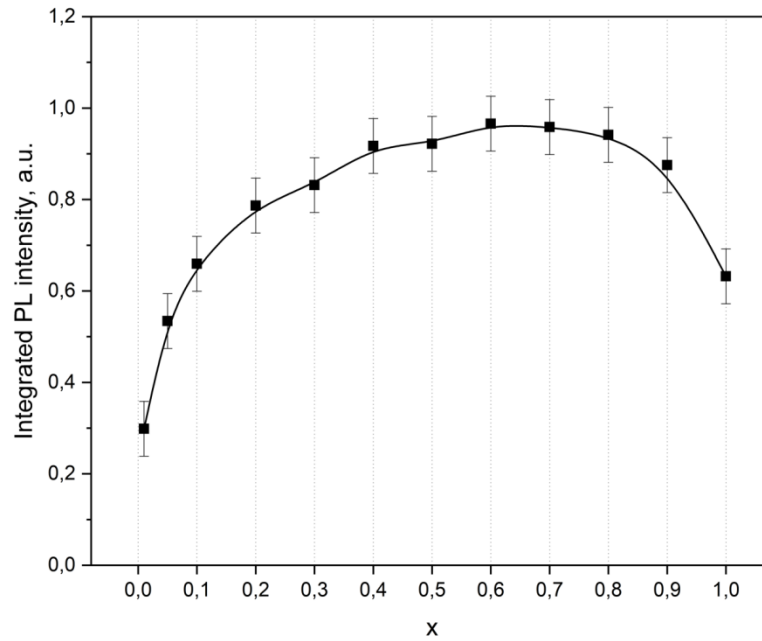


Рисунок 16 – Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции $\text{KSrY}_{1-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_2$ ($x=0.01, 0.05, 0.1, 0.2, \dots, 1$) (в переходе ${}^4\text{I}_{13/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$). Интенсивности свечения измерены при возбуждении полупроводниковым лазером с длиной волны 980 нм

2 КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Предполагаемый результат по заданию 2023 года.

Будет реализован неэмпирический метода встроенного кластера для расчетов ионных и ионно-ковалентных кристаллов. Применение тестовой версии данного метода к моделированию электронной структуры и оптических свойств примесных лантаноидов в кристаллах фторидов и кислородно-дефицитным центрам в кварцевом стекле.

2.1 Неэмпирический метода встроенного кластера

Нами был предложен, реализован и протестирован новый неэмпирический метод гибридных квантово-химических расчетов. Новому методу дано название SML (Seamless Multilayer, «Бесшовный многоуровневый метод»).

Для теоретического обоснования нового подхода была дана обобщенная формулировка многослойного гибридного метода, которую мы назвали GML (General Multilayer, «Обобщенный многослойный метод»). Произвольное разделение исследуемой системы на различные слои и на фрагменты, которые рассчитываются различными методами вычислительной химии, удобно задавать с помощью графа взаимодействий и матрицы взаимодействий, как показано на рисунке 17. Следующий шаг, это разбиение графа взаимодействий на подграфы. Именно оно задает структуру выражения для полной энергии в подходе GML. Подграфы должны удовлетворять трем требованиям: 1) два различных под-

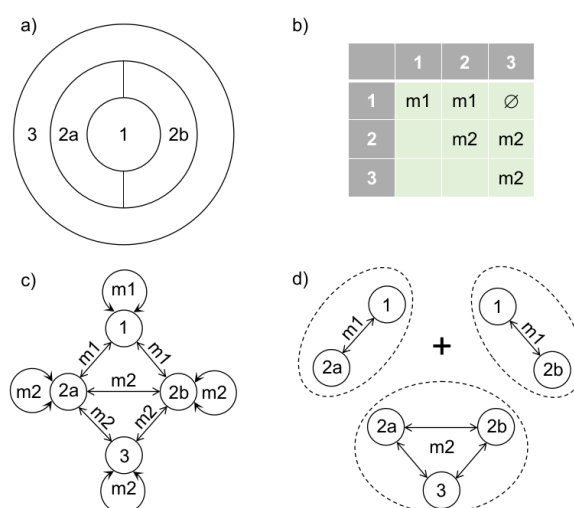


Рисунок 17 – Разделение системы на слои и фрагменты

a) Схематическое; b) матрица взаимодействий; c) граф взаимодействий; d) разбиение графа взаимодействий на подграфы.

графа могут иметь общую вершину, но не общее ребро; 2) все ребра одного подграфа должны соответствовать одному вычислительному методу; 3) если две вершины одно

подграфа соединены ребром в графе взаимодействий, это ребро должно принадлежать данному подграфу.

Выражение для полной энергии GML выглядит следующим образом:

$$E_{GML} = \sum_{s \in S} E_{m(s)}(s) - \sum_{m \in M, f \in F} N_m(f) E_m(f) + \sum_{(f, f') \in A | f \neq f'} \Sigma_m(f, f')(f, f') + E_{Coulomb}$$

здесь $E_m(s)$ - полная энергия фрагмента s , рассчитанная методом m , M - множество методом, F - множество фрагментов, S - множество подграфов, A - множество взаимодействий, не вошедших ни в один подграф. Также здесь $A_m(f, f')$ - это кулоновская энергия взаимодействия фрагментов f, f' , а $\Sigma_m(f, f')$ - обменно-корреляционная часть их взаимодействия. Отдельно рассматривается последнее слагаемое данной формулы, так как оно зависит от выбранного типа эмбединга - механического, электростатического или поляризуемого.

В нашей работе показано, что все известные разновидности подхода QM/MM (квантовая механика/ молекулярная механика) являются частными случаями данной общей формулировки, в том числе как аддитивные методы, так и субтрактивные, такие, как ONIOM. В то же время показано, что разбиение системы на три слоя вполне естественным образом ведет к нашему новому методу SML. В упрощенном виде выражение для полной энергии в методе SML выглядит так:

$$E_{SML} = E_{QM}(1+2) - E_{QM}(2) + E_{MM}(2+3)$$

Система в этом подходе разделена на три слоя: 1 - внутренняя часть квантового кластера; 2 - внешняя часть квантового кластера; 3 - классическая область. При этом $E_{QM}(1+2)$ - это энергия областей 1 и 2 вместе, рассчитанная точным квантовомеханическим (QM) методом, а $E_{MM}(2+3)$ - энергия областей 2 и 3 вместе, рассчитанная методом молекулярной механики. Схематическое представление полной энергии представлено на рисунке 18.

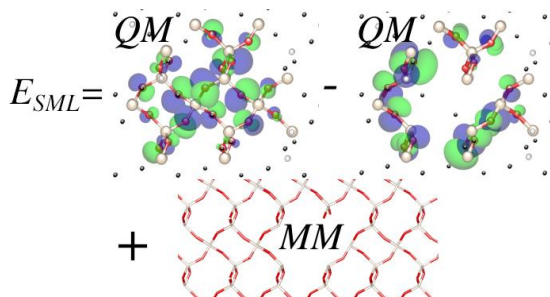


Рисунок 18 – Схематическое представление полной энергии в методе SML.

Главная новизна предлагаемого подхода заключена во втором слагаемом - оно гарантирует, что все граничные эффекты на краю квантового кластера будут рассчитаны тем же

методом, что и квантовый кластер в целом. Вычитание этого слагаемого приводит к точной компенсации ошибок, причем для нее не требуется никакой параметризации на границе квантового кластера.

Это значительно упрощает и автоматизирует применение данного метода для любых твердотельных материалов, что и составляет его главное преимущество. Новый метод реализован в двух вариантах - в первом варианте производится простой расчет энергии фрагмента 2, а во втором на электронную плотность фрагмента 2 накладывается дополнительное условие - соответствие электронной плотности всего квантового кластера (DPC - Density Projection Constraint). То есть, данное условие означает, что занятые молекулярные орбитали фрагмента 2 должны принадлежать подпространству занятых состояний фрагмента 1+2, т.е. внутренней и внешней частей квантового кластера вместе. Для обоих вариантов реализовано вычисление градиентов полной энергии и оптимизация геометрии.

Наконец, были проведены тестовые расчеты для таких материалов, как кристаллический и аморфный SiO₂, оксиды бора и алюминия, фторид лантана и фторхлорид стронция. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты тестовых расчетов по методу SML

| Кристалл | Кластер | Метод | Базис | Смещ., Å | | Δ связи, Å | | Δ угла | | E _{ГЛХ} , эВ |
|---|---|-------|----------|------------------------------|-------|------------|-------|--------|------|-----------------------|
| | | | | MAX | RMS | MAX | RMS | MAX | RMS | |
| α-quartz | Si ₅ O ₁₆ Si* ₁₂ | SML | 6-31G | 0.200 | 0.018 | 0.041 | 0.002 | 9.03 | 0.53 | 1.30 |
| | | ADD | 6-31G | ошибка оптимизации геометрии | | | | | | |
| β-crist. | Si ₈ O ₂₅ Si* ₁₈ | SML | 6-31G* | 0.301 | 0.022 | 0.042 | 0.002 | 15.12 | 0.68 | 2.95 |
| | | SML | 6-31G* | 0.084 | 0.007 | 0.030 | 0.001 | 4.55 | 0.30 | 0.61 |
| B ₂ O ₃ | B ₄ O ₉ B* ₆ | SML | 6-31G | 0.293 | 0.038 | 0.087 | 0.007 | 13.25 | 1.33 | 3.12 |
| | | ADD | 6-31G | ошибка оптимизации геометрии | | | | | | |
| α-Al ₂ O ₃ | B ₆ O ₁₃ B* ₈ | SML | 6-31G* | 0.294 | 0.034 | 0.091 | 0.007 | 14.50 | 1.27 | 4.97 |
| | | SML | 6-31G* | 0.333 | 0.025 | 0.094 | 0.004 | 12.96 | 0.84 | 10.72 |
| | B ₁₄ O ₂₉ B* ₁₆ | SML | 6-31G* | 0.216 | 0.023 | 0.247 | 0.009 | 13.39 | 0.19 | 11.69 |
| | | ADD | 6-31G* | 0.213 | 0.028 | 0.170 | 0.009 | 13.21 | 0.24 | 27.66 |
| | Al ₁₀ O ₂₃ Al ₁₈ | SML | 6-31G* | 0.173 | 0.013 | 0.177 | 0.003 | 6.60 | 0.11 | 8.74 |
| | | ADD | 6-31G* | 0.252 | 0.016 | 0.227 | 0.007 | 18.52 | 0.22 | - |
| проблемы сходимости оптимизации геометрии | | | | | | | | | | |
| SrFCl | Sr ₁₆ F ₁₃ Cl ₁₆ | SML | def2-SVP | 0.187 | 0.012 | 0.183 | 0.004 | 4.19 | 0.07 | 3.65 |
| LaF ₃ | La ₁₃ F ₉ | SML | def2-SVP | 0.096 | 0.015 | 0.100 | 0.003 | 8.46 | 0.16 | 2.47 |
| | | ADD | def2-SVP | 0.059 | 0.008 | 0.048 | 0.001 | 2.51 | 0.04 | 0.15 |
| | | SML | def2-SVP | 0.132 | 0.008 | 0.147 | 0.004 | 5.54 | 0.11 | 2.00 |
| | La ₁₀ F ₃₁ | ADD | def2-SVP | 0.120 | 0.006 | 0.110 | 0.003 | 4.93 | 0.11 | 0.75 |

Основным видом тестового расчета был Perfect Lattice Test (тест идеальной решетки), к котором расчет оптимизации геометрии по методу встроенного кластера проводится в бездефектной решетке. В случае «идеального» эмбединга смещения должны быть равны нулю. Чем меньше смещения - тем лучше эмбединг. В таблице приведены смещения (смещ.), изменения длины связи (Δ связи) и угла между связями (Δ угла). Для каждого расчета приводятся максимальное (MAX) и среднеквадратичное (RMS) значение. Также при-

водится энергия релаксации при оптимизации геометрии ($E_{\text{гk}}$). Для сравнения показаны результаты аддитивного метода QM/MM (ADD).

Из данных результатов следует, что новый метод можно успешно применять для расчетов ионно-ковалентных кристаллов и аморфных материалов, при этом параметризация интерфейсной области не требуется. В то же время для чисто ионных кристаллов новый метод еще нуждается в доработке.

Новый метод реализован в программном коде SEAMLESS, который использует пакет PSI4 для квантово-химических расчетов. Актуальность и достоверность полученных результатов, а также высокая перспективность нового метода для теоретических расчетов неорганических твердотельных материалов, подтверждается публикацией <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.3c00666> наших результатов в Journal of Chemical Theory and Computation - журнале, который входит в топ-4 ведущих мировых журналов по методам вычислительной химии.

2.2 Кристаллы фторида бария

Было проведено исследование кристаллов фторида бария, активированного разными примесями. Исследование отличается от предыдущих тем, что в данном случае фокус внимания был сконцентрирован на остовных (нижних занятых) зонах кристалла, так как существует предположение, что в кристалле фторида бария может наблюдаться также остовно-остовная люминесценция наряду с кросс люминесценцией (рисунок 19).

Исходя из вышеизложенного с помощью *ab initio* расчетов исследованы кристаллы BaF_2 , активированные ионами La^{3+} и Lu^{3+} при давлениях до 5 ГПа. Показано, что при введении примеси La^{3+} появляется подзона, связанная с уровнями $5p^6 \text{La}^{3+}$. Эта подзона лежит несколько глубже первой основной зоны кристалла BaF_2 ; поэтому при сильном возбуждении в этих кристаллах можно ожидать более низкоэнергетической быстрой люминесценции. Было также показано, что при приложении давления зона между валентной и верхней остовной зоной увеличивается, поэтому при приложении давления также можно ожидать сдвига кросс-люминесценции в область низких энергий. В целом, варьируя примесь и давление, теоретически можно получить быстрый сцинтиллятор, излучающий в сине-зеленой области спектра.

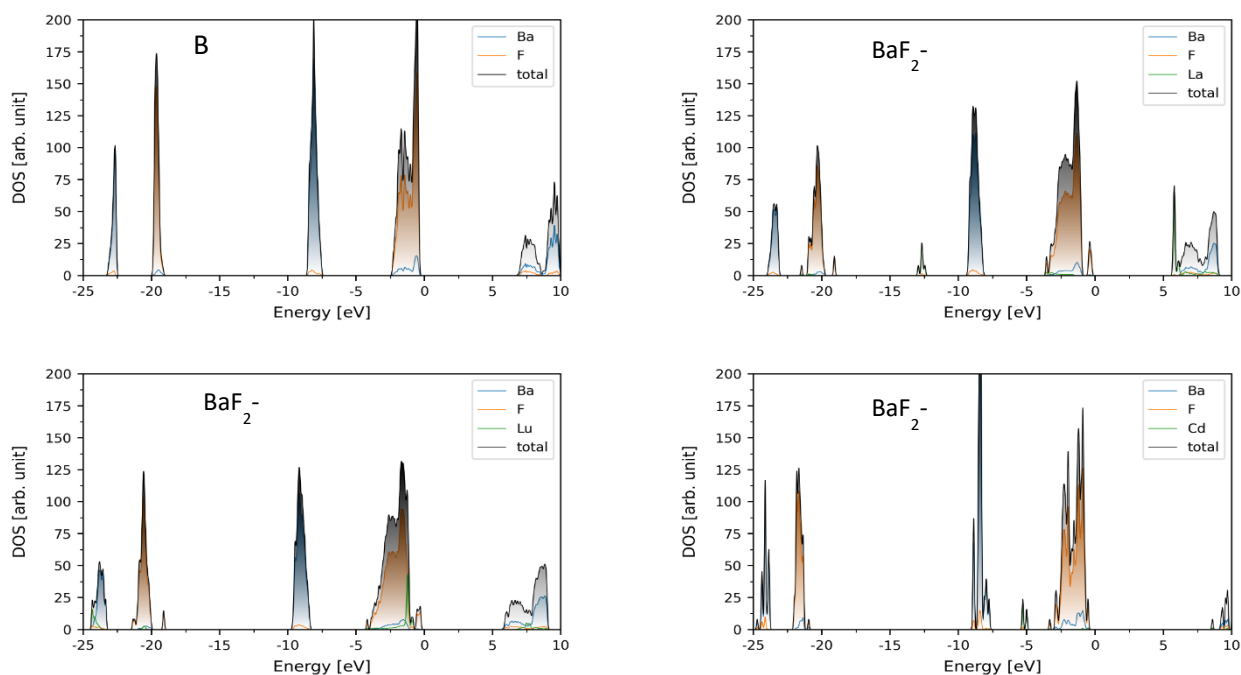


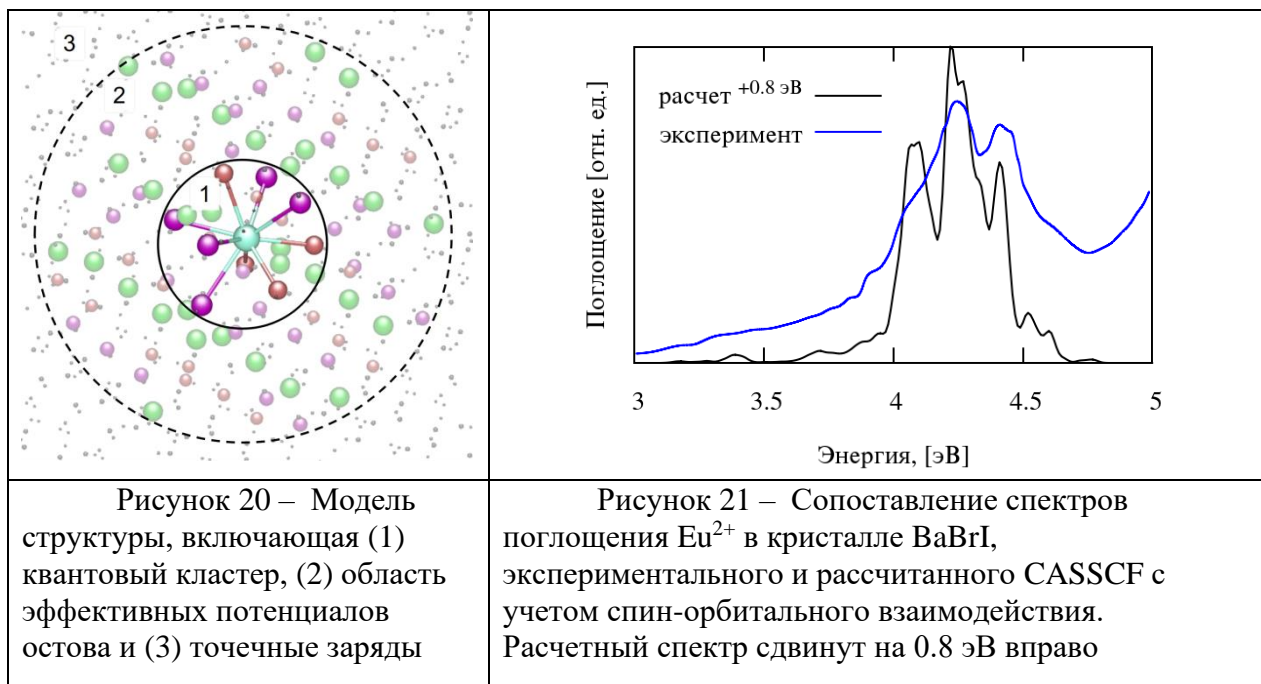
Рисунок 19 – DOS (density of states), рассчитанные для кристаллов фторида бария с разными примесями

2.3 Электронная структура примесного иона Eu^{2+} в матрицах дигалогидов щелочноземельных металлов.

Для расчета электронных переходов использовался метод многоконfigurационного самосогласованного поля с полным активным пространством (CASSCF) с учетом спин-орбитального взаимодействия.

Геометрия и постоянные решетки были оптимизированы в рамках периодической модели в пакете VASP. Расчеты спектров поглощения проводились в модели встроенного кластера в пакете ORCA. Структуры для расчетов спектров поглощения (рисунок 20) строились следующим образом. Квантовый кластер содержал 10 атомов: один Eu и 9 ближайших анионов. Заряд квантового кластера -7 (исходя из номинальных +2 для Eu и -1 для анионов) и мультиплетность 8 (конфигурация основного состояния $\text{Eu}^{2+} 6s^0 4f^7 5d^0$). Квантовый кластер был окружен сферой эффективных потенциалов остова (ЕСР) типа LANL1 для предотвращения оттока электронной плотности на внешнюю границу кластера. Толщина слоя ЕСР составляла около 5 Å, слой содержал около 100 потенциалов. Квантовый кластер и слой ЕСР были окружены полем точечных зарядов (РС). Линейный размер всей системы составлял не менее 50 Å, что соответствует около 8000 точечных зарядов в области РС. Электрический заряд всей системы был равен нулю, дипольный момент элементарной ячейки также был предварительно занулен. Для всех атомов использовался полноэлектронный базисный набор, контрактированный для релятивистского гамильтониана, ANO-RCC-DZP. Использовался гамильтониан Дугласа-Кролла-Гесса DKH2. Пред-

варительно был проведен расчет в рамках теории функционала плотности с функционалом B3LYP, по его результатам было сформировано пространство активных орбиталей для расчетов по методу CASSCF. В активное пространство были включены семь $4f$ и пять $5d$ орбиталей Eu^{2+} (рисунок 20). Учет динамической корреляции проводился в рамках NEVPT2. Рассчитывались энергии основного и первых 35 возбужденных состояний Eu^{2+} .



Сопоставление расчетного спектра с экспериментальным для Eu^{2+} в BaBrI (рисунок 21) показывает, что результат требует поправки по энергии в пределах 25 % от энергии перехода, однако относительное положение полос и их интенсивности воспроизводятся хорошо.

Были проведены расчеты для кристаллов BaBrI, BaClBr, SrBrI, SrClI. Результаты представлены на рисунках 22 и 23 и таблице 3.

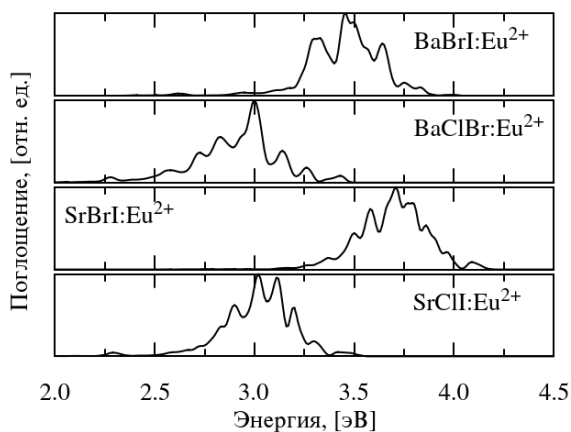


Рисунок 22 – Рассчитанные спектры поглощения иона Eu^{2+} в матрицах BaBrI, BaClBr, SrBrI, SrClI

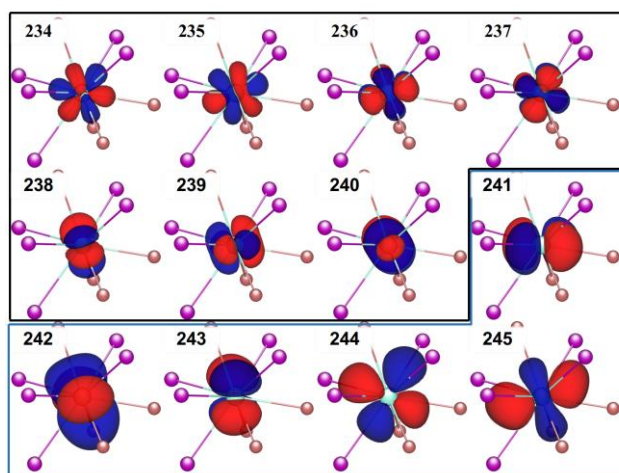


Рисунок 23 – Активные молекулярные орбитали (МО) $4f$ (234 - 240) и $5d$ (241 - 245) в расчете CASSCF для Eu^{2+} в BaBrI .

Таблица 3 – Структура состояний (решений CAS), вовлеченных в $4f$ - $5d$ переходы в Eu^{2+} в кристалле BaBrI

| Энергия перехода, эВ / соответствие эксперименту | Вклады молекулярных орбиталей в доминирующие в переходах корни CAS |
|--|--|
| 2.61 / 3.30 | MO235->MO244 (24%), MO234->MO245 (20%), MO240->MO243 (19%), MO234->MO242 (12%) |
| 2.96 / 3.70 | MO234->MO242 (44%), MO235->MO242 (16%) |
| 3.29 / 4.05 | MO240->MO241 (20%), MO235->MO245 (19%), MO234->MO244 (17%), MO239->MO242 (17%) |
| 3.34 / 4.05 | MO240->MO245 (46%), MO240->MO244 (19%), MO236->MO242 (11%) |
| 3.49 / 4.25 | MO236->MO243 (69%), MO236->MO241 (12%) |
| 3.58 / 4.30 | MO240->MO243 (48%), MO235->MO244 (14%), MO238->MO242 (13%), MO234->MO245 (12%) |
| 3.66 / 4.40 | MO236->MO243 (69%), MO236->MO241 (12%) |
| 3.74 / 4.52 | MO234->MO243 (65%), MO234->MO241 (10%) |
| 3.83 / 4.62 | MO238->MO245 (41%) |

3 ВЫСОКОЧИСТОЕ КВАРЦЕВОЕ СЫРЬЕ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Предполагаемый результат по заданию 2023 года.

Будет проведен анализ и обобщены геологические и геохимические данные по проявлениям кварцитов и кварца гидротермальных и пегматитовых жил в Восточном Саяне, а также проведены исследования условий образования Кулиндинских и Ундино-Посельских проявлений кварца гидротермального и пегматитового генезиса Монголо-Охотского складчатого пояса.

3.1 Высокочистое кварцевое сырье Восточного Саяна

Изучаемый район расположен в 200 км к западу от южной оконечности оз. Байкал в складчатом обрамлении Сибирской платформы (рисунок 24). Месторождение Бурал-Сардык находится в западной части Гарганской глыбы. Фундамент Гарганской глыбы сложен гнейсами, тоналитами и амфиболитами с возрастом метаморфизма 2,7 млрд лет (U-Pb метод).

Фундамент глыбы перекрыт хомогенно-осадочным чехлом. Нижняя часть чехла сложена мезопротерозойскими сланцево-карбонат-кварцитовыми отложениями иркутной свиты, в которой обнаружены чистые разности кварцитов. Продуктивная на высокочистые кварциты пачка находится в северном и северо-западном обрамлении ядра глыбы и составляет нижнюю часть кремнисто-карбонатного чехла. По данным Sr-хемотратиграфии по карбонатам возраст ее составляет 1,25 млрд лет [10]. Породы чехла перекрыты офиолитами или породами океанической коры верха мезопротерозоя в виде тектонического покрова, обрамляющего Гарганскую глыбу с запада и северо-запада. Складчатые деформации в кремнисто-карбонатных отложениях чехла Гарганской глыбы при обдукции на них офиолитов сопровождалась зеленосланцевым метаморфизмом. Отложения осадочного чехла прорваны гранитоидными интрузиями сумсунурского плагиигранитного комплекса (790 млн лет) [11].

В результате проведенных структурных исследований было установлено, что вектор реконструированных динамических напряжений в породах чехла был ориентирован в юго-восточном направлении и связан с обдукцией Дунгужурской островной дуги на окраину Гарганского микроконтинента. При этом степень дислоцированности пород определялась их вязкостью, что повлияло на механизм складкообразования. В результате горизонтального сжатия кремнисто-карбонатные породы изгибались в многопорядковые мезомасштабные складки волочения. Возникновение складок сопровождалось послынными маломощными срывами между породами разной компетентности. Срывы фиксируются зеркалами скольжения, рассланцеванием и мелкой асимметричной складчатостью. На от-

дельных участках подобные срывы достигают значительной мощности, а по кинематике соответствуют пологим надвигам. Более компетентные монокварцитовые толщи, по сравнению с карбонатными и карбонатно-кремнистыми, были подвержены динамометаморфическому преобразованию (перекристаллизации) и сминались в пологие малоамплитудные складки.

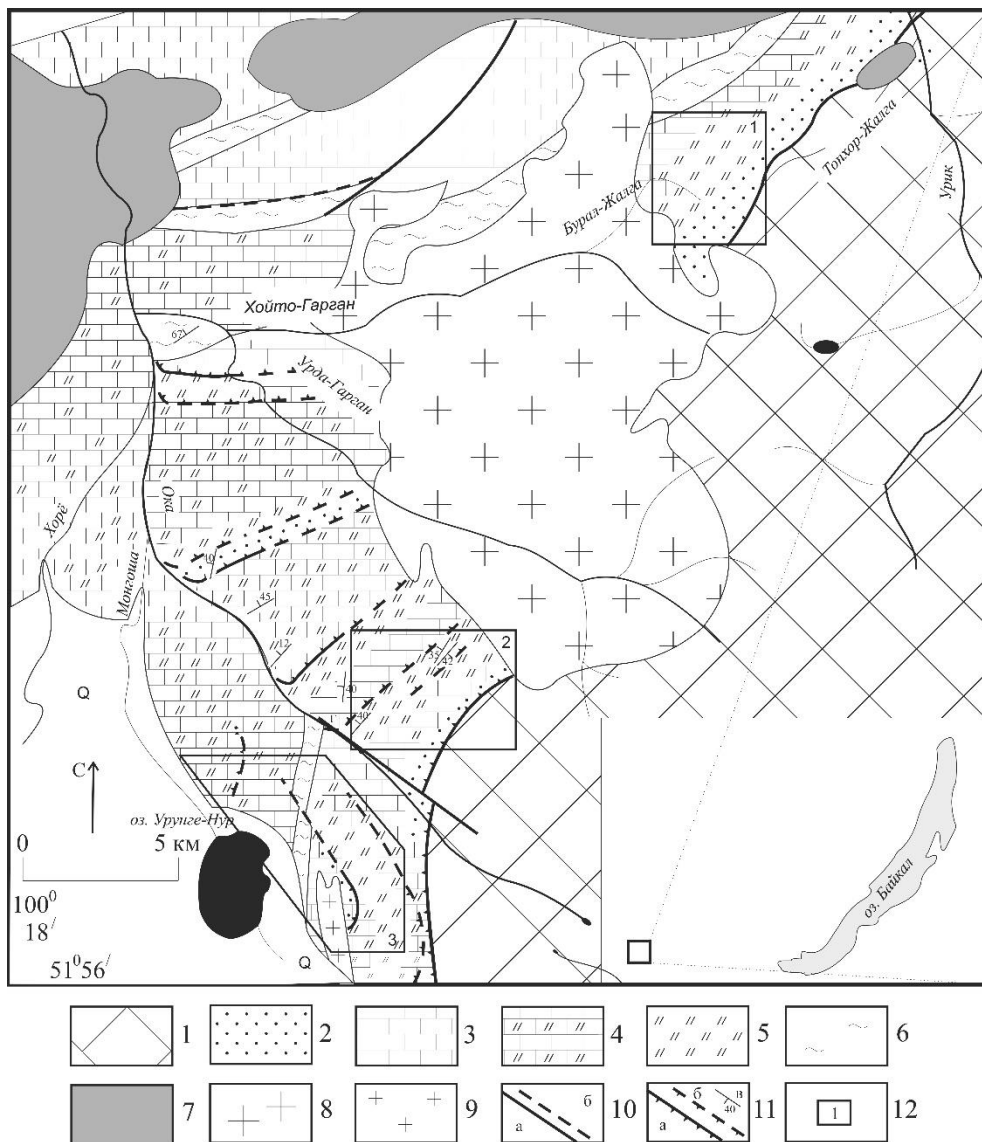


Рисунок 24 – Схематическая геологическая карта западной части Гарганской глыбы (по Кузьмичев, 2004 с добавлениями и исправлениями): 1 – фундамент Гарганской глыбы (неоархей); 2-6 – чехол Гарганской глыбы (мезопротерозой): 2 – терригенная пачка иркутской свиты (метапесчаники, гравелиты, кварциты, углистые сланцы); 3 – карбонатная пачка иркутской свиты (кальцитовые и анкерит-доломит-кальцитовые известняки); 4 – кремнисто-карбонатные породы иркутской свиты (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 – тектонические нарушения (а – достоверные, б – предполагаемые); 11 – надвиги и элементы залегания (а – достоверные, б – предполагаемые, в – элементы залегания пород); 12 – кварцитовые проявления и их номера: Ока-Урукский блок – 1; Урда-Гарганский блок – 2; Урунгенурский блок – 3

Морфологически тела высокочистых кварцитов представлены линзами и прослоями мощностью до первых десятков метров среди серых и темно-серых микрозернистых кварцитов. Значительная по площади распространенность пород иркутской свиты обусловлена пологими (20-60°) углами падения в СЗ направлении всей моноклинально залегающей толщи, а увеличение разреза может быть вызвано умножением мощности пачки вследствие транспорта пород по пологим надвигам в юго-восточном направлении. На основании этого можно сделать заключение о высоких перспективах иркутской свиты на возможность обнаружения новых объектов на высокочистое кварцевое сырье.

3.1.1 Характеристика высокочистых кварцитов и кварца гидротермальных жил западного обрамления Гарганской глыбы в Восточном Саяне

В пределах Ока-Урикского блока выделены четыре типа кварцитов, в Урда-Гарганском блоке — две разновидности кварцитов, в Уренгенурском — один тип исходных кварцитов (рисунок 25). Кроме того, на каждом блоке выделяются кварцевые жилы.

По фондовым материалам известно несколько проявлений крупных пегматитовых жил с кварцевыми ядрами в восточной части Гарганской глыбы. Наиболее известным является проявление Самсал с дымчатыми разновидностями кристаллосырья. На Урда-Гарганском участке обнаружены сильно выветренные маломощные (первые см) жилы кварца с полевыми шпатами или гранитные пегматиты. Для уточнения их генезиса необходимо провести геохимические и изотопные исследования минеральных фаз, слагающих жилы. Исследовать этот тип кварцевого сырья ни в восточной, ни в западной частях Гарганской глыбы не удалось по ряду технических причин.

Высокочистые кварциты Бурал-Сардыкского месторождения Ока-Урикского блока, названные ранее [12] «суперкварцитами», представляют собой мономинеральную кварцевую породу (более 99.9 % кварца) белого цвета с порфиробластовой структурой (рисунок 25). На фоне мелкозернистых (< 0.2 мм) и среднезернистых (0.2—2.0 мм) кварцевых агрегатов выделяются прозрачные бесцветные удлиненные и, как правило, ориентированные в одном направлении, зерна кварца размером до 4-6 мм. В суперкварците выделяются две генерации кварца. Первая генерация кварца представляет собой крупные (до 3 мм), удлиненные зерна, для которых характерна пластическая деформация (блочко-волнистое погасание) и хрупкая деформация (отдельные трещины и системы трещин). Зерна кварца второй генерации характеризуются неровными границами и наличием мелкодисперсного графита, который развивается по трещинам и по границам зерен.



Рисунок 25 – Образцы кварцевого материала: а-г – Ока-Урикский блок; а- суперкварциты, б-мелкозернистые кварциты, в-сливной кварцит, г-крупнозернистый кварц, д- кварциты первого типа Урда-Гарганского блока, е- кварциты второго типа Урда-Гарганского блока, ж - кварциты Уренгенурского блока

Кроме того, преимущественно по границам зерен кварца встречаются редкие иголки серицита. Первичные флюидные включения приурочены к зонам роста, вторичные — к залеченным трещинам. Кварц второй генерации (60—70 %) образован зернами, форма которых практически изометричная, границы прямолинейные и четкие. Деформации как хрупкие, так и пластические в нем не наблюдаются [13,14].

Мелкозернистые кварциты (рисунок 25, б) отличаются от суперкварцитов относительной однородностью агрегатов по форме и размерам; они сложены микро- и мелкозернистым кварцем (< 0.1мм) и представляют мономинеральную породу белого цвета с порфиробластовой структурой. Порфиробласты размером до 0.8—1.0 мм имеют удлиненный облик и располагаются относительно друг друга субпараллельно. В площади шлифа порфиробласты развиты неравномерно. Для них характерны извилистые (изъеденные) границы, волнистое погасание и наличие трещин. Основная тонкозернистая масса (~90 %) представлена зернами размером 0.12—0.30 мм, которые имеют четкие прямолинейные границы и прямое погасание. В мелкозернистом кварците выделяются две генерации кварца. Первая генерация кварца представлена порфиробластами, для которых характерны ксеноформные формы с извилистыми границами и деформации как хрупкие, так и пластические (трещины, волнистое погасание соответственно). Вторая генерация представлена вмещающим тонкозернистым кварцем (новообразованный кварц), форма зерен которого практически изометричная, границы прямолинейные и четкие. Деформации как хрупкие, так и пластические отсутствуют.

В обеих разновидностях кварца выявлены единичные включения диккита, алунита, пирита, серицита, а также тонкие прожилки и точки углеродистого вещества в межзерно-

вом пространстве. Флюидные включения (ФВ) в кварцевых агрегатах суперкварцитов и мелкозернистых кварцитов Ока-Урикского блока достигают 18 мкм и распространяются преимущественно по пересекающимся трещинам, в межзерновом пространстве и реже внутри зерен. Встречаются уплощенные ФВ изометричной, округлой и сложной формы. Расчетная концентрация солей в составе флюида соответствует: 5.5—5.7 мас. % экв. NaCl — для суперкварцита и 9.1—9.4 мас. % экв. NaCl — для мелкозернистого кварцита [15].

Сливной кварцит (рисунок 25, в) отличается от других видов кварцита характерным на фоне белого сахаровидного кварцита обликом, размерами зерен и их соотношением. Текстура массивная. Микроструктура пород гранобластовая, представлена агрегатами от мелко- до крупнобластовой размерности. В этих породах мелкозернистые реликты (около 25 % твердых веществ) заполняют пространство между крупными и преимущественно гигантскими (> 5 мм) кварцевыми агрегатами, составляющими 75 % твердых веществ; наблюдаются единичные чешуйки серицита. Флюидные включения имеют сложную трубчатую и удлиненно-овальную форму, соотношение двухфазных (газ—жидкость) и однофазных (жидкость) составляет 60:40. Размер ФВ достигает 40 мкм, располагаются они внутри зерен кварца и реже в межзерновых пространствах. Зерна сливного кварцита имеют более высокую флюидонасыщенность, чем зерна суперкварцита. Расчетная концентрация солей в составе жидкости соответствует 8—10 мас. % экв. NaCl.

Крупнозернистый кварц (рисунок 25, г) северо-восточного участка сложен в основном (99.5 %) разноразмерными агрегатами кварца. Размер зерен колеблется в широких пределах от менее 0.1 до 1.5 мм. Границы зерен округлые. Минеральные включения представлены единичными иглами серицита.

Урда-Гарганский первый тип кварцитов (рисунок 25, д) характеризуется массивной микротекстурой. На микроуровне в кварцитах этого типа наблюдаются линейные структуры. Порода имеет гетеро-гранобластовую микроструктуру, от мелкобластовых до крупнобластовых структур, иногда порфиробластовых. Порода состоит из агрегатов кварца на 99.5—99.9 %. В образцах могут присутствовать неравномерно распределенные волокна, чешуйки и иглы серицита размером менее 0.1 мм. Серицит также может заполнять поперечные трещины в породе. Флюидные включения образуют широкие цепочки и ленты, протянувшиеся через несколько зерен. Эти ленты флюидных включений часто пересекаются, реже идут параллельно. Ширина цепочек составляет 5—20 мкм. Ширина полос достигает 150 мкм. Внутри зерен кварца, в их центральной части, флюидные включения представлены в небольшом количестве, в основном они располагаются по краям зерен и в межзерновом пространстве. В этом типе кварцитов преобладают включения водно-солевого состава. Наиболее распространены двухфазные (жидкие и газовые) включения

(размером 20—43 мкм), реже встречаются однофазные включения. Температура плавления льда двухфазных включений определяется в пределах от -9.2 до -7.9 °С, общая температура гомогенизации: для одних включений составляет 170—175 °С, для других — 350—390 °С.

Второй тип Урда-Гараганских кварцитов (рисунок 25, е) характеризуется слоистой, слоисто-перистой и пятнистой текстурой. Слоистая текстура кварцита представляет собой чередование агрегатов кварцита в виде полос и линз различных размеров. Этот тип кварцитов содержит тонкие прослои углистого вещества, легко различимые на микроуровне между параллельными поляризаторами. Основные минеральные включения представлены серицитовыми чешуйками и углистым веществом, вероятно, в виде тонкодисперсного графита.

Кварцевые жилы Урда-Гарганского участка характеризуются крупнозернистой, иногда гранобластовой, структурой и массивной текстурой. Может выделяться до двух генераций кварца. Кварц первой генерации с волнистым погасанием, иногда разбит системой трещин. Кварц второй генерации как правило мелкозернистый с ровным погасанием. Из минеральных включений наблюдается углеродистое вещество и, редко карбонаты (кальцит).

Кварциты Уренгенурского блока (рисунок. 25, ж) представляют собой слабоизмененные практически мономинеральные кварцевые породы массивной текстуры с различной степенью проявления слоистости и полосчатости. На отдельных участках микроструктура породы порфиробластовая. В качестве второстепенных минералов в породах встречается мусковит и карбонаты. Количественный анализ минеральных фаз на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMN и микрозонде Superprobe JXA-8200 показал присутствие трех видов карбонатного материала: доломита, кальцита и сидерита. Кроме того, подтвердилось присутствие в породе мусковита. В качестве акцессорных минералов обнаружен апатит, рутил, ксенотим. Визуально-микроскопические исследования образцов как в проходящем, так и в отраженном свете не выявили ФВ в кварце.

3.1.2 Геохимическая характеристика кварцитов и гидротермальных жил западного обрамления Гарганской глыбы в Восточном Саяне

Изучение геохимии кварцитов Восточно-Саянской кварцитоносной провинции привело к выводу об изначальной чистоте этого семейства существенно кремнистых пород. Наиболее чистыми являются суперкварциты и их аналоги, сливные и, частично, мелкозернистые. Темно-серые и черные, как мелкозернистые, так и сливные разновидности характеризуются повышенными содержаниями элементов примесей. Основными примесями (80 % всех примесей для всех типов пород, за исключением жильных) являются

алюминий и калий, которые связаны лучшей корреляцией, что объясняется примесью мелкочешуйчатого мусковита – серицита. Чёткой и систематической зависимости между соотношениями кальция, магния, марганца и железа по разным участкам не отмечается. Суммы средних содержаний петрогенных элементов в суперкварцитах не превышает 100 ppm (таблица 4), а порфиробластовых не более 550 ppm.

Серые мелкозернистые кварциты почти не отличаются от суперкварцитов и их аналогов и характеризуются лишь чуть повышенным содержанием суммы петрогенных элементов в них. Самые чистые серые кварциты имеют сумму элементов 110-135 ppm при максимальном значении около 2000 ppm в зонах метасоматических изменений вдоль контактов с интрузивными телами.

Среди тёмно-серых и чёрных кварцитов отмечается наибольший разброс значений элементов-примесей. Выделяются отдельные пробы, которые характеризуются достаточно низкими содержаниями примесей – около 140 ppm, а также достаточно высокими – до 7450 ppm. Максимальные значения алюминия в тёмно-серых и чёрных кварцитах достигают 1768 ppm.

Кварциты всех типов в зонах контактов с интрузивными телами характеризуются повышенными содержаниями элементов примесей и несколько пониженными изотопными метками кислорода, что говорит о контаминации вещества при наложенных метасоматических процессах.

При проведении исследований пород Гарганской глыбы обнаружены несколько кварцевых жил мощностью до первых метров. Выделяются молочно-белые и сливные, гранулированные разновидности. Предварительные геолого-геохимические исследования кварцевых жил Ока-Урикского и Урда-Гарганского участков показали высокое качество материала и его генетическую связь с кварцем карбонатно-кремнистой пачки (кварцитами) иркутской свиты (таблица 4).

В северном обрамлении Гарганской глыбы (Холбинский участок) обнаружены кварцевые жилы и кварциты, находящиеся в зоне интенсивного влияния гранитоидов сумсунурского комплекса. Изотопные данные указывают на то, что вещество кварцевых жил этого участка, вероятнее всего имеет эндогенное происхождение и связаны с гранитоидами урикского или сумсунурского плутонов. Кварциты на контакте с интрузивными телами могут метасоматически изменяться с повышением элементов-примесей и снижением изотопных меток кислорода.

Таблица 4 – Массовые доли примесей и содержание d18O в исходных образцах кварца и высокочистых разновидностей кварцитов западного и северного обрамления Гарганской глыбы в Восточном Саяне, (ppm)

| Тип кварца/блок/кол-во проб | Fe | Al | Ti | Ca | Mg | Cu | Mn | Na | K | Li | Σ | d18O ‰ V-SMO W |
|--|------|-------|------|-----|------|------|------|------|------|------|-------|-------------------------|
| Суперкварцит / Ока-Урикский / 59 проб | 6 | 27 | 1,7 | 0,8 | 1,0 | 0,17 | 0,02 | 3,5 | 6,3 | 0,13 | 46,6 | 29,8 |
| Мелкозернистый / Ока-Урикский / 11 проб | 7,1 | 65,9 | 2,4 | 4,6 | 4,4 | 0,16 | 0,09 | 5,9 | 23,9 | 0,14 | 115 | 26,3-29,2 |
| Сливной / Ока-Урикский / 12 проб | 4,9 | 10,4 | 0,3 | 7,3 | 0,9 | 0,2 | 0,1 | 19,3 | 6,2 | 0,3 | 50 | 28,7-30,4 |
| Крупнозернистый (жильный) / Ока-Урикский / 3 пробы | 3,6 | 14,6 | 0,6 | 9,4 | 1,7 | 0,1 | 0,1 | 18,6 | 6,7 | 0,1 | 55,7 | 27,9-28,7 |
| Белые и светло-серые / Урда-Гарганский / 8 проб | 4,1 | 55,3 | 1,6 | 8,1 | 4,0 | 0,15 | 0,38 | 8,95 | 20,4 | 0,23 | 103 | |
| Жильный / Урда-Гарганский / 4 пробы | 14,7 | 23,14 | 0,8 | 6,9 | 2,6 | 0,5 | 2,1 | 39,5 | 18,9 | 0,2 | 109 | 23,1-24,1 |
| Мелкозернистый / Холбинский / 19 проб | 289 | 467 | 23,1 | 11 | 50,5 | 1,3 | 1,8 | 30,1 | 233 | 0,4 | 1108 | 20,2-23,5 |
| Мелкозернистый, чистый / Холбинский / 5 проб | 22,6 | 65,3 | 3,2 | 3,1 | 7,8 | 0,5 | 0,1 | 4,3 | 31,9 | 0,1 | 140 | |
| Жильный / Холбинский | 10,7 | 37,8 | 0,8 | 8,9 | 13,9 | 0,81 | 1,19 | 39,1 | 30,2 | 0,48 | 143,8 | 13,8 |
| Жильный / Холбинский | 16,9 | 39,4 | 1,1 | 2,6 | 4,05 | 1,41 | 0,72 | 42,7 | 27,7 | 0,44 | 137,0 | 13,8 |
| Жильный / Холбинский | 98,2 | 225 | 0,7 | 5,0 | 151 | 0,23 | 1,51 | 197 | 28 | 0,48 | 707,7 | 13,4 |

Примечания: анализы выполнены в ИГХ СО РАН методом ИСП МС, аналитики Пономарева В.Ю., Сокольников Ю.В., изотопный исследования проведены в ГИН СО РАН на газовом масс-спектрометре FINNIGAN MAT 253, аналитик Посохов В.Ф.

3.1.3 Реконструкция осадконакопления и преобразования пород чехла Гарганской глыбы

Для объяснения генезиса продуктивных тел высокочистых кварцитов Восточного Саяна, открытых в конце XX века, предлагалось не только несколько способов воздействия очищающих факторов на кремнистые породы, но и разные механизмы и условия накопления самих осадочных толщ.

Осадочная толща кремнистых пород чехла Гарганской глыбы, вероятно, накапливалась около 1,25 млрд лет назад в условиях пассивной континентальной окраины, в пере-

ходной зоне от протяжённого шельфа к континентальному склону в результате процесса апвеллинга глубоководных вод и хемогенного осаждения кремнезёма, на что указывают низкие содержания практически всех элементов-примесей и высокие изотопные метки кислорода ($d^{18}\text{O} > 29,2 \text{ ‰}$). Одним из косвенных доказательств существования зоны апвеллинга является значительная примесь биогенного углеродистого вещества в осадочных породах иркутской свиты выносимая впоследствии при перекристаллизации. Весьма слабая примесь терригенной составляющей в исходных породах подтверждается низкими содержаниями минеральных примесей, за исключением карбонатов, также имеющих хемогенный генезис, как в исходных силицитах, так и в продуктивных телах высокочистых кварцитов.

Немного позднее (около 0,9 млрд лет назад) к северо-западу (в современных координатах) сформировалась Дунжугурская островная дуга и начала движение в сторону окраины континента [11]. В результате коллизии породы офиолитов были надвинуты на кремнисто-карбонатные отложения иркутской свиты, возможно с их перемещением на континент. Однонаправленный стресс в подошве надвигающейся пластины вызывает разделение метаморфогенно-осадочных пород на отдельные тектонические пластины и надвигание их одна на другую, а внутри пластин смятие пород в складки. В верхней части разреза кремнисто-карбонатной толщи, при максимальном однонаправленном дискретно-динамическом воздействии происходила перекристаллизация исходного темно-серого и серого кварцита с увеличением размеров зерен кварца и формированием специфической текстуры суперкварцитов, а также формирование части кварцевых жил.

3.2 Кварцевые тела кулиндинского участка Монголо-Охотского складчатого пояса

Изучаемые кварцевые и пегматитовые жилы выделяются в правом и левом борту пади Малая Кулинда и в правом борту пади Большая Кулинда Оловянинского района Забайкальского края. Участок расположен в пределах Аргунского террейна в непосредственной близости от тектонического контакта с Агинским террейном Монголо-Охотского складчатого пояса [16]. Нижнеюрская отангаинская толща, вмещающая жилы Кулиндинского участка представлена рассланцованными переслаивающимися алевролитами, аргиллитами и песчаниками с редкими маломощными прослоями и линзами конгломератов в нижней части разреза. Породы отангаинской свиты прорываются дайками среднего состава талманского комплекса, а затем штоками гранитоидов и жилами пегматитов кислого и умеренно-кислого состава кукульбейского комплекса верхнеюрского возраста.

Кварц Кулиндинского участка характеризуется изменчивым от жилы к жиле минеральным составом и невысокими их содержаниями. Чаще всего встречаются слюды (мусковит и Fe-мусковит, гидрослюды, биотит), гидроокислы железа. Отмечаются калиевые полевые шпаты и кислые плагиоклазы. В отдельных жилах встречаются каолинит и галлуазит, титанит и лейкоксен, апатит, циркон и монацит, рудный минерал. Иногда наблюдаются не переработанные ксенолиты вмещающих пород.

Кварц жил белый, сероватый, серый и, иногда, до темно-серого цвета. Как правило прозрачный, но встречаются полупрозрачные и мутноватые, а также сливные и молочно-белые разновидности. Размер зерен варьирует от мелкозернистого до крупно- и, редко, гигантозернистого.

Все изученные кварцы подвержены пластической деформации, жилы от крупнозернистого до гигантозернистого кварца катаклазированы иногда до грануляции, часто с обильными микротрещинками, к которым приурочены микровключения минерального вещества, в основном рудных частиц. Форма зёрен неправильная, края зубчатые и извилистые, зёрна часто «вдаются друг в друга», угасание обычно волнистое и облачно-мозаичное. Структура пород гетерогранобластовая зубчатая, неравномернозернистая гипидиоморфнозернистая, гранобластовая, иногда брекчиевая, пойкилобластовая и псевдопорфиробластовая.

Неоднородный минеральный состав жил повлиял и на результаты геохимических данных (таблица 5). Содержание главных элементов для жил сильно разнится, но наблюдаются и некоторые закономерности. Содержания алюминия, калия, натрия и кальция находятся в зависимости в первую очередь от содержания силикатных минералов. А вот литий, который отмечается в сильно повышенных содержаниях (от 2,8 до 180 ppm), вероятно связан со структурным положением. Очень высокие содержания лития в пробе 1562 (105 ppm) наряду с высокими содержаниями алюминия и повышенным содержанием германия может говорить о вхождении этого элемента в структуру кварца. При этом часть алюминия этой пробы может относиться к экзогенным минералам типа каолинита или галлуазита. Проба 1576 (Li - 180 ppm) имеет довольно высокие метки всех главных минералов, а также титана при низких содержаниях германия, что связано с попаданием в пробу ксенолита вмещающих пород. Проба 1568 характеризуется повышенными содержаниями всех породообразующих элементов, что также объясняется попаданием в пробу ксенолита вмещающих пород. Эта же проба показывает самые высокие содержания стронция, рубидия, бария и всех РЗЭ (рисунок 26). Довольно низкие содержания титана во всех пробах кроме проб с ксенолитами сланцев может говорить о невысоких температурах эпигенетических преобразований кварцсодержащих жил.

Отличающееся на несколько порядков, но при этом субпараллельное распределение нормированных на хондрит редкоземельных элементов (рисунок 26) в кварце Кулиндинского участка наряду с близкими изотопными метками тяжелого кислорода (таблица 5) позволяет сделать заключение об общем источнике вещества для них. Большая часть жил испытали грануляцию в результате чего соотношение легких РЗЭ к тяжелым несколько изменилось в сторону увеличения.

Таблица 5 – Содержания элементов примесей в кварце Кулиндинского участка, ppm

| | Fe | Al | Ti | Ca | Mg | Cu | Mn | Na | K | Li | Σ | d ¹⁸ O ‰ v- SMOW |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|--------------------------------------|
| 1562 | 13,4 | 501 | 2,7 | 5,7 | 1,0 | 0,17 | 13,1 | 17,5 | 7,0 | 105 | 652 | 12,1 |
| 1563 | 52,4 | 808 | 2,7 | 33,6 | 3,3 | 0,10 | 9,2 | 129 | 217 | 27,8 | 1230 | |
| 1564 | 241 | 324 | 10,3 | 103 | 143 | 0,22 | 7,4 | 14,3 | 22,4 | 4,1 | 629 | 13,4 |
| 1565 | 58,5 | 387 | 9,7 | 26,6 | 11,0 | 0,13 | 1,5 | 131 | 17,0 | 3,0 | 587 | |
| 1566 | 52,4 | 1412 | 11,6 | 39,3 | 19,1 | 0,13 | 1,5 | 400 | 675 | 5,8 | 2565 | 12,0 |
| 1567 | 21,4 | 99,6 | 2,8 | 17,5 | 2,5 | 0,12 | 2,3 | 24,9 | 137 | 2,8 | 290 | |
| 1568 | 1986 | 7912 | 283 | 153 | 381 | 5,47 | 19,6 | 380 | 5975 | 149 | 15257 | -9,7 |
| 1569 | 36,4 | 77,7 | 7,3 | 7,9 | 2,5 | 0,21 | 1,0 | 6,2 | 24,7 | 6,5 | 134 | |
| 1570 | 6,7 | 75,7 | 7,5 | 35,7 | 2,2 | 0,06 | 0,4 | 3,6 | 10,4 | 4,0 | 140 | 13,4 |
| 1571 | 20,1 | 74,9 | 7,4 | 68,0 | 23,0 | 0,09 | 0,9 | 5,6 | 7,5 | 5,3 | 193 | |
| 1572 | 24,3 | 92,5 | 9,7 | 65,3 | 5,2 | 0,10 | 2,2 | 7,8 | 9,4 | 6,6 | 199 | |
| 1573 | 15,5 | 98,9 | 11,1 | 171 | 15,4 | 0,19 | 5,8 | 7,2 | 4,3 | 7,5 | 322 | 14,4 |
| 1574 | 9,8 | 147 | 8,5 | 17,8 | 10,9 | 0,06 | 0,6 | 6,7 | 10,1 | 20,2 | 222 | |
| 1575 | 183 | 462 | 3,2 | 10,7 | 1,5 | 0,34 | 1,0 | 41,0 | 13,1 | 54,4 | 588 | 12,3 |
| 1576 | 128 | 3650 | 69,3 | 94,5 | 49,9 | 0,48 | 2,4 | 87,3 | 193 | 180 | 4327 | |
| 1577 | 5,5 | 86,5 | 8,3 | 14,1 | 4,1 | 0,31 | 0,5 | 4,2 | 5,4 | 6,9 | 130 | |

Примечания: анализы выполнены в ИГХ СО РАН методом ИСП МС, аналитик Пономарева В.Ю., изотопный исследования проведены в ГИН СО РАН на газовом масс-спектрометре FINNIGAN MAT 253, аналитик Посохов В.Ф.

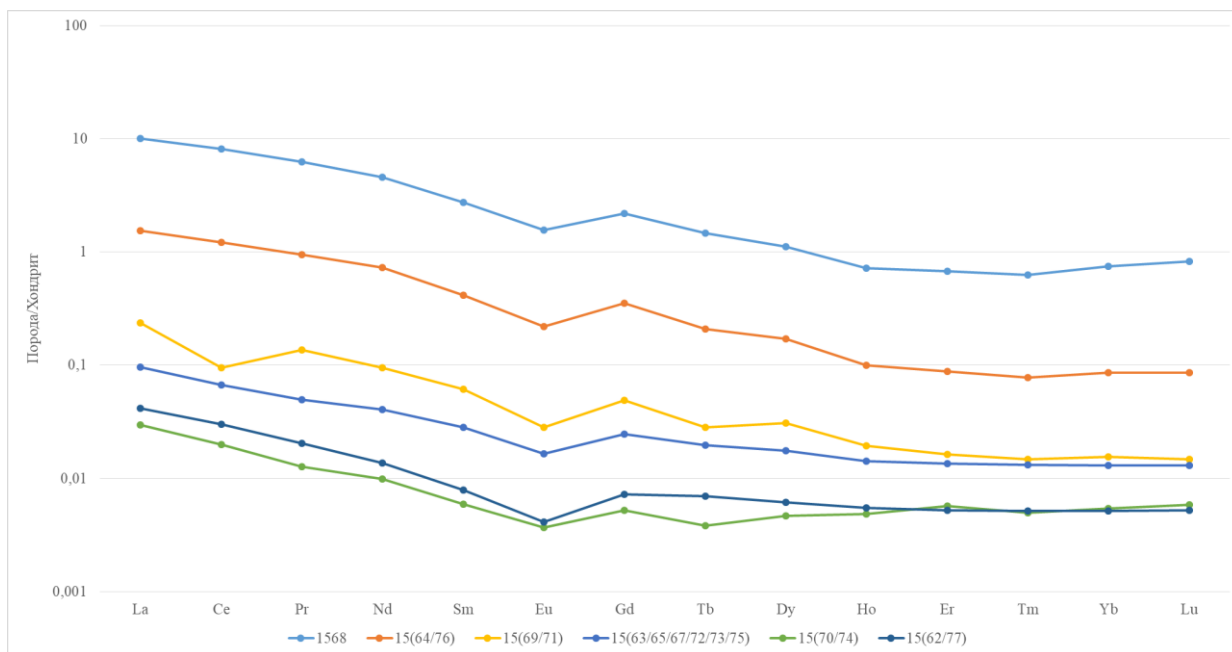


Рисунок 26 – Диаграмма распределения РЗЭ в кварцах Кулиндинского участка. Нормировано по [17]. Пробы усреднены по близким содержаниям РЗЭ

На тройной дискриминационной диаграмме пегматитового и магматогенного кварца [18] с дополнениями по [19] (рисунок 27) кварцы Кулиндинского участка группируются в поле кварца из пегматитов. Пробы 1566, 1568 и 1576 содержат ксенолиты вмещающих пород и вследствие этого сдвинуты в область кварца из гранитов. Пробы 1564 и 1565 также имеют повышенные содержания КПШ и мусковита и, соответственно, имеют смещенное положение на дискриминационной диаграмме.

С помощью криотермокамеры Linkam THMSG-600, оборудованной управляющим программным обеспечением LinkSys 32-DV измерены микрокриотермометрические параметры фазовых переходов в кварце Кулиндинского участка. Несмотря на высокую флюидонасыщенность кварца большая часть включений углеводородные. Углеводородные включения сосредоточены преимущественно по трещинам. Иногда внутри зерен наблюдаются мелкие (до 2 мкм) тёмные углеводородные включения, делающие образец непрозрачным. Во всех образцах по границам зёрен наблюдаются тёмные плёнки углеводородов. Пригодные для микротермометрических измерений углекислотно-водные и водные трех- и двухфазные включения крупнее 5 мкм встречаются крайне редко.

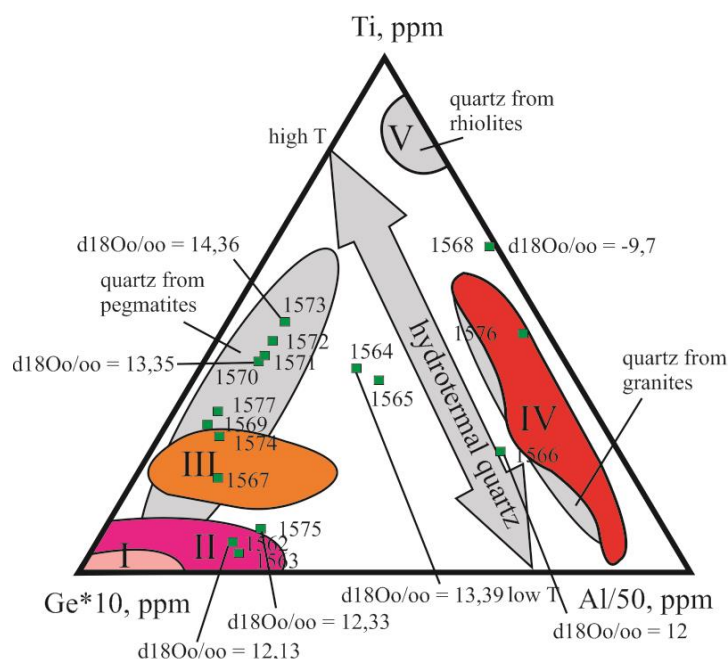


Рисунок 27 – Тройная дискриминационная диаграмма пегматитового и магматогенного кварца (по Schron et al., 1988, поля I-V). Поля I, II и III соответствуют кварцам из пегматитов, поле IV соответствует кварцу из гранитов, поле V соответствует кварцу из риолитов. Диаграмма дополнена данными (по [19], поля, закрашенные серым цветом с подписями). Поле V полностью совпадает у обоих авторов

В образце 1562 обнаружены крупные включения, по которым удалось провести измерения. Включения представлены в основном трёхфазными углекислотно-водными с редкими однофазными газовыми, размер включений до 25 мкм. Они сосредоточены в виде полос из мелких включений или скоплениях из более крупных, округлой или правильной формы обратного кристалла, единичных включений не встречается, реже встречаются тёмные углеводородные включения вблизи трещин и трещины с плёнками углеводородов.

Исследованы трёхфазные углекислотно-водные включения (рисунок 28) и измерены следующие фазовые переходы: температура кристаллизации жидкого CO₂, температура плавления CO₂ и, аналитически важные, температуры плавления газогидрата (получена методом циклического нагрева-охлаждения), температура гомогенизации углеродной подсистемы в газ, и температура объёмной гомогенизации в жидкость. Проведено 4 измерения, для 12 включений размером от 7 до 17 мкм. Расчёт изохор и компонентного состава проводился в программе H₂O-NaCl-CO₂_Steele-MacInnis в режиме 1 [20], когда температура плавления газогидрата меньше температуры гомогенизации углеродной подсистемы. Включения имели температуру плавления газогидрата от 8 до 9,9 °С, температуру гомогенизации углеродной подсистемы от 24 до 24,5 °С и температуру объёмной гомогенизации от 294 до 303 °С. Рассчитанное давление при температуре гомогенизации составляет от 491 до 542 бар, изохоры имеют значения от 8,8 до 9,6 бар/°С (таблица 6). Расчётный компонентный состав указан в таблице 7. Выше температуры 305

°С большинство включений декрипитировали. Одно включение вдоль трещины имело температуру объёмной гомогенизации в газовую фазу 340 °С. Если считать его псевдотрещинным и использовать изохоры включений, гомогенизированных в жидкую фазу, то минимальное оценочное давление захвата включений при этой температуре находится вблизи 1 кбар.

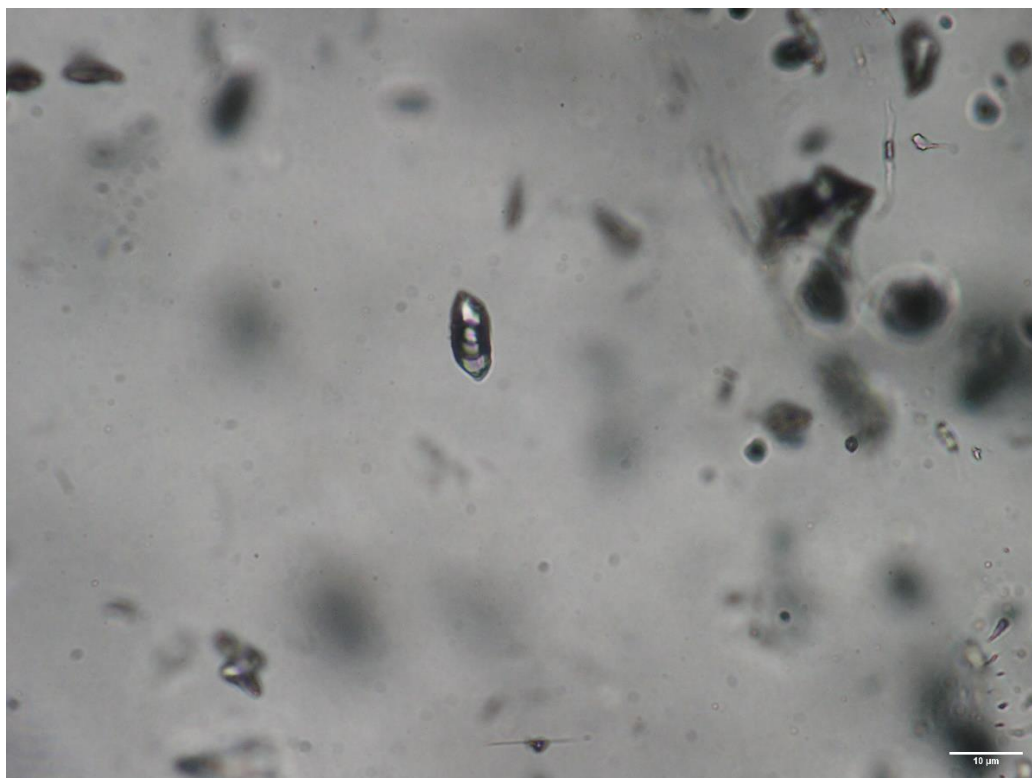


Рисунок 28 – Трёхфазное углекислотно-водное включение

Таблица 6 – Параметры флюидных включений

| № изм. | Кол-во вкл. | Т _{пл. газогидрата} (°С) | Т _{гом. CO₂} | Объёмная доля CO ₂ (%) расч. | Т _{гом.} | Р при Т _{гом.} (бар) | Изохора (бар/°С) | Р при 350 °С (бар) | Р при 500 °С (бар) |
|--------|-------------|-----------------------------------|----------------------------------|---|-------------------|-------------------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 4 | 8 | 24 | 31 | 295 | 491 | 9,6 | 1032 | 2468 |
| 2 | 4 | 9,9 | 24 | 33 | 294 | 531 | 9,1 | 1052 | 2414 |
| 3 | 2 | 8,8 | 24,5 | 34 | 303 | 535 | 8,8 | 963 | 2288 |
| 4 | 2 | 9,5 | 24,5 | 34 | 299 | 542 | 8,9 | 1008 | 2343 |

Таблица 7 – Компонентный состав включений

| № изм. | Мольная доля NaCl | Мольная доля CO ₂ | Мольная доля H ₂ O | Массовый процент NaCl | Мольный % CO ₂ | Молярный объём пузырька см ³ /моль | Плотность пузырька (г/см ³) |
|--------|-------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------|---------------------------|---|---|
| 1 | 0,012 | 0,06 | 0,93 | 4,0 | 6,2 | 25,6 | 0,78 |
| 2 | 0,001 | 0,07 | 0,93 | 0,2 | 6,8 | 26,1 | 0,76 |
| 3 | 0,007 | 0,07 | 0,92 | 2,4 | 6,9 | 26,4 | 0,76 |
| 4 | 0,003 | 0,07 | 0,93 | 1,0 | 7,0 | 26,4 | 0,76 |

4 ОПТИЧЕСКОЕ КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО И МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Предполагаемый результат по заданию 2023 года.

Будут проведено изучение влияние внешних условий на полиморфный переход кварц-кristобалит в кварцитах Восточного Саяна и моделирование структуры мультикристаллического кремния.

4.1 Кварцевые концентраты

4.1.1 Гранулометрия

Проведен гранулометрический анализ кварцитов. Для анализа выбраны 3 разновидности (суперкварциты, мелкозернистые и сливные). Для проведения анализа были получены изображения петрографических шлифов в поляризационном микроскопе с объективом с четырёхкратным увеличением (минимальное увеличение для съёмки максимального количества зёрен на одной фотографии). Для каждого типа кварцита было сфотографировано два участка с наиболее характерными признаками зёрен. Для каждого участка делалось три фотографии под разными углами поворота ($> 20^\circ$), чтобы получить разную интерференционную окраску для каждого зерна. Границы зёрен выделялись вручную с помощью графического редактора paint.net. Гранулометрический анализ изображения границ зёрен (распознавание зёрен) осуществлён в программе ImageJ (рисунок 29). Построение гисто-

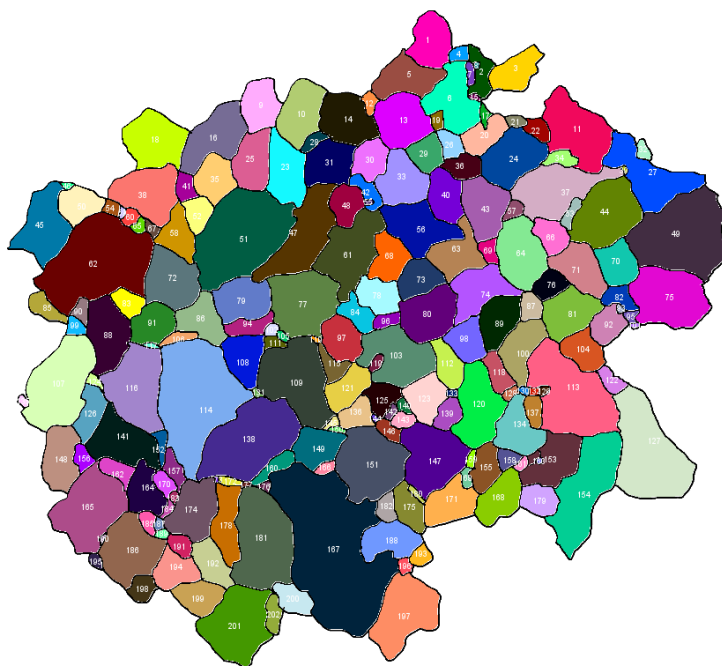


Рисунок 29 – Пример распознавания зёрен сливного кварцита в программе ImageJ. Каждое зерно окрашено в случайный цвет

грамм и статистический анализ осуществлены в программе Origin. Гистограмма периметра построена для 100 интервалов, гистограмма максимальной длины зёрен (диаметр Ферета) и площади - для 150 интервалов, гистограмма соотношения сторон - для 45 интервалов.

На рисунке 30 приведены изображения шлифов мелкозернистого, сливного и суперкварцитов.

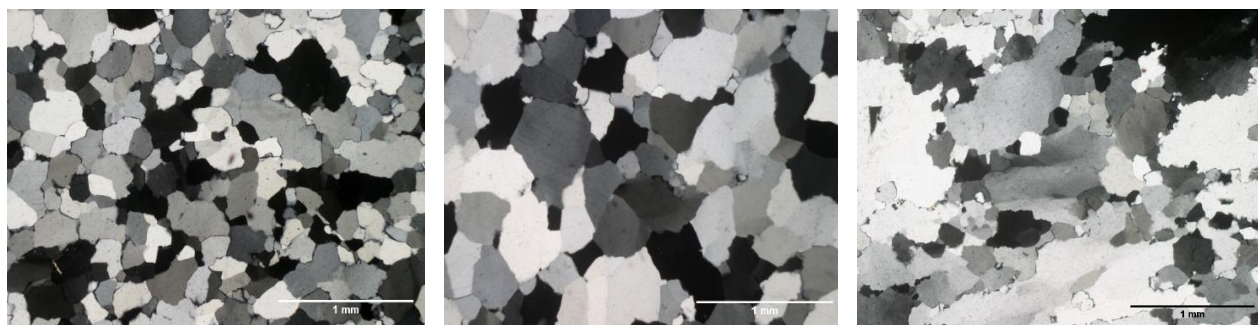


Рисунок 30 – Изображения шлифов мелкозернистого (а), сливного (б) и суперкварцитов (в)

В таблицах 8-10 приведены статистические значения параметров зерен.

Таблица 8 – Статистические значения параметров зёрен мелкозернистого кварцита. Проанализировано 959 зёрен. Номер шлифа БК 3/2 – 2

| | Сред. | Станд. отк. | Мин. | Медиан. | Макс. |
|-----------------------------|---------|-------------|----------|---------|-------|
| Размер (диаметр Ферета, мм) | 0,16012 | 0,11175 | 0,002 | 0,134 | 0,714 |
| Периметр (мм) | 0,45317 | 0,33376 | 0,004 | 0,371 | 1,95 |
| Площадь (мм ²) | 0,01474 | 0,01999 | 0,000002 | 0,007 | 0,146 |

Таблица 9 – Статистические значения параметров зёрен сливного кварцита. Проанализировано 431 зерно. Номера шлифов SW42, SW 44

| | Сред. | Станд. отк. | Мин. | Медиан. | Макс. |
|-----------------------------|---------|-------------|----------|---------|-------|
| Размер (диаметр Ферета, мм) | 0,25416 | 0,16903 | 0,002 | 0,216 | 0,966 |
| Периметр (мм) | 0,72391 | 0,49915 | 0,004 | 0,627 | 3,095 |
| Площадь (мм ²) | 0,03698 | 0,04612 | 0,000002 | 0,018 | 0,334 |

Таблица 10 – Статистические значения параметров зёрен суперкварцита. Проанализировано 760 зёрен. Номер шлифа SQ 668

| | Сред. | Станд. отк. | Мин. | Медиан. | Макс. |
|-----------------------------|---------|-------------|----------|---------|-------|
| Размер (диаметр Ферета, мм) | 0,16034 | 0,19254 | 0,002 | 0,1055 | 1,778 |
| Периметр (мм) | 0,45655 | 0,58168 | 0,004 | 0,2885 | 5,46 |
| Площадь (мм ²) | 0,01784 | 0,05472 | 0,000002 | 0,004 | 0,652 |

На основе анализа таблиц 8-10 можно заключить, что:

Мелкозернистый кварцит имеет наименьшие средние значения параметров зёрен из трёх типов и наименьшие максимальные значения. Распределены зёрна равномерно, с од-

ним максимумом распределения каждого параметра: площадь – 0,002 мм², диаметр Ферета – 0,1 мм, периметр – 0,2 мм. Границы преимущественно ровные, зёрен с волнистым угасанием не встречается, часто встречаются тройные стыки под углом 120°. Пластической деформации не подвергался и испытывал статическую рекристаллизацию.

Сливной кварцит имеет наибольшие средние значения параметров зёрен и средние максимальные значения. По площади зёрна распределены равномерно с максимумом распределения при значении 0,1 мм. Диаметр Ферета имеет диапазон основных значений от 0,8 до 0,32 без выраженного максимума. Периметр также без выраженного максимума с диапазоном основных значений от 0,2 до 1,5 мм. Границы преимущественно ровные, как и у мелкозернистого кварцита, встречаются единичные зёрна с волнистым угасанием, часто встречаются тройные стыки под углом 120°. Представляет собой дальнейшую форму статической рекристаллизации мелкозернистого кварцита, с незначительной долей пластической деформации.

Суперкварцит имеет средние значения параметров зёрен близкие к мелкозернистому кварциту и наименьшие медианные значения, несмотря на максимальные размеры зёрен среди трёх типов и максимальный диапазон значений каждого параметра. Вдоль зубчатых границ крупных зёрен с волнистым угасанием сосредоточено основное количество мелких зёрен. Распределение равномерное с одним максимумом распределения каждого параметра: площадь – 0,002 мм², диаметр Ферета – 0,03 мм, периметр – 0,08 мм. Характеризуется более удлинённой формой крупных зёрен, по сравнению со сливным и мелкозернистым кварцитами, что можно наблюдать в увеличении значений соотношения сторон подогнанного эллипса для крупных зёрен более 0,03 мм² (таблица 11). Тройные стыки под углом 120° встречаются между зёрнами среднего размера. Подвергался пластической деформации в режиме вращения субзёрен (subgrain rotation recrystallization). Во всех трёх типах некоторые границы зёрен ярко выражены и выделяются на фоне соседних зёрен, возможно из-за наличия пор и концентрации флюида.

Таблица 11 – Соотношение сторон зёрен площадью более 0,3 мм²

| | Кол-во зёрен | Сред. | Станд. отк. | Мин. | Медиан. | Макс. |
|----------------|--------------|---------|-------------|-------|---------|-------|
| Мелкозернистый | 157 | 1,63782 | 0,45909 | 1,066 | 1,555 | 3,899 |
| Сливной | 173 | 1,56962 | 0,39048 | 1,015 | 1,458 | 3,212 |
| Суперкварцит | 102 | 2,02196 | 0,96242 | 1,037 | 1,7225 | 6,663 |

Распределение зёрен по диапазонам размера ячеек сит при подготовке крутки кварцевых концентратов: менее 0,1 мм, от 0,1 мм до менее 0,3 мм, от 0,1 мм до менее 0,4 мм, от 0,3 мм, от 0,4 мм приведены в таблице 12. Считаем, что объём зерна сопоставим с площадью зерна в изображении шлифа. Зёрна фракции менее 0,1 мм составляют в мелкозер-

нистом кварците 37,54%, в сливном – 21,11%, в суперкварците – 47,63%, но их объём незначителен и не превышает 4% в каждом типе. В мелкозернистом кварците основной объём сосредоточен в зёрнах размером от 0,1 мм до менее 0,4 мм – 78,08%, при количестве зёрен 59,12%. Крупных зёрен более 0,4 мм – 3,34%, по объёму занимают 18,24%. В сливном кварците и суперкварците основной объём сосредоточен в зёрнах размером от 0,3 мм – 80,97%, 65,72%, количество зёрен – 35,96%, 10,92% соответственно. На долю самых крупных зёрен от 0,4 мм приходится более половины объёма: 58,71% и 54,90%. При этом в суперкварците наибольший объём сосредоточен в нескольких наиболее крупных зёрнах.

Таблица 12 – Процент распределения зёрен по количеству, площади и объёму в различных диапазонах размера.

| Тип кварцита | -0,1 мм | | | -0,1 +0,3 мм | | | -0,1 +0,4 мм | | | +0,3 мм | | | +0,4 мм | | |
|----------------|---------|-----|-----|--------------|-----|-----|--------------|-----|-----|---------|-----|-----|---------|-----|-----|
| | %зёрен | % S | % V | %зёрен | % S | % V | %зёрен | % S | % V | %зёрен | % S | % V | %зёрен | % S | % V |
| Мелкозернистый | 37,5 | 3,7 | 0,9 | 50 | 49 | 36 | 59 | 78 | 71 | 12,4 | 48 | 63 | 3,34 | 18 | 28 |
| Сливной | 21,1 | 1,0 | 0,2 | 43 | 18 | 9,0 | 59 | 40 | 28 | 36,0 | 81 | 91 | 19,9 | 59 | 72 |
| Суперкварцит | 47,6 | 3,3 | 0,5 | 41 | 31 | 13 | 46 | 42 | 20 | 10,9 | 66 | 87 | 6,6 | 55 | 80 |

S-площадь, V-объем зерна. Объём зерна оценивался умножением его площади на минимальную ширину (минимальный диаметр Ферета)

Мелкозернистый кварцит имеет наименьший средний размер зёрен (0,16 мм), основной объём которых (71,21 %) находится в диапазоне размеров зёрен от 0,1 до 0,4 мм. В крупных зёрнах от 0,4 мм сосредоточено 27,89% объёма. Он подвергнут наименьшим метаморфическим преобразованиям (наименьшие температура и давление) из всех трёх типов, и не имеет признаков пластической деформации.

Сливной кварцит представляет собой дальнейшую форму метаморфического преобразования мелкозернистого кварцита при однородном росте зёрен, также без признаков пластической деформации. Он имеет наибольший средний размер зёрен (0,25 мм). Их основной объём (90,82 %) находится в диапазоне размеров от 0,3 мм, в крупных зёрнах от 0,4 мм сосредоточено 72,25 % объёма.

Суперкварцит, в отличие от мелкозернистого и сливного кварцитов, был подвергнут пластической деформации и испытывал перекристаллизацию в режиме вращения субзёрен. Основной объём зёрен (86,80%) находится в диапазоне размеров от 0,3 мм, как и у сливного кварцита. Он имеет наибольший процент объёма (79,53 %) сосредоточенный в крупных зёрнах более 0,4 мм. Несмотря на это, средний размер зёрен — 0,15 мм и близок к мелкозернистому кварциту. Самые мелкие зёрна менее 0,1 мм, сосредоточены вдоль

границ крупных зёрен, что обусловлено режимом перекристаллизации. Крупные зёрна характеризуются волнистым погасанием и удлинённой формой, характерные из всех трёх типов только для суперкварцита.

4.1.2 Обогащение кварцевых концентратов.

Представлены результаты минералого-технологического исследования кварцитов Уренгенурского блока Восточного Саяна. Изучены текстурно-структурные особенности и минеральные включения. В результате количественного анализа минеральных фаз установлено присутствие трех видов карбонатного материала: доломита, кальцита и сидерита. В качестве аксессуарных минералов обнаружен апатит, рутил, ксенотим. Для данного типа сырья оценено влияние процессов дешламации в потоке воды и химического выщелачивания в колонне «кипящего слоя» на чистоту синтезируемых концентратов.

Количественный анализ минеральных фаз на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMN и микрозонде Superprobe JXA-8200 показал присутствие трех видов карбонатного материала: доломита, кальцита и сидерита. Кроме того, в качестве аксессуарных минералов обнаружены апатит, рутил и ксенотим. Подтвердилось присутствие в породе мусковита. Обнаруженные минеральные примеси и их свойства представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Минеральные примеси в кварцитах Уренгенурского блока.

| Минерал | Химическая формула | Типичные примеси | Плотность, г/см ³ | Химические свойства |
|----------|--|---|------------------------------|-------------------------------|
| Кальцит | CaCO ₃ | Mn, Fe, Zn, Co, Ba, Sr, Pb, Mg, Cu, Al, Ni, V, Cr, Mo | 2,72 | Легко растворяется в кислотах |
| Доломит | CaMg[CO ₃] ₂ | Fe, Mn, Co, Pb, Zn | 2,85-3 | Слабо растворяется в HCl |
| Сидерит | FeCO ₃ | Mn, Mg, Ca, Zn, Co | 3,5-4,5 | Легко растворяется в кислотах |
| Мусковит | KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀][OH] ₂ | Cr, Li, Fe, V, Mn, Na, Cs, Rb, Ca, Mg, H ₂ O | 2,76-3,1 | Не разлагается кислотами |
| Ксенотим | Y(PO ₄) | Th, U | 4,4-5,1 | В кислотах не растворим |
| Рутил | TiO ₂ | Fe, Ta, Nb, Cr, V, Sn | 4,2-4,3 | В кислотах не растворим |
| Апатит | Ca ₃ (PO ₄)(OH, F, Cl) | Mn, Sr, TR | 3,1-3,2 | Растворяется в кислотах |

4.1.3 Дешламация и химическое выщелачивание.

Основная часть минеральных включения находятся по границам зерен кварца, механическое дробление приводит к их вскрытию и переизмельчению. При обогащении

кварцитов Уренгенурского блока актуальной задачей является отделение мелкодисперсного шлама от основного компонента (кварца), содержащего большое количество минеральных примесей (таблица 13). Для удаления примесей разработана колонна кипящего слоя (рисунок 31).

Колонна представляет собой устройство комбинированного типа, которое позволяет производить операции дешламации и химического обогащения кварцевой крупки последовательно. Установка представляет собой цилиндрическую трубу сверху которой установлен расширитель, а снизу завихритель, обеспечивающий работу установки в режиме «кипящего слоя». Крупка загружается в колонну через верхнюю крышку расширителя. Крышка герметизируется и с помощью дозирующего насоса Н1 подается вода для дешламации крупки.

Использование дозирующего насоса обеспечивает одинаковую скорость потока в процессе работы. В результате внутри, по всему объему колонны, возникает однородный «кипящий слой» крупки. Расширитель в верхней зоне колонны предназначен для снижения скорости, за счет увеличения площади сечения потока и служит для отделения шлама от рабочей фракции внутри колонны. Скорость потока подбирается таким образом чтобы крупка фракции -100 мкм. не задерживалась расширителем, а выносилась в фильтр-отстойник.

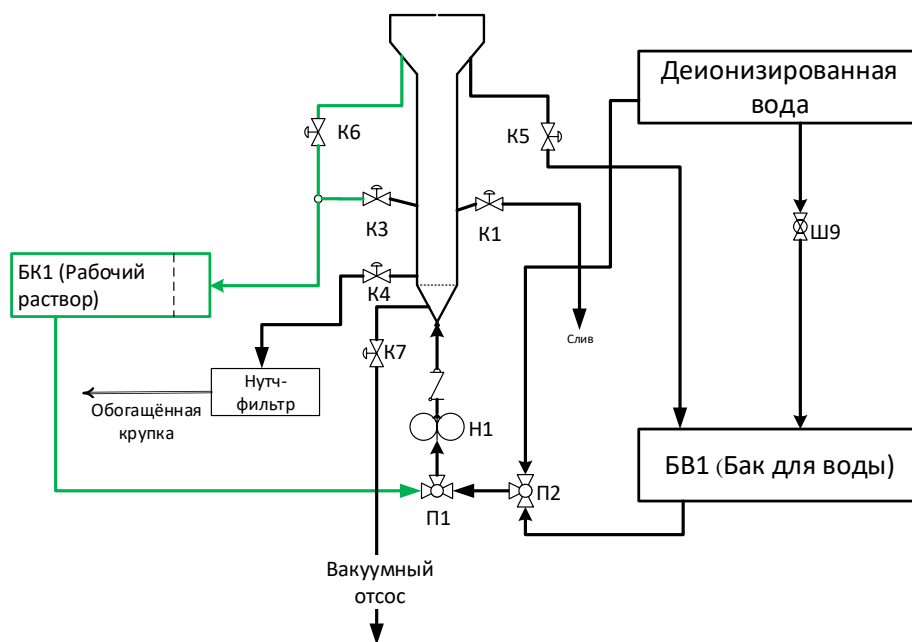


Рисунок 31 – Колонна кипящего слоя

После проведения процесса дешламации насос Н1 отключается, крупка оседает. Остатки раствора сливаются через кран К1 до уровня крупки, а остатки удаляются через вакуумный нутч - фильтр при открытии крана К7. Затем установка переключается на про-

цесс кислотного выщелачивания, за счет подачи рабочего раствора в установку переключением трехходового крана П1 и пары кранов К5:К6. По достижению заданного времени обогащения остатки рабочего раствора сливаются через кран К3 в бак рабочего раствора БК1.

Для нейтрализации кислоты, содержащейся в обогащенной крупке, установка переключается краном П1. Нейтрализация заключается в последовательности операций промывки обогащенной крупки водой. Вода с кислотой поступает в емкость нейтрализации, в которую дозированно подается Na_2CO_3 .

По окончании цикла обогащенная крупка вместе с остатками воды сливается через кран К4 на нутч-фильтр. Использование замкнутого объема и отсутствие операций по перегрузке пульпы из установки в установку позволяет значительно снизить уровень технологических загрязнений. Операции протекают в кипящем слое, что позволяет увеличить скорость реакций. Особое внимание уделено отделению внутреннего объема установки, наполненного парами кислоты от внешнего рабочего помещения. Установка, в рабочем цикле, герметична, а ее отдельные части связаны газоотводными трубками для выравнивания давления. Установка и баки с растворами размещены в отдельных помещениях, обеспеченными приточно-вытяжной вентиляцией.

В таблице 14 приведены массовые доли примесей в исходных образцах кварцевого материала, образцах, прошедших, дешламацию и химическое обогащение 20% HCl :10% HF Ж/Т=2:1. Из анализа таблицы 14 видно, что по сумме примесных элементов исходный суперкварцит содержит на порядок меньше примесей чем кварцит Уренгенурского блока. Это связано с высоким содержанием карбонатных примесей в слабоизмененных кварцитах. Этап дешламации суперкварцитов снижает содержание Fe, Al и K, вероятнее всего это связано с удалением единичных включений мусковита, обнаруженного в данной породе. Поскольку данный тип кварцевого сырья практически лишен минеральных примесей, эффективность дешламации суперкварцитов составляет 22 %. Основным этапом обогащения суперкварцитов является химическое выщелачивание, степень очистки составляет 87%. При дешламации кварцитов Уренгенурского блока наблюдается существенное снижение примесей Ca, Al, Fe, Mg, K. Это связано с эффективным удалением карбонатных примесей: кальцита, доломита и сидерита, которые хорошо отделяются потоком воды, несмотря на более высокую плотность минералов, по сравнению с кварцем. Элементный состав удаляемого шлама представлен в таблице 2, проба 712. В предыдущих работах показано, что при обогащении кварцитов Уренгенурского блока, необходимо использовать промежуточное выщелачивание в соляной кислоте, поскольку стандартное химическое обогащение, не обеспечивает полное растворение карбонатов. Из данных

таблицы 3 видно, что использование промежуточного выщелачивания в соляной кислоте после этапа дешламации не влияет на чистоту полученных кварцевых концентратов, пробы 716, 740, достигнутая эффективность обогащения составляет 98%.

Таблица 14 – Массовые доли примесей в образцах кварцевого материала, ppm

| Аналит | Суперкварцит | | | Уренгенур | | | | | |
|--------|--------------|------|-------|-----------|-------|--------|------|-------|-------|
| | 690 | 691 | 694 | 705 | 706 | 712 | 715 | 716 | 740 |
| Fe | 18,0 | 13,1 | 1,07 | 70,7 | 57,3 | 247 | 16,4 | 3,74 | 2,89 |
| Al | 53 | 41 | 5,2 | 218 | 158 | 760 | 129 | 8,2 | 9,8 |
| Ti | 1,7 | 1,3 | 1,38 | 8,7 | 6,5 | 26,6 | 7,57 | 6,26 | 3,67 |
| Ca | 3,1 | 3,2 | 0,9 | 538 | 142 | 3381 | 5 | 3 | 2,2 |
| Mg | 2,5 | 2,0 | 0,50 | 281 | 181 | 849 | 14,8 | 0,9 | 1 |
| Cu | 0,06 | 0,08 | 0,036 | 0,14 | 0,25 | 0,72 | 0,12 | 0,10 | 0,12 |
| Mn | 0,06 | 0,03 | 0,004 | 2,54 | 2,29 | 7,89 | 0,25 | 0,068 | 0,063 |
| Na | 5,3 | 3,6 | 2,9 | 7 | 7 | 19 | 4 | 3 | 3,7 |
| K | 18,3 | 14,5 | 0,9 | 105 | 71 | 369 | 48,2 | 2,1 | 2,5 |
| Li | 0,12 | 0,12 | 0,11 | 0,32 | 0,24 | 0,41 | 0,29 | 0,21 | 0,21 |
| Σ10 | 101,7 | 79,1 | 13 | 1232,4 | 624,2 | 5661,3 | 226 | 27,1 | 26,2 |
| С.О.,% | | 22 | 87 | | 49 | | 82 | 98 | 98 |

Примечание: С.О.-степень очистки; 690- исходный суперкварцит 100-450; 691- проба 690 после дешламации; 694- проба 691 после химического обогащения; 705- Уренгенур, фракция 100 - 450 мкм; 706- проба 705 после дешламации; 712- удаляемый шлам; 715- проба 706 прошедшая травление в HCl 20%; 716- проба 706 после химического обогащения; 740- проба 715 после химического обогащения.

Таким образом показано, что процесс дешламации позволяет эффективно удалять карбонатные примеси из кварцитов Уренгенурского блока, для которых характерно высокое содержание минеральных примесей без дополнительного выщелачивания соляной кислотой. Степень очистки данной операции составил 49%, а последующее химическое выщелачивание снизило суммарное содержание примесей до 27 ppm.

В результате проведенных исследований установлено, что последовательное использование процессов электроимпульсного дробления, дешламации и химического выщелачивания позволило получить кварцевые концентраты высокой чистоты с низким содержанием минеральных примесей и малой газонасыщенностью.

Одним из этапов работы стал разведочный анализ данных по химическому составу суперкварцитов месторождения Бурал-Сардык. В ходе работы было показано, что с увеличением этапов очистки происходит уменьшение концентрации примесей (рисунки 32 и 33).

Были рассчитаны матрицы корреляции примесей исходного и очищенного сырья (рисунок 34). Показано, что для исходного сырья наблюдается сильная корреляция Al с K

и Mg, что говорит о том, что алюминий связан с этими элементами в составе слюды. В целом корреляция с этими элементами сохраняется и после очистки, следовательно, во время дробления мелкие кусочки слюды также попадают в образцы.

Хочется отметить, что травление образцов в среднем приводит к росту концентрации алюминия, что связано, по-видимому, с заражением образцов во время этого процесса.

Кроме того, методами машинного обучения были сделаны попытки разделить кварцит по месторождениям и по цвету. Результаты представлены на рисунках 35 и 36.

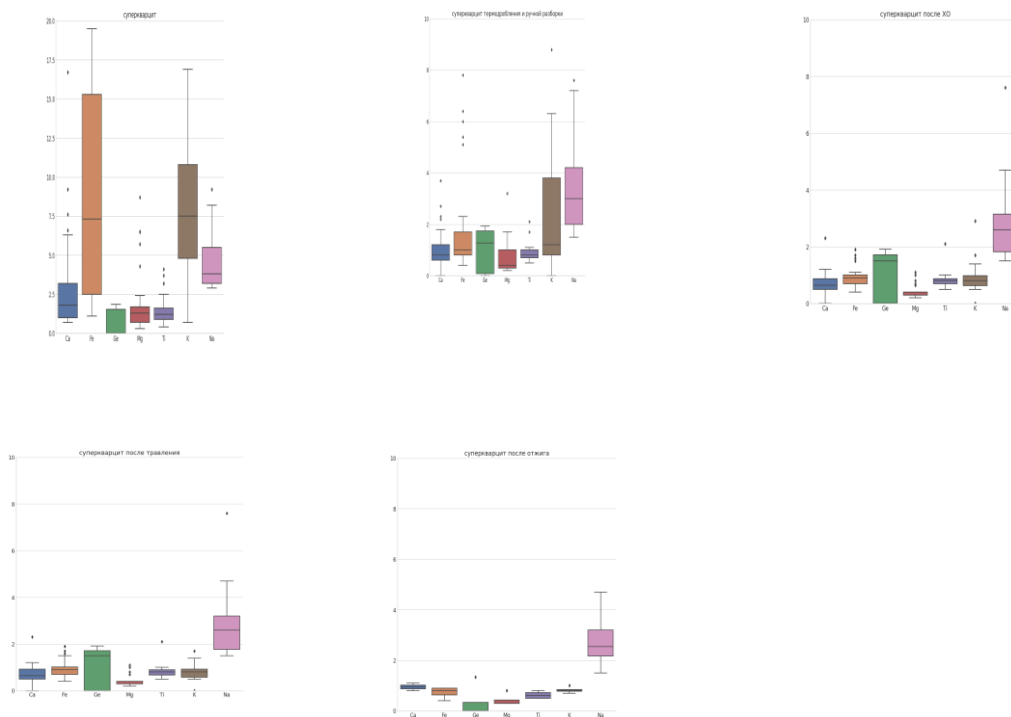


Рисунок 32 – Зависимость концентрации примесей от этапов очистки

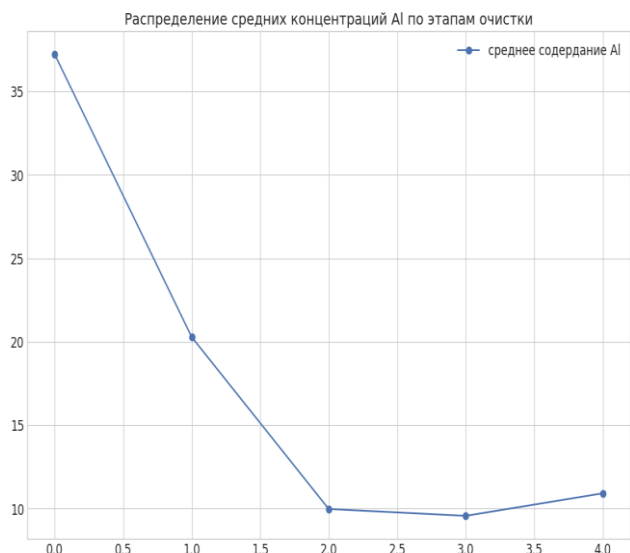


Рисунок 33 – Средняя концентрация алюминия по этапам очистки

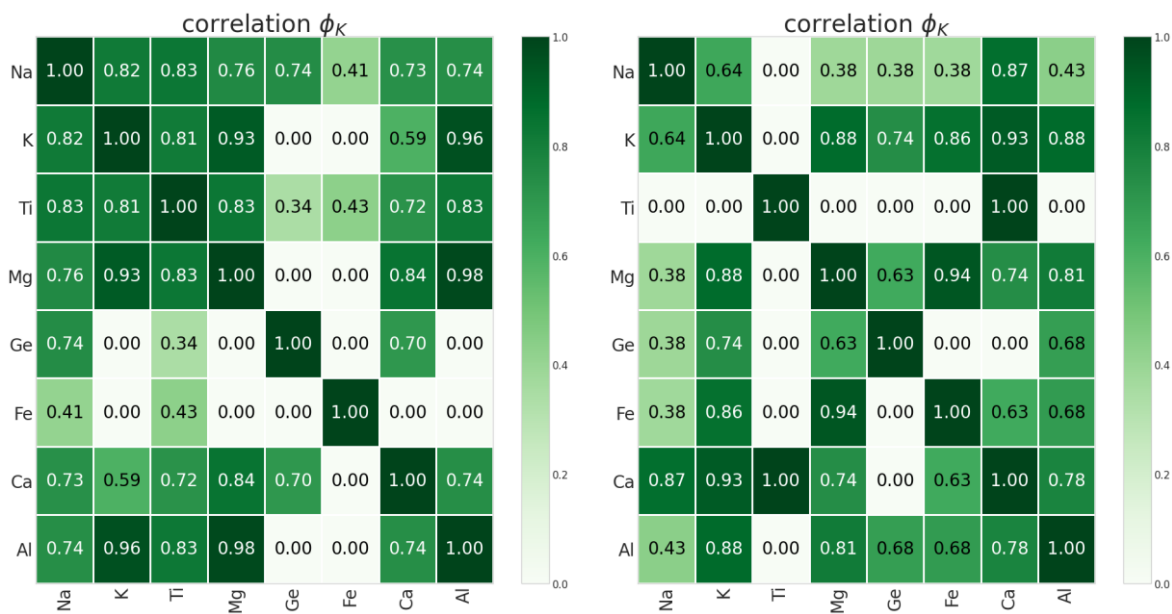


Рисунок 34 – Коэффициенты корреляции между концентрациями примесей для исходного суперкварца (слева) и после ручной рудоразборки+термодробления+химической очистки (справа)

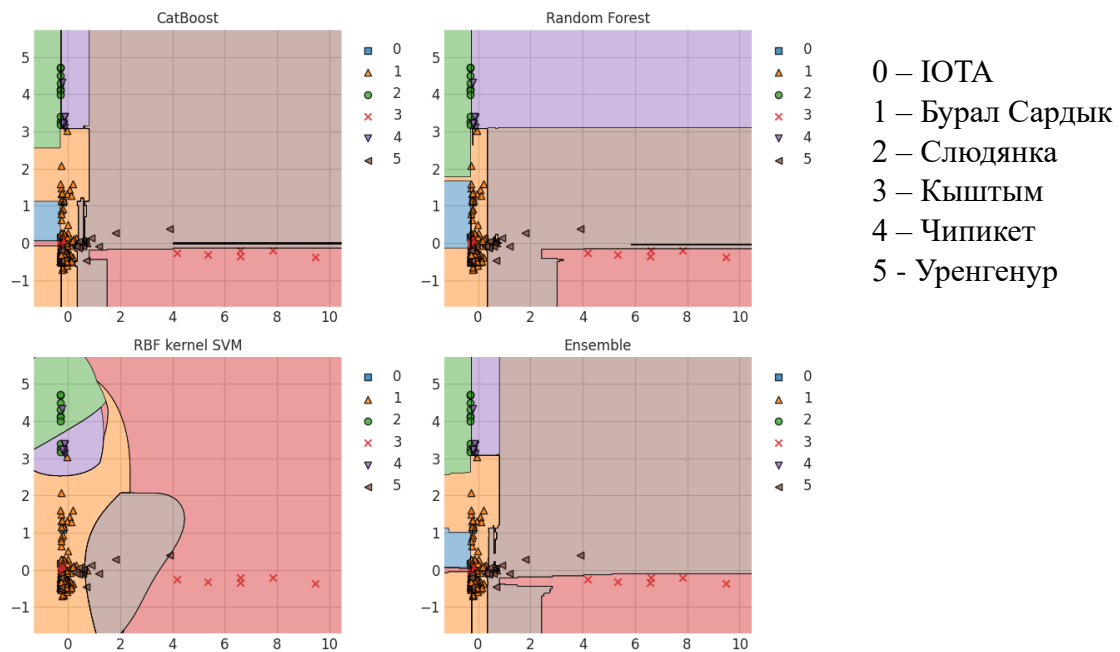


Рисунок 35 – Карта распределения проб и области вероятности их нахождения для разных месторождений

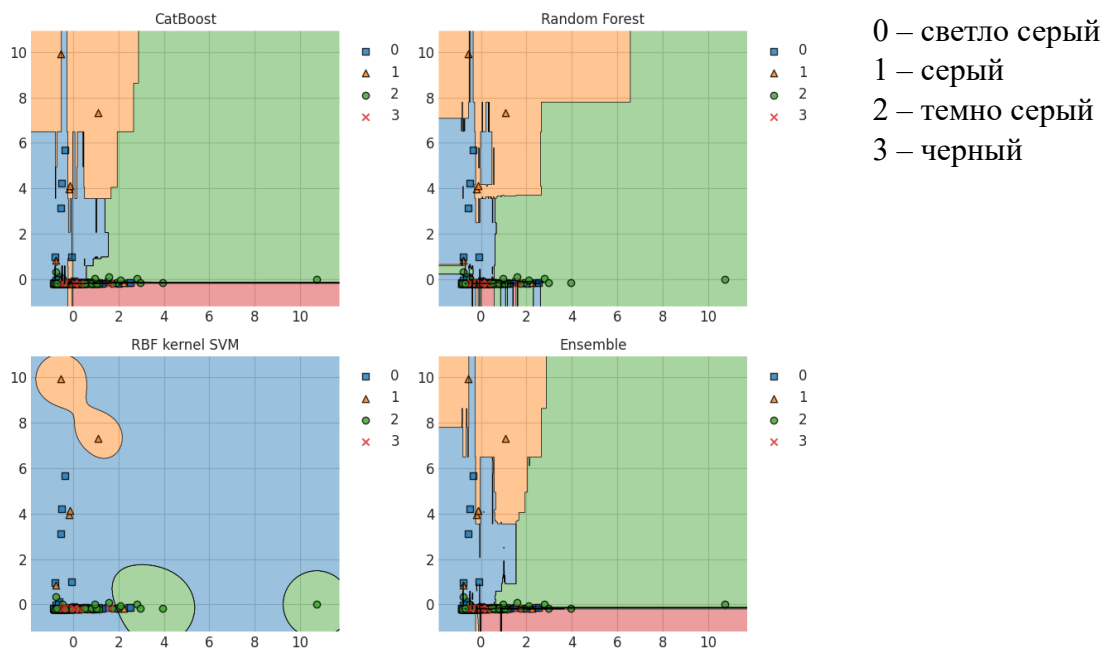


Рисунок 36 – Карта распределения цветов и области вероятности их нахождения для разных образцов кварцита

Из приведенных данных можно сделать следующие выводы:

1. Кварциты месторождения Бурал-Сардык являются уникальным природным образованием, отличающимся в первую очередь от других кварцитов низким содержанием

примесей в исходном материале, не более 0,002% (рисунок 32), тогда как обычное содержание примесей в кварцитах составляет 2-30%.

2. Примеси в кварцитах месторождения Бурал-Сардык в основном содержатся в виде минеральных включений, которые удаляются при обогащении (рисунок 33) позволяя получать кварцевый концентрат с суммарным содержанием основных примесных элементов на уровне 20 ppm.

3. Анализ рисунков 34 и 35 позволяет утверждать, что основными минералами, содержащимися в кварце являются полевые шпаты (Al, K, Ca, Mg ассоциация), мусковит (K, Al). Сравнивая рисунки 34 и 35 видно, что в процессе обогащения полевые шпаты разрушаются, а биотит и сфен остаются в концентрате. Полная корреляция между содержанием Ca и Ti в обогащенной крупке и отсутствие связей Ti с другими элементами позволяет предположить, что существовал вторичный процесс поступления примесей в процессе, которого произошло заражение кварцита, в том числе титанитом. Отсутствие корреляции между содержанием железа в дробленном кварците и появление таких связей в обогащенной крупке очевидно можно объяснить внесением технологического железа в процессе дробления и его удалением в процессе обогащения. Дальнейшая работа будет направлена на переход от качественной оценки состава минеральных примесей количественной и подтверждение результатов статистического анализа с помощью минералогических исследований.

4. Известно, что физические свойства кварцевого стекла зависят не только от химического состава исходной шихты, но и от его генезиса. На рисунках 35 и 36 приведены результаты определения исходного генезиса кварцевого сырья на основе корреляционного анализа химического состава с помощью нейросети. На рисунке 35 приведен анализ разделения кварцевого сырья заведомо различных типов. В результате работы нейросети были определены шаблоны обучения позволяющие разделить исходное кварцевое сырье по его происхождению. Данные шаблоны были применены для анализа разных типов кварцита месторождения Бурал-Сардык (рисунок 36). Из рисунка можно сделать заключение, что светлые, наиболее чистые типы кварца месторождения Бурал-Сардык были получены в процессе метаморфизма исходных типов кварцитов (черные и темно-серые).

4.2 Процессы получения кварцевых концентратов.

На основе исследования процессов электроимпульсного измельчения, магнитной сепарации, дешламации, химического обогащения, высокотемпературной прокалики или финишной плазменной обработки кварцевой крупки из кварцитов Восточного Саяна разработана схема получения высокочистых кварцевых концентратов. Разработана и изго-

товлена установка, позволяющая объединить в одном непрерывном цикле процессы дешламации и химического обогащения кварцевых концентратов. Предложенный комплекс процессов позволяет построить всю схему обогащения по мокрой схеме без дополнительных процессов сушки кварцевых концентратов, что существенно упрощает реализацию, повышает производительность и снижает себестоимость получения кварцевых концентратов. В таблице 15 приведены характеристики кварцитов Восточного Саяна.

Таблица 15 – Массовые доли примесей в исходных образцах, ppm

| Тип кварца | Fe | Al | Ti | Ca | Mg | Cu | Mn | Na | K | Li | Σ10 |
|-----------------------------------|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|
| Суперкварцит | 6 | 27 | 1,7 | 0,8 | 1 | 0,2 | 0,02 | 3,5 | 6,3 | 0,1 | 46,6 |
| Мелкозернистый | 7,1 | 66 | 2,4 | 4,6 | 4,4 | 0,2 | 0,09 | 5,9 | 24 | 0,1 | 115 |
| Сливной | 4,9 | 10 | 0,3 | 7,3 | 0,9 | 0,2 | 0,1 | 20 | 6,2 | 0,3 | 51 |
| Кварцит северо-восточного участка | 5,1 | 63 | 1,5 | 2,7 | 3 | 0,1 | 0,01 | 4,1 | 24 | 0,1 | 103 |
| Тип 1 кварцит участка Урда-Гарган | 17 | 59 | 3.2 | 20 | 10 | 0.3 | 0.9 | 6 | 22 | 0.1 | 138 |
| Тип 2 кварцит участка Урда-Гарган | 29 | 84 | 3.6 | 6.7 | 6.4 | 0.2 | 0.9 | 6.5 | 34 | 0.1 | 171 |
| Уренгенур | 14 | 234 | 17,5 | 186 | 51 | 0,1 | 0,9 | 6,8 | 124 | 0,1 | 634 |

Из анализа таблицы 15 видно, что минимальное содержание примесей содержится в суперкварците и сливном кварците. Вторую группу составляют мелкозернистые кварциты Бурал-Сардыкского месторождения, крупнозернистые кварциты северо-восточного участка Ока-Урикского блока и сливные кварциты Урда-Гарганского блока. К третьей группе относятся кварциты Уренгенурского блока. Химическое обогащение (ХО) исходной кварцевой крупки проводили в смеси кислот 20 % HCl: 10 % HF при соотношении жидкости к твердой фазе (Ж/Т) 2:1. Кварцевая крупка была высушена в вакуумном сушильном шкафу при температуре 120°C. Содержание примесей в кварцевых концентратах всех типов обогащенных образцов кварцевого материала приведено в таблице 16.

Таблица 16 – Массовые доли примесей в кварцевых концентратах после ХО, ppm

| Тип кварца | Fe | Al | Ti | Ca | Mg | Cu | Mn | Na | K | Li | Σ10 |
|-----------------------------------|-----|------|-----|------|-----|------|-------|-----|-----|------|------|
| Суперкварцит | 0,9 | 4,5 | 0,8 | 0,7 | 0,2 | 0,14 | 0,005 | 2,5 | 0,5 | 0,12 | 10,4 |
| Мелкозернистый | 0,6 | 9,3 | 1,1 | 1,3 | 1,3 | 0,12 | 0,004 | 4 | 2,3 | 0,14 | 20,2 |
| Сливной | 0,7 | 7,3 | 0,4 | 5,6 | 0,4 | 0,2 | 0,07 | 20 | 3,6 | 0,4 | 40 |
| Кварцит северо-восточного участка | 1,6 | 9,9 | 0,8 | 2,1 | 0,6 | 0,04 | 0,004 | 1,8 | 2,5 | 0,02 | 19,9 |
| Тип 1 кварцит Урда-Гарган | 0.2 | 7.3 | 1 | 2.8 | 0.4 | 0.1 | 0.01 | 4.4 | 1 | 0.1 | 17 |
| Тип 2 кварцит Урда-Гарган | 0.3 | 10.0 | 2.4 | 2.7 | 0.6 | 0.09 | 0.049 | 4.5 | 1.8 | 0.15 | 22.6 |
| Уренгенур | 1,1 | 12,9 | 5,1 | 18,6 | 2,8 | 0,1 | 0,1 | 2,9 | 2,6 | 0,1 | 46 |

Анализ таблицы показывает, что суперкварциты наиболее легко обогащаются. Следует отметить, что из сливного кварцита при стандартной схеме обогащения практически не удаляется Na. Это связано вероятно, с тем, что в сливном кварците основная часть ФВ расположена внутри зерен кварца. А поскольку Na является основным щелочным элементом ФВ [22], то при обычной процедуре химического обогащения ФВ замкнуты и Na не удаляется. Для удаления натрия, по-видимому, требуется высокотемпературная прокалка для вскрытия ФВ. В таблице 17 представлены результаты дополнительного обогащения сливных и суперкварцитов. Дополнительная прокалка концентратов из суперкварцитов и сливного кварца при температуре 1450 °С приводит к существенному снижению содержания Na. Это подтверждает наше предположение о вскрытии ФВ и удалении Na из системы.

Таблица 17 – Массовые доли примесей в кварцевых концентратах, ppm

| Тип кварца | Fe | Al | Ti | Ca | Mg | Cu | Mn | Na | K | Li | Σ10 |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-------|-----|-----|-----|------|
| Суперкварцит* | 0,6 | 3,9 | 0,6 | 0,4 | 0,2 | 0,1 | 0,002 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 6,4 |
| Сливной** | 0,7 | 9,9 | 0,3 | 2,9 | 0,8 | 0,18 | 0,07 | 1,7 | 1,7 | 0,4 | 18,7 |
| Сливной*** | 0,7 | 5,3 | 0,2 | 2 | 0,5 | 0,11 | 0,05 | 1,1 | 0,9 | 0,4 | 11,3 |

Примечания: *ХО, прокалка при 1450°С - 3 часа и ХО; **ХО, прокалка при температуре 1450°С -3 часа; ***ХО после прокалки.

В таблице 18 приведены результаты плазменной обработки кварцевых концентратов из суперкварцитов, приведенных в таблице 16.

Таблица 18 – Массовые доли примесей в концентратах после плазменной обработки, ppm

| Элемент | Fe | Al | Ti | Ca | Mg | Cu | Mn | Na | K | Li | Σ10 |
|---------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|-----|-------|-----|
| 783 №2Е | 0,6 | 4 | 1,4 | 0,75 | 0,46 | 0,001 | 0,005 | 0,18 | 0,5 | 0,02 | 7,9 |
| 783 №2 | 0,60 | 4,50 | 0,92 | 0,7 | 0,44 | 0,001 | 0,002 | 0,3 | 0,8 | 0,027 | 8,2 |

Как видно из таблицы, плазменная обработка позволяет существенно снизить содержание Na и K в концентратах.

Из всех типов кварцитов и кварца, кроме типа 2 Урдагарганского блока, обогащенных кварцевых концентратов методом вакуумно-компрессионной плавки в графитовых тиглях при давлении 5 бар получены образцы прозрачных кварцевых стекол (рисунок 37).

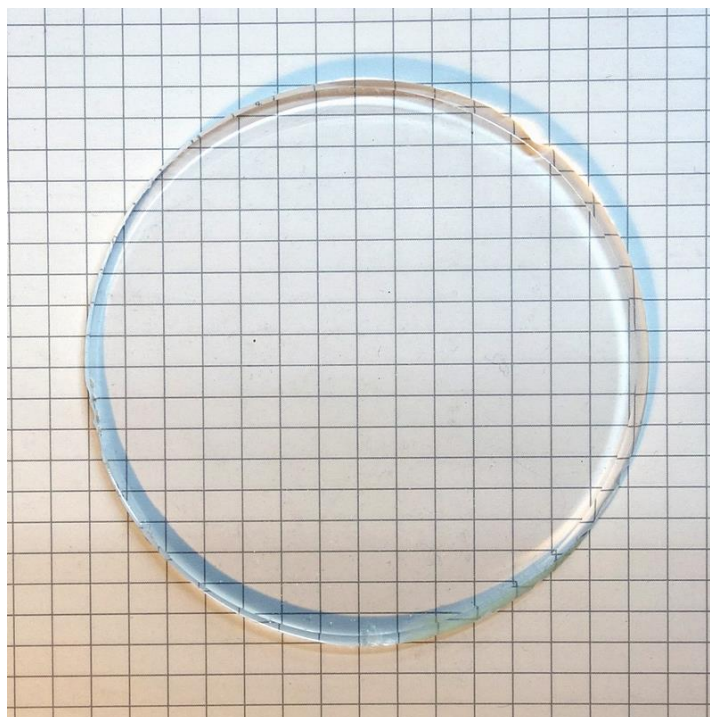


Рисунок 37 – Стекло из кварцевых концентратов суперкварцита, давление 5атм

Из типа 2 кварцитов Урдагарганского блока получается непрозрачное кварцевое стекло [Непомнящих и др., 2019], несмотря на то, что по обогащению эти 2 типа мало отличаются. Это связано с тем, что 2-я разновидность кварцитов существенно отличается от 1-й достаточно высоким содержанием углистого вещества. Методика получения кварцевого стекла описана в работе [22].

4.3 Полиморфные превращения в кварцевых концентратах.

Для исследования кинетики полиморфного перехода кварц-кристобалит были использованы кварцевые концентраты, полученные из кварцевого сырья месторождения Бурал-Сардык двух типов (суперкварциты и сливные). Методика обогащения кварцевого сырья этих двух типов идентична и позволяет отнести полученные кварцевые концентраты по химической чистоте к категории концентратов особой чистоты [23]. Фракционный состав исследуемого материала находился в диапазоне значений 174-450 мкм.

Для того, чтобы оценить скорость фазового перехода кварц-кристобалит были проведены эксперименты на воздухе при температурах до 1500°C в высокотемпературной печи Carbolite Gero HTF18/8 используемой только для прокалики кварцевых концентратов с целью исключения возможности заражения поверхности материала от футеровки печи. Время выдержки исследуемого материала - 4 часа. На диаграммах (рисунок 38) изображено содержание фазы кварца и кристобалита в кварцевых материалах, прошедших температурную обработку на воздухе. Фазовый состав определялся методом рентгеновской порошковой дифрактометрии при комнатной темпера-

туре на дифрактометре Bruker D8 Advance. Обработка полученных данных была выполнена с использованием пакета программных средств DIFFRACplus. Образцы были идентифицированы с помощью Базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2 (ICDD, 2007) и индцированы с применением программного обеспечения EVA (Bruker, 2007). В программе TOPAS 4 (Bruker, 2008) определялось относительное процентное содержание фаз. Стандартное отклонение для полуколичественного анализа методом порошковой рентгеновской дифракции и предел обнаружения фаз составляет 3%.

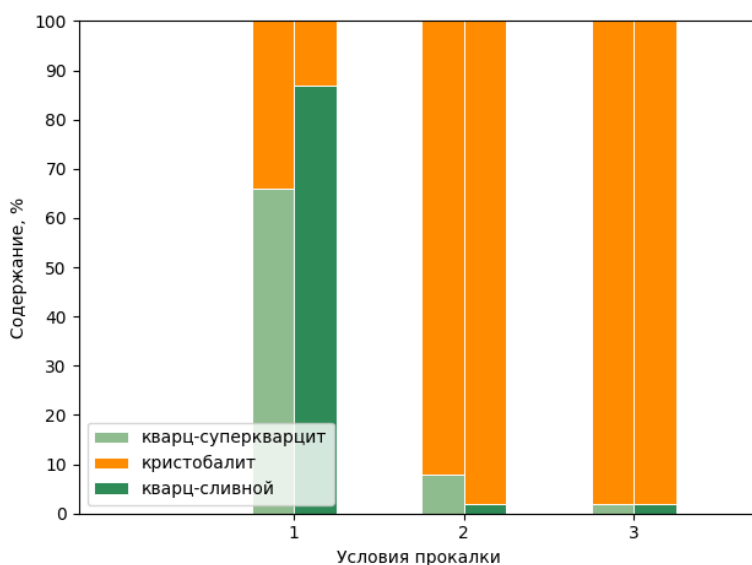


Рисунок 38 – Содержание фаз в кварцевых материалах полученных из различного сырья после прокалики в алундовом тигле при температуре 1500⁰С, где 1-использование предварительно прокалённых тиглей 2-тиглей не прошедших температурной прокалики, 3-использование предварительно прокалённых тиглей, но исходное сырьё не прошедшее химическое обогащение (кусок)

Как видно из рисунке 38, высокотемпературная прокалика в неотожжённом алундовом тигле была аналогична добавлению в шихту мелкодисперсного Al₂O₃, что являлось катализатором фазового перехода кварц-кristобалит. При этом почти весь объём кварцевого материала до 98% за 4 ч. смог перейти в фазу кристобалита. Однако, несмотря на те же условия прокалики, за исключением того, что алундовый тигель после отжига был с „закрытыми порами“, содержание кристобалита составило 34%. Применение алюмосодержащего минерализатора для чистого кварца при высоких температурах может быть причиной появления алюминиевых примесных центров, которые значительно влияют радиационную устойчивость и на оптические и механические свойства получаемого из него кварцевого стекла.

Также, для изучения влияния атмосферы на скорости перехода кварцевых концентратов из фазы кварца в фазу кристобалита были проведены исследования в

камере вакуум-компрессионной установки в инертной среде и в вакууме. В отличие от предыдущих экспериментов, кварцевые концентраты загружались в тигли из стеклогуглерода, прошедшие высокотемпературный отжиг. Результаты экспериментов при температурах выдержки 1550⁰С и 1600⁰С изображены на рисунке 39 и рисунке 40 соответственно.

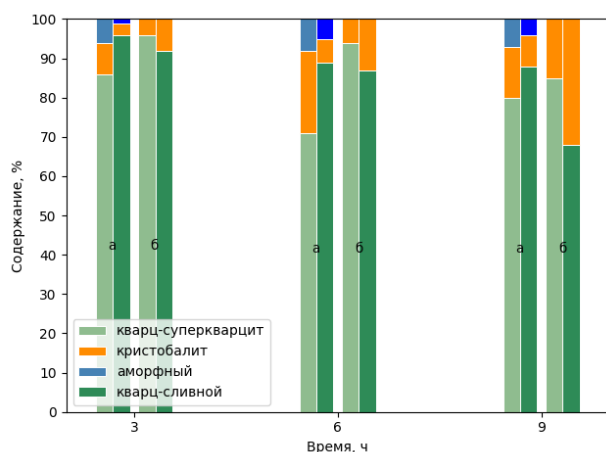


Рисунок 39 – Содержание фаз в крупке суперкварцита и сливного после прокали 1550⁰С в камере вакуум-компрессионной установки в условиях вакуума (а) и в атмосфере Ar (б)

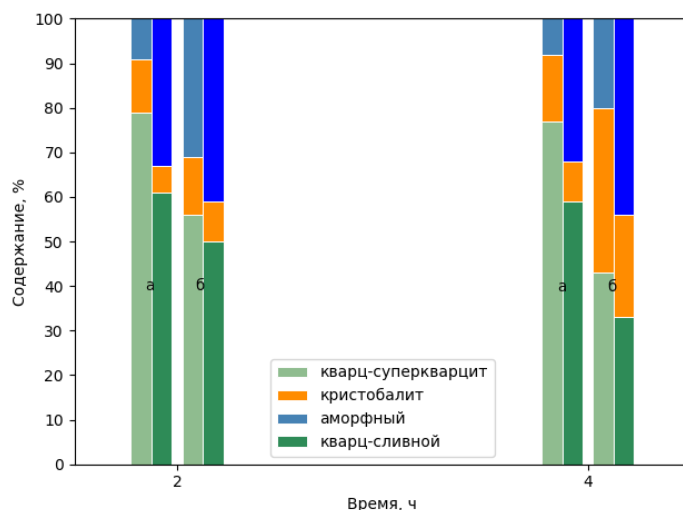


Рисунок 40 – Содержание фаз в крупке суперкварцита и сливного после прокали 1600⁰С в камере вакуум-компрессионной установки в условиях вакуума (а) и в атмосфере Ar (б)

Исходя из данных содержания фаз в кварцевых концентратах при температурной обработке 1550⁰С и 1600⁰С, изображённых на рисунках 39 и 40, можно сделать предположение о том, что фазовый переход кварц-кристобалит при температуре 1550⁰С для чистых кварцевых материалов, прошедших этап химического обогащения, протекает медленно: за 9 ч. выдержки в инертной атмосфере содержание кристобалита составило 32% у кварце-

вых концентратов из сливных кварцитов, тогда как у кварцевых концентратов из суперкварцита это значение составило 15%, причём по сумме 10 примесей кварцевые концентраты из сливных незначительно уступают кварцевым концентратам из суперкварцитов. Хотелось бы отметить, что значения содержания фазы кристобалита при прокатке суперкварцита в вакууме течение 6 и 9 часов на рисунке 40, завышены и являются результатом случайной ошибки в эксперименте. При температуре проведения этапа кристобалитизации 1550⁰С в кварцевых концентратах практически не наблюдается появления аморфной фазы. При температуре 1600⁰С наблюдается формирование большого количества аморфной фазы.

Исходя из этого можно сделать предположение, что структурно-текстурные особенности исходного материала оказывают влияние на кинетику фазового перехода кварц-кристобалит. В сырье, взятом с одного участка, но обладающем разной структурой (суперкварциты и сливные) наблюдается различная скорость фазового перехода при любых условиях эксперимента. Например, в атмосфере аргона средняя скорость фазового перехода кварцевых концентратов из сливного была в 2 раза выше, чем средняя скорость перехода кварцевых концентратов из суперкварцита (см. рисунки 39 и 40). Наличие инертной атмосферы при высокотемпературной обработке кварцевых концентратов увеличивает скорость фазового перехода кварц-кристобалит в 2,5 раза.

4.4 Мультикристаллический кремний.

Исследования дендритной структуры поликристаллов с ГЦК структурой имеет широкое применение для ряда функциональных материалов (Si, Cu, Al, Ni и др), поскольку дендриты оказывают сильнейшее влияние на свойства этих материалов. При деформации поликристаллической меди установлено, что именно в дендритных зернах образуются нанодвойники, эффективно упрочняющие материал. Однако, идентифицировать дендриты в слитке поликристалла сложно, так как они являются объемными структурами и развиваются в нескольких направлениях, а на поверхности среза кристалла видна лишь плоская проекция дендрита. Для идентификации дендритов на плоскости пластины поликристаллического кремния реализован уникальный метод, основанный на параметризации макроструктуры с помощью сверточной нейронной сети U-net и алгоритма преобразования Хафа (Hough transform algorithm). Нейронная сеть идентифицирует на сканированном изображении текстурированной (20%, KOH) пластины все межзеренные границы, а алгоритм преобразования Хафа определяет углы наклона от горизонта только прямолинейных границ. Согласно особенностям строения плоскости межзеренных границ и наличию в ней решетки совпадающих узлов, прямолинейными в макромасштабе могут быть лишь грани-

цы двойникования первого порядка ($\Sigma 3$, или границы дендритных зерен). Статистический анализ распределения углов наклона $\Sigma 3$ границ (гистограммы распределения) показал, что все границы $\Sigma 3$ можно разделить на 2 основных типа: 1 – с углами наклона, соответствующими нормальному распределению Гаусса; 2 – с углами наклона, соответствующими «выбросам». Установлено, что общий характер кривой распределения и присутствие в ней выбросов на фиксированных углах наклона (2° , 13° , 45° , 62° , 73°) является характерным для всех исследованных пластин поликристаллического кремния. Наблюдаемые изменения на гистограммах относятся к количеству выбросов, что обусловлено исходным составом материала (металлургический UMG или полупроводниковый Nitol, как показано на рисунке 41). Кроме того, скоростные и тепловые режимы направленной кристаллизации также нелинейно влияют на характер распределения углов наклона $\Sigma 3$ границ. В соответствии с литературными данными было установлено, что углы наклона границ $\Sigma 3$ из набора выбросов, соответствуют границам дендритов [24]. Также было экспериментально установлено, что дендриты образуют отдельные области (зоны) в макроструктуре поликристаллического кремния, для которых характерны высокие значения диффузионной длины ННЗ, что также хорошо согласуется с литературными данными [25].

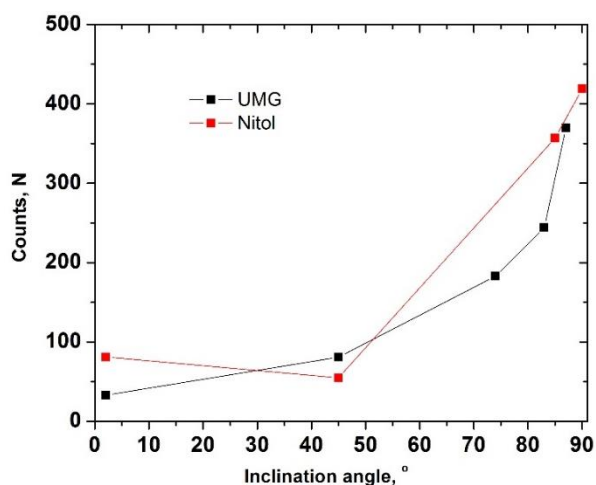


Рисунок 41 – Сравнительный анализ выбросов на гистограммах распределения пластин поликристаллического кремния различного состава – UMG (металлургического) и NITOL (полупроводникового)

На рисунке 42 приведены изображения фрагмента пластины поликристаллического кремния. После преобразования Хафа границы $\Sigma 3$ с углами наклона от горизонта, характерными для дендритов, выделены зеленым цветом (рисунок 42, б). Отличить иными способами дендриты от обычных зерен в макроструктуре практически невозможно: в основном они имеют схожие геометрические и кристаллографические характеристики (форма, размер, направление роста, ориентация).

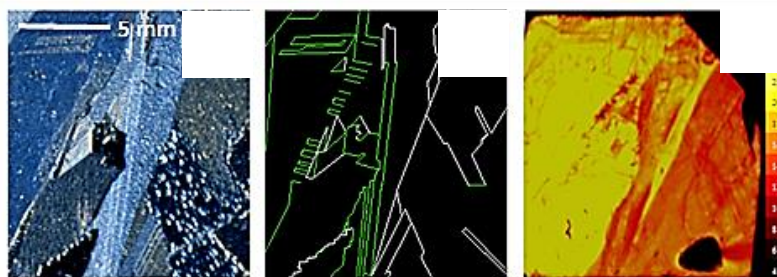


Рисунок 42 – Анализ фрагмента пластины поликристаллического кремния: а – сканированное изображение; б – распределение $\Sigma 3$ границ по углам наклона, в – LBIC (650 нм)

Хорошо видно, что левая часть образца с «зелеными» границами сильно отличается от правой части на карте распределения диффузионной длины (LBIC, рисунок 42, в). Данный эффект связан с фасетированным характером плоскости границ дендритов, основными составляющими которых являются фасетки с гранями $\{111\}$ и $\{112\}$ в соотношении, препятствующем проскальзыванию дислокаций.

4.4.1 Ориентация зерен.

Свойства поликристаллических материалов (электронные, оптические) в основном определены ориентацией зёрен, типом межзёренных границ характером распределения дефектов (дислокации, границы двойникования и преципитаты). Чтобы иметь полную картину влияния микроструктуры на свойства поликристаллических материалов необходимо установление характера взаимодействия дислокаций с границами двойникования $\Sigma 3$ в зависимости от их типа (наклон, кручение) и ориентаций составляющих их зёрен. Для анализа передачи скольжения дислокаций между двумя различно ориентированными зёрнами, образующими специальные границы $\Sigma 3$, в основном используют безразмерный коэффициент m' , суть которого заключается в установлении степени (угла) отклонения нормали к плоскости и направления скольжения одного зерна относительно другого зерна.

Значение фактора совместимости лежит в пределах $(0;1)$, где нулевое значение обозначает невозможность передачи скольжения между двумя зёрнами (направления и плоскости скольжения ортогональны), 1- прохождение дислокаций через границы без препятствий.

Основной проблемой при вычислении фактора совместимости является неоднозначность при выборе действительной системы скольжения: в программе пост обработки данных метода дифракции обратно рассеянных электронов m_{tex} учитывается лишь система скольжения с наибольшим значением фактора Шмида, игнорируя остальные системы с высоким показателем данного фактора. Более того, при использовании различных утилит

было отмечено следующее: ориентационные кубы, построенные в программе mtext (рисунок 43 б, и) и программах HKL Channel5 (рисунок 43 в,к), Gbgeom (рисунок 43 г,л) расположены зеркально относительно друг друга. Следовательно, системы скольжения для зёрен, построенные в различных утилитах, зеркальны (рисунок 43 д,ж).

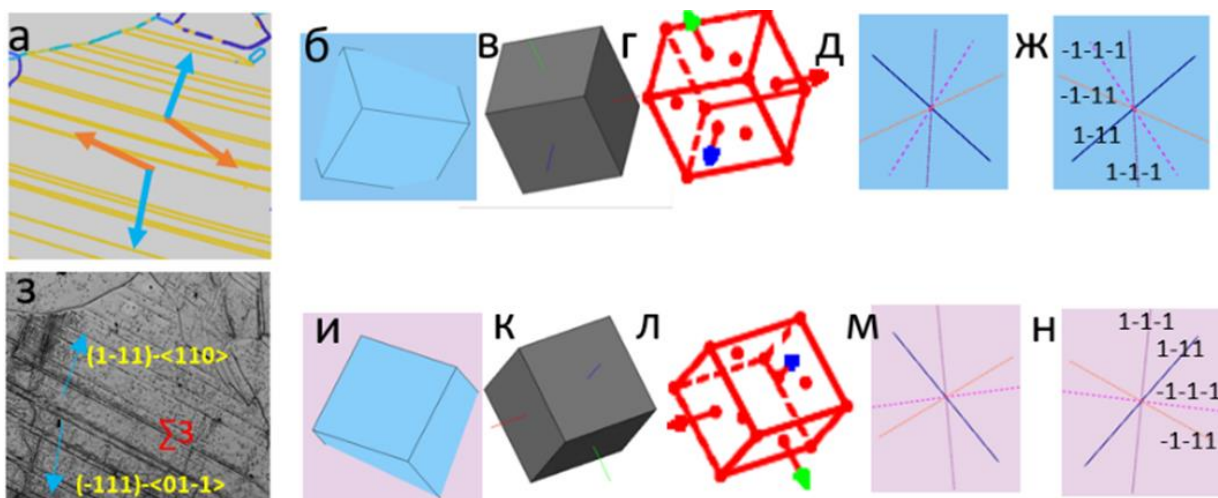


Рисунок 43 – а- карта совместимости; ориентационные кубы для зёрен 1 и 2, построенные в различных программах обработки данных ДОРЭ: б,и - mtext; в,к - atex; д,л - Channel HKL 5; е,м-GbGeom. Верхний ряд относится к зерну 1, нижний- к зерну 2

Таким образом, для устранения данной неоднозначности был применён метод ориентационных кубов. Суть метода заключается в нанесении известных для ГЦК материалов систем скольжения на ориентационный куб и сравнении с выявляемыми при селективном химическом травлении дислокациями. На оптическом изображении химического травления видно (рисунок 44 з), что именно метод ориентационных кубов (построенных в программе GbGeom) выявляет реальные направления скольжения дислокаций.

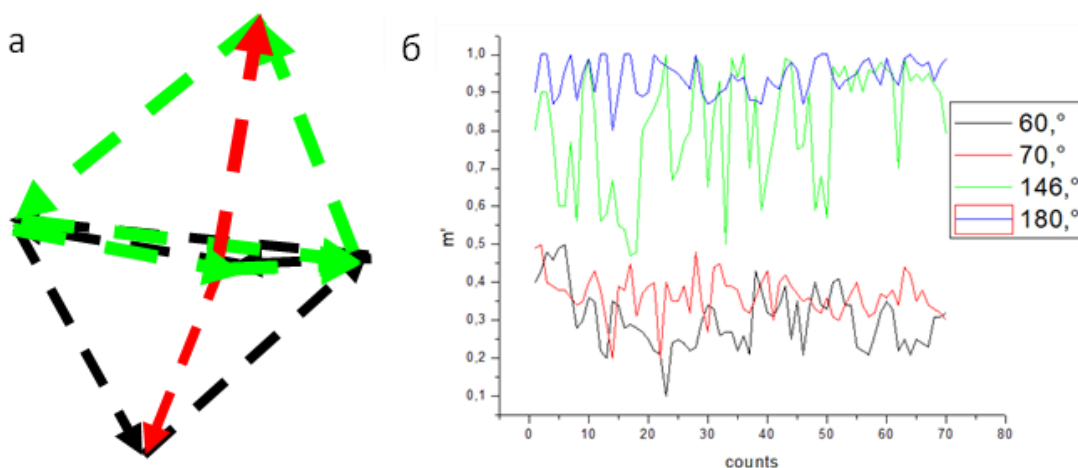


Рисунок 44 – а- совмещённые тетраэдры Томсона для двух разноориентированных зёрен, б- график зависимости углов разориентации границ (Θ) от m'

Правильность выбора данных систем скольжения можно подтвердить, нанеся их на тетраэдр Томпсона (рисунок 44 красные линии), где рёбра обозначают направления си-

стем скольжения. Только после правильного определения систем скольжения можно установить характер взаимодействия дислокаций с границами двойникования $\Sigma 3$. Так, границы двойникования $\Sigma 3$ с углом разориентации 180° обладают высоким m' (0,9-1), что свидетельствует о переходе дислокаций через границу зёрен $\Sigma 3$; границы зёрен с углом разориентации 60° и 70° характеризуются низким фактором совместимости (0,1- 0,5), следовательно, они не способны пропускать дислокации. Для границ с углом разориентации 146° характерны промежуточные значения фактора совместимости от 0,5 до 1. Около таких границ зёрен, как правило, скапливаются дислокационные кластеры.

Таким образом перед построением карт фактора совместимости систем скольжения в различно ориентированных зёрнах в программах пост обработки данных дифракции обратно-рассеянных электронов необходимо проверять правильно ли строится ориентационный куб, так как именно исходя из положения элементарной ячейки в пространстве и строятся направления и плоскости скольжения.

Только после правильного определения систем скольжения можно установить характер взаимодействия дислокаций с границами двойникования $\Sigma 3$. Так, неоднократно отмечено, что границы двойникования $\Sigma 3$ с углами разориентации 180° обладают высоким m' , что свидетельствует о переходе дислокаций через границу зёрен $\Sigma 3$. Границы с углами 60° и 70° – низким фактор совместимости, такие границы стопорят дислокации.

4.4.2 Термоэлектрические преобразователи

В 2023 г. проведены эксперименты по выращиванию кристаллов для термоэлектрических преобразователей на основе металлургического кремния вместо кремния полупроводникового. Одной из основных проблем кремниевых термоэлектрических материалов является высокое значение коэффициента теплопроводности, для решения которой традиционно используются структуры $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, в которых германий необходим для эффективного снижения фононной составляющей теплопроводности.

Получены слитки сильнолегированного кремния Si:P, выращенные методом направленной кристаллизации Бриджмена, со сравнительно небольшой (~5 ат.%) долей примеси германия в расчёте на то, что дополнительную роль в понижении коэффициента теплопроводности будет играть поликристалличность структуры, в которой рассеяние фононов будут усиливать границы зёрен.

Исследованы слитки мульткристаллического кремния, легированного фосфором до концентрации 0,4 ат. %, выращенные вертикальным методом Бриджмена в вакуумной электропечи РЕДМЕТ-10М. Исходные материалы: очищенный направленной кристаллизацией металлургический кремний в кусках (кремний плавки №873 от 1999 г., проведён-

ной на ЗАО «Кремний», Иркутская область, г. Шелехов); кристаллический германий (ГДГ-50) в порошке фракции ~ 1-10 мкм; кремний марки КЭФ-7 в порошке фракции ~ 1-10 мкм; фосфид кремния (SiP).

Используемый в работе фосфид кремния (SiP), изначально представлял собой структуру из игольчатых кристаллов, сросшихся в куски округлой формы до ~10 мм в поперечном размере с пустотами внутри. Проблема легирования кремния фосфором с помощью SiP в вакуумных электропечах заключается в инконгруэнтной сублимации данной фазы при нагревании до того, как в интервале температур от 1364 °С до температуры плавления чистого Si начнёт образовываться конденсат (рисунок 45). Так по расчётам в ПК «Селектор» при давлении 10^{-6} бар сублимация SiP начинается уже при 613 °С. Сверхинтенсивное разложение SiP имеет место выше отметки 1140 °С, для предотвращения которого требуется давление >20 бар чтобы обеспечить полную конденсацию фосфорного газа. При выращивании слитка в вакуумной электроустановке такие величины можно сравнить только с термическими напряжениями в растущем кристалле.

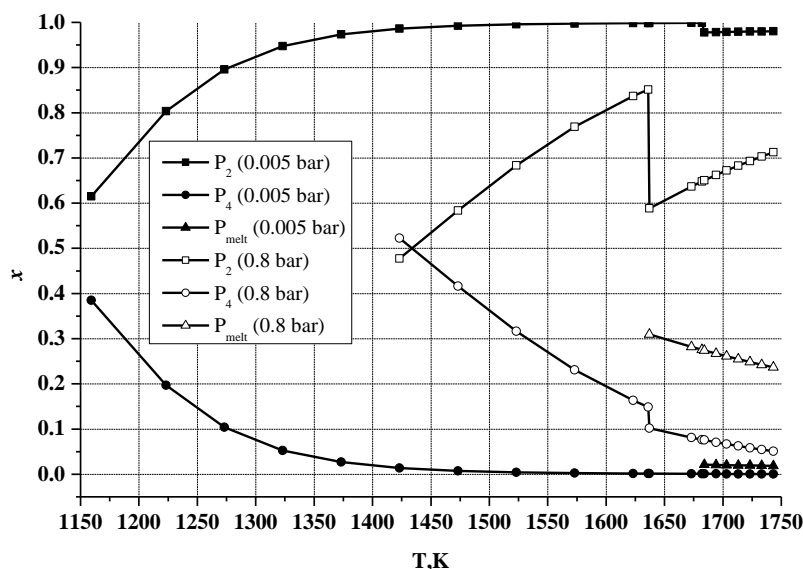


Рисунок 45 – Состав (в мольных долях) фосфорсодержащей газовой фазы над SiP при давлении 0.005 бар и 0.8 бар по расчётам в ПК «Селектор»

С целью предотвращения неконтролируемой возгонки SiP, температура жидкого растворителя была уменьшена до величин $T < 1140$ °С. Для того, чтобы образование расплава стало возможным уже при таких температурах, основываясь на Т-Х диаграммах би-

нарных систем Si-Ge и Si-P при давлении 1 бар (рисунок 46) был подготовлен порошок $Ge_{0.55}Si_{0.45}$, выравнивание состава которого предполагалось по мере роста температуры в интервале 938 °С – 1415 °С, заданном соответствующими температурами плавления чистых Ge и Si. Для создания указанных условий шихта в тигель укладывалась послойно:

- 1) На дно тигля из стеклоуглерода марки СУ-2000 укладывалась навеска кристаллического SiP.
- 2) Кусочки SiP присыпались сверху порошковой смесью №1 (рисунок 46) из 10 вес.% Si и 90 вес.% Ge. Состав №1 смеси примерно соответствует точке пересечения на диаграмме Si-Ge горизонтальной пунктирной линии $T=1140$ °С с линией ликвидуса.
- 3) Выше была засыпана порошковая смесь №2 (рисунок 46) из 40 вес.% Si и 60 вес.% Ge. Состав смеси №2 соответствует точке пересечения на диаграмме Si-Ge горизонтальной пунктирной линии $T=1140$ °С с линией солидуса.
- 4) Еще выше располагался порошок Si.
- 5) На самом веру располагались кусковой металлургический кремний, прошедший предварительную очистку направленной кристаллизацией.

Общая масса порошка из Ge и Si задавалась пропорциональной навеске укладываемого на дно тигля SiP.

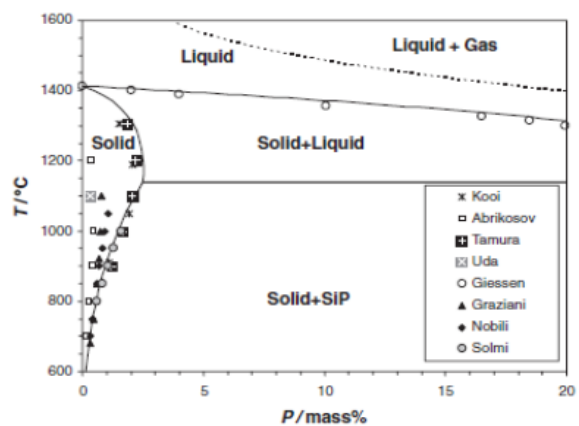
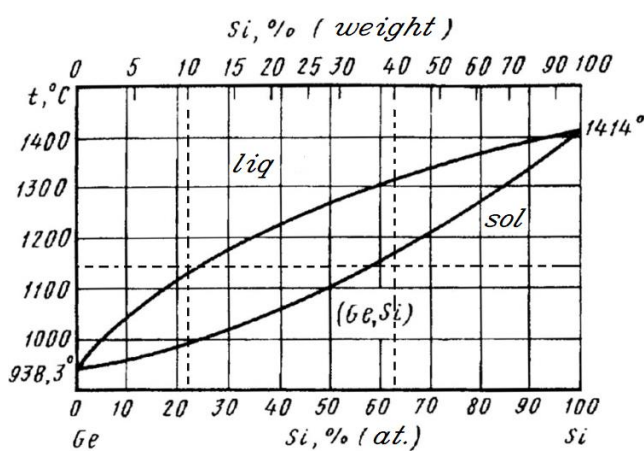


Рисунок 46 – Диаграммы Si-Ge (а) и Si-P (б). Вертикальные пунктирные линии указывают на состав смесей №1 и №2. Горизонтальная пунктирная линия соответствует максимально допустимой температуре SiP

Сканированные изображения продольных распилов слитков КРС199, КРС200, КРС201 показаны на рисунке 47. Фактическое содержание примесей в исходной загрузке: 1) слитка КРС199 - 8,43 вес.% германия и 1,74 вес.% фосфора ($Ge_{0.19}Si_{0.81}$); 2) слитка КРС200 - 17 вес.% германия и 3.6 вес.% фосфора ($Ge_{0.33}Si_{0.67}$). В состав исходной загрузки слитка КРС201 вошло меньше половины КРС200, отделённой параллельно оси роста, и в

1.76 раза больше её масса нелегированного металлургического кремния (средний состав соответствует $\text{Ge}_{0.14}\text{Si}_{10.86}$).



Рисунок 47 – Сканированные изображения продольных распилов слитков КРС199, КРС200, КРС201 (слева-направо)

Отличия условий выращивания КРС199 от условий выращивания КРС200 и КРС201 касаются давления аргона в камере выращивания (КРС199 – 0.12 атм., КРС200 и КРС201 – 0.2 атм.) и скорости выращивания (КРС199 – 2.2 мм/ч, КРС200 и КРС201 – 1.6 мм/ч). Скорость вращения тигля - 2 об/мин. Температура выдержки (гомогенизации) расплава составляла примерно 1485 °С в течение 30 мин., после чего следовало охлаждение до соответствия температуры дна тигля температуре плавления чистого Si 1412 °С. Полный ход перемещения тигля через осевой температурный градиент нагревателя до момента резкого снижения нагрева при выращивании всех трёх слитков составил 42 мм.

Распределение удельного электрического сопротивления, а также примесей фосфора и германия по высоте слитков показано на рисунках 48, 49 и 50, соответственно. Полуколичественный анализ распределения примесей был проведён на сканирующем электронном микроскопе TESCAN (ЦКП). Каждая точка на графике соответствует области анализа $\sim 1 \text{ мм}^2$.

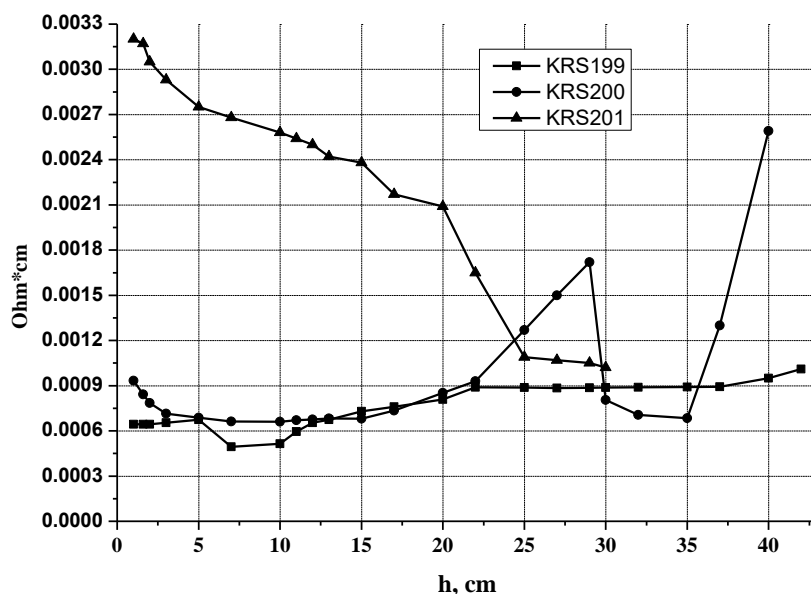


Рисунок 48 – Распределение УЭС в слитках

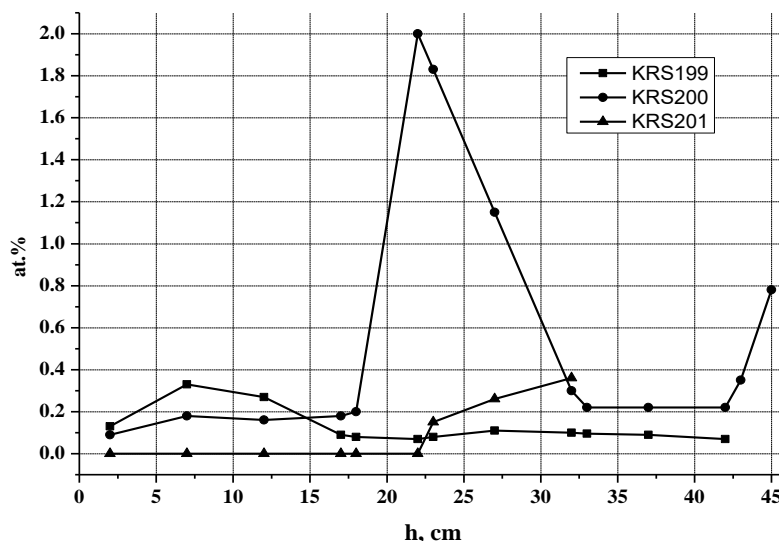


Рисунок 49 – Распределение фосфора в КРС199, КРС200, КРС201

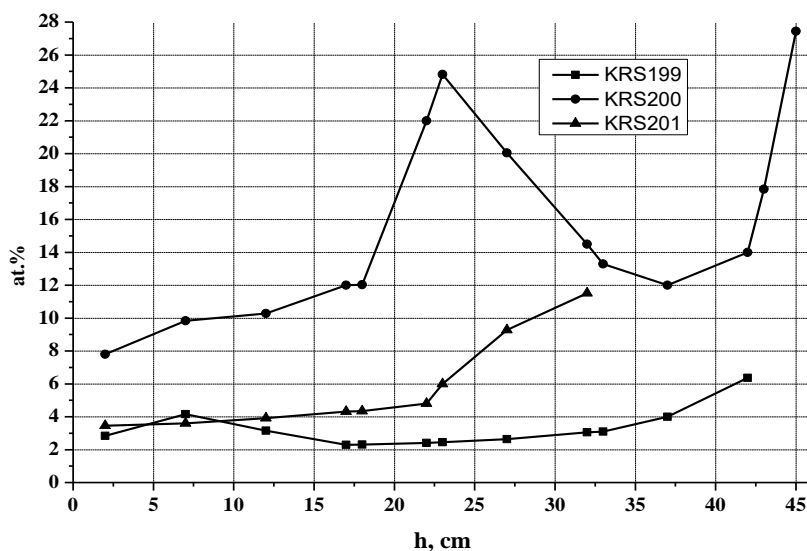


Рисунок 50 – Распределение германия в КРС199, КРС200, КРС201. Высота каждого слитка соответствует крайней точке на кривой распределения

Мы можем видеть, что при скорости 2.2 мм/ч умеренный захват примесей произошёл в нижней части слитка КРС199, тогда как при скорости 1.6 мм/ч слиток имеет нормальную столбчатую структуру в нижней части слитков КРС200 и КРС 201. Однако, в КРС200 в 2 раза большее содержание Р и Ge связано с наличием полостей и трещин в кристалле. Из-за отсутствия раннего захвата «избыточной» части примесей в КРС200 и КРС201 температура кристаллизации была на несколько десятков градусов ниже температуры затвердевания чистого Si, поэтому продвижение фронта кристаллизации за отведённое время получилось не полным. В отличие от КРС199 особенность областей захвата примесей в верхних частях слитков КРС200 и КРС201 заключается в наличии множества

включений в структуре, соответствующих SiP по стехиометрии (таблица 21, точка №18). Эти включения (тёмно-серые) приурочены к местам локализации германия (светлым областям на рисунках 51 и 52).

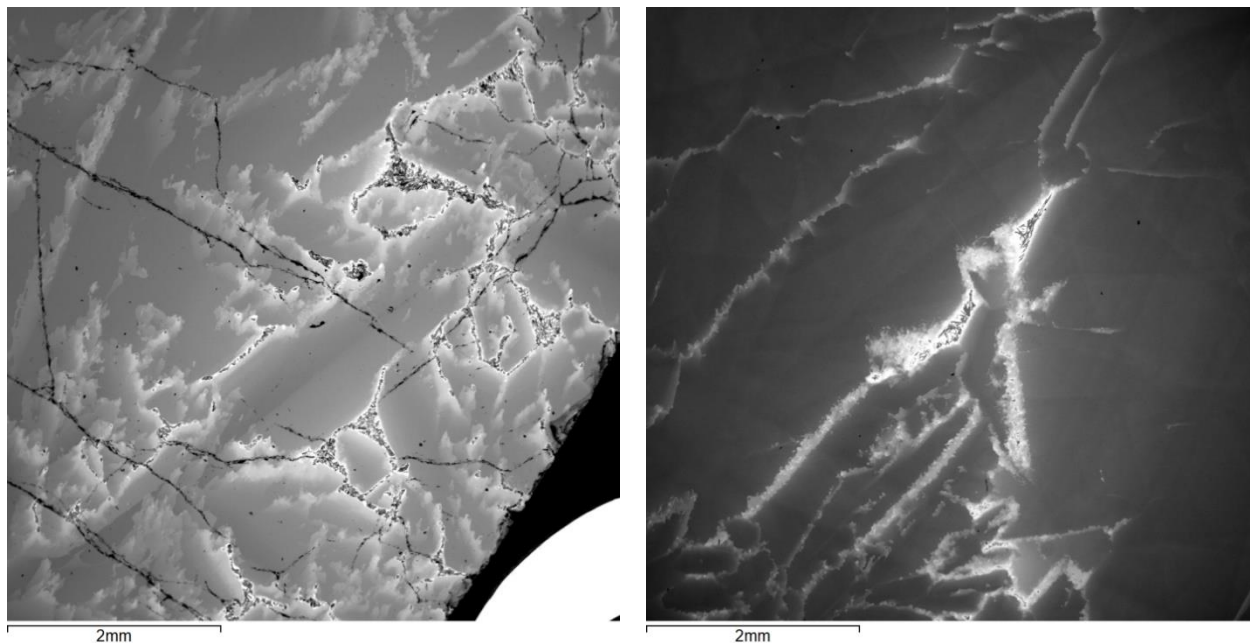


Рисунок 51 – Изображение во вторичных электронах участков областей захвата примесей в КРС200 (слева) и КРС201 (справа). Светлые области – места локализации германия, являющиеся оболочкой для находящихся внутри включений SiP (тёмно-серые)

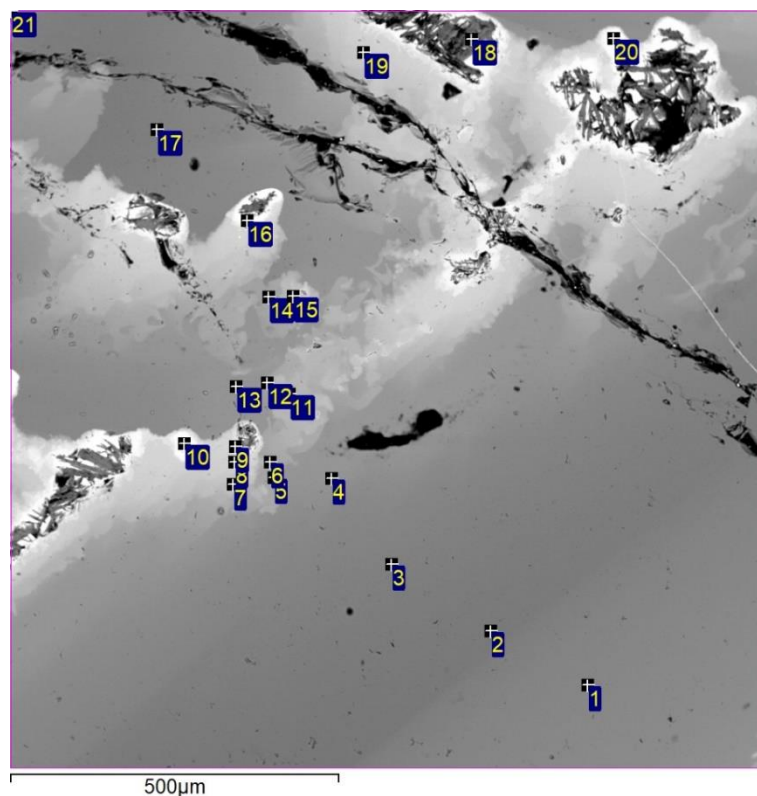


Рисунок 52 – Участок области КРС200 с точками/позициями для анализа элементного состава

В таблице 19, также обращает на себя внимание состав точек №16 и №20 без учёта фосфора, близкий к усреднённому составу порошковой фракции исходных загрузок для получения слитков КРС199 и КРС200. По-видимому, элементный состав окружения SiP существенно не меняется как в ходе плавления шихты, начиная с температуры ликвидуса ≈ 1240 °С для состава $\text{Ge}_{0.55}\text{Si}_{0.4}$ и заканчивая температурой выдержки расплава ≈ 1485 °С, а также в процессе направленной кристаллизации.

Таблица 19 – Элементный состав точек слитка КРС200 в области быстрой заморозки расплава

| № точки на рисунке 7 | Si (ат.%) | Ge (ат.%) | P (ат.%) | O (ат.%) |
|----------------------|-----------|-----------|----------|----------|
| 1 | 90.63 | 7.86 | 0.28 | 1.23 |
| 2 | 93.09 | 5.77 | 0.3 | 0.84 |
| 3 | 92.03 | 6.84 | 0.3 | 0.83 |
| 4 | 88.71 | 9.96 | 0.55 | 0.78 |
| 5 | 85.37 | 13.19 | 0.6 | 0.84 |
| 6 | 82.73 | 16.38 | 0.89 | - |
| 7 | 79.25 | 18.45 | 0.96 | 1.34 |
| 8 | 76.18 | 21.98 | 0.94 | 0.89 |
| 9 | 69.75 | 28.14 | 1.29 | 0.82 |
| 10 | 53.65 | 43.51 | 2.84 | - |
| 11 | 81.74 | 16.5 | 0.79 | 0.97 |
| 12 | 85.68 | 12.83 | 0.58 | 0.92 |
| 13 | 88.44 | 10.38 | 0.48 | 0.7 |
| 14 | 85.44 | 13.09 | 0.57 | 0.89 |
| 15 | 79.3 | 18.95 | 0.85 | 0.9 |
| 16 | 39.25 | 58.23 | 1.18 | 1.35 |
| 17 | 92.57 | 7.13 | 0.3 | - |
| 18 | 46.09 | 4.15 | 47.29 | 2.46 |
| 19 | 76.44 | 21.65 | 0.98 | 0.93 |
| 20 | 42.9 | 56.56 | 0.54 | - |
| 21 (вся область) | 84.07 | 11.23 | 2.13 | 2.57 |

Кроме того, из рисунках 51 и 52 видно, как состав $\text{Ge}_{0.55}\text{Si}_{0.4}$ частично заполняет межкристаллитное пространство (т.е. внутренние пустоты) большинства включений SiP. Если на рисунке 51 включения похожи на треугольники с вогнутыми сторонами, то в трёхмерном пространстве их логично представить в форме тетраэдров с вогнутыми гранями. Учитывая, что для Ge и Si плотность расплава выше плотности кристалла, вогнутость граней является результатом кристаллизации, направленной от тугоплавких областей с преобладанием кремния к центру включения, имеющего изначально сферическую форму. Таким образом, создаётся давление, необходимое расплаву $\text{Ge}_{0.55}\text{Si}_{0.4}$ для частичного проникновения в межкристаллитное пространство SiP.

Если создать сопоставимый с данными рисунка 52 и таблицы 19 разброс концентраций Ge в кремнии применительно к модели Пфанна распределения примеси при направленной кристаллизации, то в области быстрой заморозки расплава эффективный коэффициент распределения Ge в Si принимает значения в диапазоне от 0.5 до 0.6. Эти значения ожидаемо выше равновесного коэффициента распределения Ge в Si $k_0=0.33$. Однако, если аналогично оценивать распределение примеси Ge в направлении нормального роста по высоте слитков, то k_{eff} принимает значения в диапазоне от 0.15 до 0.25, что заметно ниже $k_0=0.33$ для чисто бинарной системы Si-Ge.

Низкий эффективный коэффициент распределения Ge, вероятно, связан с поверхностной сегрегацией Ge на границах газовой-твёрдых включений не разложившегося в жидкой фазе SiP [26]. По-видимому, в общем объёме жидкости над растущим кристаллом такое включение, находясь в жидкой оболочке состава $Ge_{0.55}Si_{0.4}$, удерживается за счёт поверхностного натяжения. Кроме того, комплексы «melt $Ge_{0.55}Si_{0.4}$ - SiP» изначально должны иметь некоторую плавучесть (близкую к нейтральной), снижающуюся с ростом температуры по мере выхода из них газовой фазы. Насыщение фосфором объёма расплава посредством газовой фазы идёт от областей с преобладанием Ge к областям с преобладанием Si (см. таблицу 19).

Для того чтобы газ начал покидать жидкую оболочку необходимо, чтобы давление во включении, определяемое по кривой возгонки SiP на рисунке 53, превышало значение

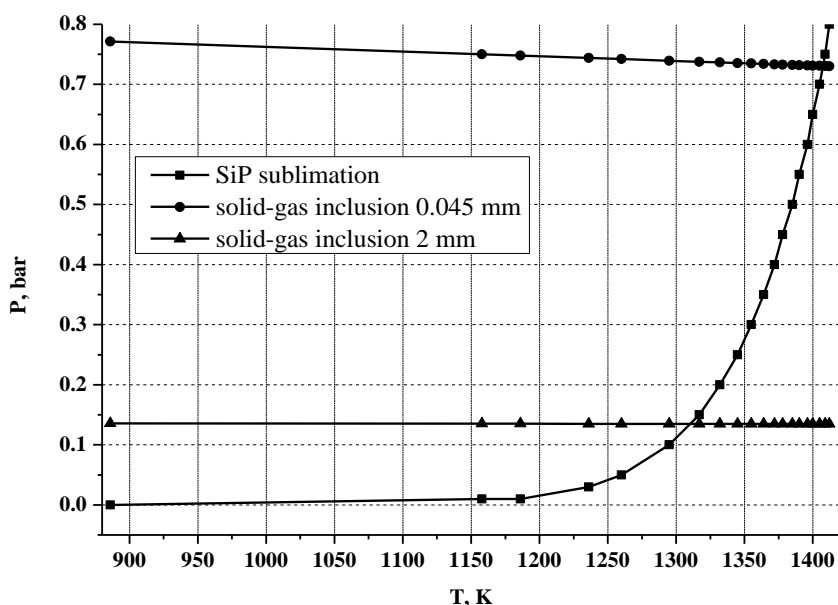


Рисунок 53 – Кривая сублимации SiP в интервале 613-1140 0С (внутреннее давление) и температурная зависимость внешнего давления для газовой-твёрдых включений размером 45 мкм и 2 мм при давлении в камере выращивания PAr = 0.12 бар (KPC199)

действующего на него внешнего давления, определяемого из равенства:

$$P = P_{Ar.} + P_{гидр.} + \Delta P \quad (1)$$

где $P_{амм.}$ – давление аргона в камере установки выращивания (>0.12 бар);

$P_{гидр.} = \rho gh$ – гидростатическое давление столба жидкости. На примере расплава $Ge_{0.16}Si_{0.84}$ (исходный состав КРС199 без фосфора) в максимуме составляет ~ 0.01 бар;

ΔP – добавка, обусловленная поверхностным натяжением (давление Лапласа);

Коэффициент поверхностного натяжения σ согласно работе [S. Amore и др.] для чистых Si и Ge характеризуется температурными зависимостями (2) и (3), соответственно:

$$\sigma_{Si} = 757 - 0.11 \times (T - 1687) \text{ [мН/м]} \quad (3)$$

$$\sigma_{Ge} = 616 - 0.07 \times (T - 1214) \text{ [мН/м]} \quad (4)$$

Тогда, согласно принятой S. Amore и др. модели, для усреднённого состава порошковой фракции исходных загрузок $Ge_{0.55}Si_{0.45}$ в приближении идеального раствора коэффициент поверхностного натяжения жидкой оболочки газовой-твёрдого включения и давление Лапласа характеризуется выражениями (4) и (5), соответственно:

$$\sigma = 0.45 \times (757 - 0.11 \times (T - 1687)) + 0.55 \times (616 - 0.07 \times (T - 1214)) = 809.7 - 0.088 \times T \quad (5)$$

$$\Delta P = 4\sigma/d = (3238.8 - 0.352 \times T)/d \quad (6)$$

где d – диаметр сферического газовой-твёрдого включения внутри жидкой оболочки, T – температура в Кельвинах.

Для оценки начального размера газовой-твёрдых включений имеет смысл ориентироваться на гранулометрический состав SiP в составе исходной шихты для выращивания слитка. После дополнительного измельчения наиболее крупных кусков SiP перед укладкой в тигель вышло таким образом, что для выращивания слитка КРС199 были использованы только крупные кусочки 2-5 мм, а для выращивания КРС200 больше половины навески составляла мелкокристаллическая фракция размером менее 100 мкм. Для оценки конечной формы и размеров газовой-твёрдых включений SiP следует ориентироваться на рисунки 51 и 52. На рисунке 51 значение видны включения ~1 мм. На рисунке 52 включения встречаются в размере от 6 до 200 мкм.

Практически горизонтальные прямые на рисунке 52 отражают в целом слабую зависимость Лапласова давления ΔP от температуры, которая для малоразмерных газовой-твёрдых включений лишь чуть более выражена. Согласно выражениям (1) и (5), чем меньше размер d газовой-твёрдого включения, заключённого в жидкую оболочку $Ge_{0.55}Si_{0.45}$, тем весомее вклад от добавки ΔP в выражении (1) (рисунок 54).

Таким образом, можно объяснить различие в УЭС слитков КРС199, КРС200 на рисунке 3 (КРС201 - разбавленный КРС200 относительно чистым Si в 2.76 раза), которое находится в целом сильной обратной корреляции с распределением фосфора. Минимальные и сопоставимые друг с другом значения УЭС 0.0005-0.001 Ом×см в КРС199 и КРС200

мы наблюдаем в нижних частях слитков. В основном это связано с сопоставимой массой крупной фракции в навеске SiP, поскольку именно от крупных газовой-твёрдых включений SiP, находящихся под малым давлением поверхностного натяжения, происходит низкотемпературное насыщение жидкой фазы газообразным фосфором. По результатам измерения эффекта Холла (4-зондовый метод Ван-Дер-Пау) количество электрически активного фосфора в слитке KPC199 находится в интервале 0.21-0.51 ат.%. .

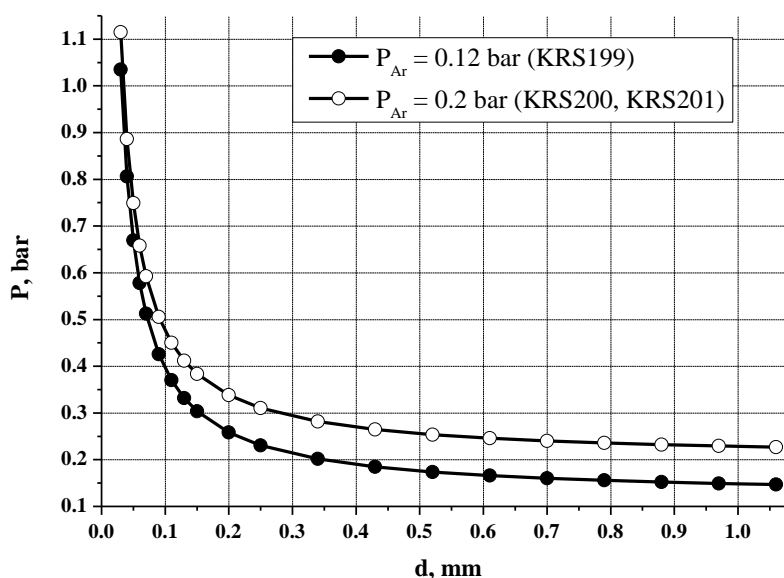


Рисунок 54 – Влияние размера газовой-твёрдого включения на основе SiP на внешнее давление, оказываемое на него жидкой оболочкой Ge_{0.45}Si_{0.55}, при температуре 1140 °С

Это соответствует интервалу 10-25 % фосфора в исходной загрузке. Значения УЭС на уровне от 0.0013 до 0.0026 Ом×см мы видим в области быстрой заморозки расплава в слитке KPC200, отсутствующей в KPC199. Объясняется это поверхностной сегрегацией Ge вблизи газовой-твёрдых включений оставшегося фосфида кремния и сильной прямой корреляцией в распределении P и Ge в кремнии. При этом очевидно, что за концентрацию носителей заряда в полупроводнике Ge_xSi_{1-x} в большей степени отвечает существенно преобладающий компонент, т.е. в нашем случае - Si. Равномерности распределения примеси фосфора и УЭС в KPC199 дополнительно способствовала повышенная скорость кристаллизации, а отсутствию газовой-твёрдых включений SiP дополнительно способствовало пониженное давление аргона в камере электроустановки.

Наибольшее полученное значение ZT (термоэлектрической добротности) в слитке KPC199 при температуре 800 °С составило 0,49, что является близким к мировому рекорду результатом для чистого кремния, т.е. содержащего в составе только атомы легирующей примеси [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении выделим наиболее важные результаты, полученные в 2023 году.

Проведена модернизация установки СЗВН-20, которая позволила значительно повысить возможности и повторяемость процессов выращивания монокристаллов, поскольку обеспечивается непрерывная запись лог-файлов физических параметров, а также, некоторые действия оператора. Использование ПЛК (промышленный логический контроллер) позволяет гибко и быстро настраивать оборудование, добавлять новые модули, переназначать датчики, менять алгоритм работы. Система обеспечивает защиту оборудования от превышения допустимых пределов регулирования, недопустимых температур, потери вакуума и аварий в электрической сети.

Выращены и исследованы оптические спектры (ИК, видимый, УФ, ВУФ диапазоны) радиационных центров в кристаллах смешанных тройных фторидов CaSrBaF_6 . Рентгеновское облучение кристаллов CaSrBaF_6 с высокой эффективностью создает центры окраски с максимумом поглощения около 270 нм, которые при нагревании разрушаются в интервале 120 -250 С. Фотолюминесценция радиационных центров окраски характеризуется полосами люминесценции в красной и ближней инфракрасной областях. Полосы поглощения радиационных центров окраски располагаются между полосой стабильных дырочных F_3^- центров (около 200 нм) и полосой F центров (около 360 нм) в щелочно-земельных фторидах.

Установлено положение возбужденных $4f^{n-1}5d^1$ уровней Dy, Er и Yb в запрещенной зоне кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . Показано, что малая ширина линий $4f^n - 4f^{n-1}5d^1$ переходов в спектрах поглощения и возбуждения обусловлена экранировкой 5d оболочки внешними 6s и 5p оболочками.

Построена модель переноса энергии в галоидных кристаллах SrBrI и BaBrI. Наиболее эффективным механизмом передачи энергии является резонансный перенос энергии от экситонов на ионы активатора.

На основании полученных данных и ранее приведенных в литературе построена диаграмма относительного положения лантаноидов в запрещенной зоне стиллуэллита.

На основании исследования термического разрушения центров окраски в кристаллах SrF_2 показано, что процесс окисления редкоземельных ионов до трехвалентного состояния в радиационно-окрашенных кристаллах SrF_2 обусловлен термостимулированным выходом электрона в зону проводимости.

Предложен, реализован и протестирован новый неэмпирический метод гибридных квантово-химических расчетов. Новому методу дано название SML - Seamless Multilayer («Бесшовный многоуровневый метод»). Главная новизна предлагаемого подхода заклю-

чена во втором слагаемом - оно гарантирует, что все граничные эффекты на краю квантового кластера будут рассчитаны тем же методом, что и квантовый кластер в целом. Вычитание этого слагаемого приводит к точной компенсации ошибок, причем для нее не требуется никакой параметризации на границе квантового кластера. Новый метод реализован в программном коде SEAMLESS, который использует пакет PSI4 для квантово-химических расчетов. Тестовые расчеты, проведены для кристаллического и аморфного диоксида кремния, оксидов бора и алюминия, фторида лантана и фторхлорида стронция.

С помощью *ab initio* расчетов исследованы кристаллы BaF_2 , активированные ионами La^{3+} и Lu^{3+} . Показано, что при введении примеси La^{3+} появляется подзона, связанная с уровнями $5p^6 La^{3+}$. Эта подзона лежит несколько глубже первой основной зоны кристалла BaF_2 ; поэтому при сильном возбуждении в этих кристаллах можно ожидать более низкоэнергетической быстрой люминесценции.

Для ряда дигалогидов бария и стронция $BaBrI$, $BaClBr$, $SrBrI$, $SrClI$ были проведены расчеты электронной структуры и оптических свойств примесного иона Eu^{2+} . Расчеты проводились методом CASSCF с учетом спин-орбитального взаимодействия.

В результате обобщения полученных ранее и новых минералого-петрографических и геолого-геохимических данных по кварцитам и жильному кварцу в пределах Ока-Урикского, Урда-Гарганского и Урунгенурского блоков в западной части Гарганской глыбы, а также Холбинского блока в северной части сделано заключение о том, что осветление кварцитов происходило вследствие динамо-метаморфического преобразования (перекристаллизации) исходных кварцитов и связано с коллизией Дунгужурской островной дуги на окраину Гарганского микроконтинента. Осветленные разновидности кварцитов характеризуются пониженными содержаниями элементов-примесей и могут формироваться в толще пигментированных углистым веществом кварцитов образуя пластообразные или линзовидные тела. Кварциты прорываются интрузивными телами различного генезиса и состава и интенсивно метасоматизируются на контакте с образованием метасоматических разностей с повышенными содержаниями элементов-примесей. Источником вещества для части кварцевых жил иркутной свиты являются вмещающие кремнисто-карбонатные породы, для других жил - магматические породы.

Полученные первые данные о минеральном и изотопно-геохимическом составе кварцсодержащих жил Кулиндинского участка позволяют сделать заключение об общем источнике вещества для пегматитовых и, возможно, кварцевых жил. В жилах выявлены такие минералы, как мусковит и Fe-мусковит, гидрослюды, биотит, гидроокислы железа, калиевые полевые шпаты, кислые плагиоклазы, каолинит и галлуазит, титанит и лейкоксен, апатит, циркон и монацит, рудный минерал. Температуры гомогенизации флюид-

ных включений в кварце составляют $300 \pm 5^\circ\text{C}$. P-T условия захвата включений составляют 340°C при 1 кбаре. Жилы подверглись перекристаллизации и грануляции, что вызвало вынос минеральных включений в межзерновое пространство. Низкие содержания титана и германия в отдельных пробах могут говорить о невысоких температурах перекристаллизации кварца и низких содержаниях структурных примесей и, следовательно, высоких перспективах получения качественных кварцевых концентратов.

На основе исследования процессов электроимпульсного измельчения, магнитной сепарации, дешламации, химического обогащения, высокотемпературной прокали и финишной плазменной обработки кварцевой крупки из кварцитов Восточного Саяна разработана схема получения высокочистых кварцевых концентратов. Разработана и изготовлена установка, позволяющая объединить в одном непрерывном цикле процессы дешламации и химического обогащения кварцевых концентратов. Предложенный комплекс процессов позволяет построить всю схему обогащения по мокрой схеме без дополнительных процессов сушки кварцевых концентратов, что существенно упрощает реализацию, повышает производительность и снижает себестоимость получения кварцевых концентратов.

На основе исследования гранулометрического шлифов показано, что мелкозернистый кварцит имеет наименьший средний размер зёрен (0,16 мм), основной объём которых (71,21 %) находится в диапазоне размеров зёрен от 0,1 до 0,4 мм. В крупных зёрнах от 0,4 мм сосредоточено 27,89% объёма. Он подвергнут наименьшим метаморфическим преобразованиям (наименьшие температура и давление) из всех трёх типов, и не имеет признаков пластической деформации. Сливной кварцит представляет собой дальнейшую форму метаморфического преобразования мелкозернистого кварцита при однородном росте зёрен, также без признаков пластической деформации. Он имеет наибольший средний размер зёрен (0,25 мм). Их основной объём (90,82 %) находится в диапазоне размеров от 0,3 мм, в крупных зёрнах от 0,4 мм сосредоточено 72,25 % объёма. Суперкварцит, в отличие от мелкозернистого и сливного кварцитов, был подвергнут пластической деформации и испытывал перекристаллизацию в режиме вращения субзёрен. Основной объём зёрен (86,80%) находится в диапазоне размеров от 0,3 мм, как и у сливного кварцита. Он имеет наибольший процент объёма (79,53 %) сосредоточенный в крупных зёрнах более 0,4 мм. Несмотря на это, средний размер зёрен — 0,15 мм и близок к мелкозернистому кварциту. Самые мелкие зёрна менее 0,1 мм, сосредоточены вдоль границ крупных зёрен, что обусловлено режимом перекристаллизации. Крупные зёрна характеризуются волнистым погасанием и удлинённой формой, характерные из всех трёх типов только для суперкварцита.

Было показано, что в целом, после травления и химического обогащения происходит значительное снижение примесей, при этом сильное влияние на содержание железа и алюминия оказывает ручная рудоразборка. Кроме того, применение корреляционного анализа показывает связь Al-K-Mg, что говорит о том, что Al в данных образцах является не структурным элементом кварца, а частью примеси, вероятно слюды. Методами машинного обучения были изучены примеси, содержание которых наиболее характерно позволяет разделить образцы кварца по цвету и месторождению. Так, показано, что за цвет отвечает взаимное содержание таких примесей как Al-Mn, а разделение образцов по месторождению достигается по содержанию примесей Al-Fe.

Структурно-текстурные особенности исходного материала оказывают влияние на кинетику фазового перехода кварц-кristобалит. В сырье, взятом из одного участка, но обладающем разной структурой (суперкварциты и сливные) наблюдается различная скорость фазового перехода при любых условиях эксперимента. Например, в атмосфере аргона средняя скорость фазового перехода кварцевых концентратов из сливного была в 2 раза выше, чем средняя скорость перехода кварцевых концентратов из суперкварцита. Наличие инертной атмосферы при высокотемпературной обработке кварцевых концентратов увеличивает скорость фазового перехода кварц-кristобалит в 2,5 раза.

Методом нейронной сети и алгоритмом преобразования Хафа определены $\Sigma 3$ границы на изображениях макроструктуры пластин поликристаллического кремния. Зонирование макроструктуры (модельный метод Gaussian mixture) позволило установить долю (занимаемую площадь) и расположение дендритных зон. Экспериментально установлено, что в дендритных зонах наблюдается минимальная для исследуемого слитка плотность дислокаций и, соответственно, высокие значения диффузионной длины и времени жизни ННЗ. Также анализ фактора Шмида дендритных зерен указывает на то, что при деформациях эти зоны будут деформироваться по направлению двойникования (образовывать нано двойниковые $\Sigma 3$ границы).

Сформулированы основные требования к процессу выращивания методом Бриджмена кремния для термоэлектрического применения, легированного германием и фосфором с помощью SiP. Так, скорость выращивания слитка в диапазоне значений 1.6-2.2 мм/ч должна обеспечивать эффективные коэффициенты распределения P и Ge, близкие единице, при минимальном количестве в расплаве газовой-твёрдых включений SiP. Давление аргона в рабочей камере (~0.1 бар), с одной стороны, должно быть достаточно большим, чтобы свести к минимуму сублимацию SiP при температурах ниже точки плавления чистого Ge (938 °C). С другой стороны, оно должно быть достаточно низким, чтобы при температурах выше точки ликвидуса жидкой оболочки газовой-твёрдых включений SiP (в

нашем случае ≈ 1240 °С) минимально препятствовать выходу из них фосфорсодержащей газовой фазы. Наибольшее полученное значение ZT (термоэлектрической добротности) в слитке КРС199 при температуре 800 °С составило 0,49, что является близким к мировому рекорду результатом для чистого кремния.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ушаков С. Н., Усламина М. А., Пыненков А. А., Мишкин В. П., Нищев К. Н., Кузнецов С. В., ... & Федоров П. П. Выращивание и физические свойства монокристаллов CaSrBaF_6 // Конденсированные среды и межфазные границы- 2021.- 23(1). С. 101-107.
2. Pankratov V., Kotlov A. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.- 2020.- Vol. 474. - P. 3540 .
3. Radzhabov E., Shendrik R., Pankratov V., Chernenko K. Fine structure of 4f-5d absorption spectra of $\text{MeF}_2\text{-Yb}^{3+}$ in the vacuum ultraviolet region under synchrotron excitation. // Optical Materials.-2023.-Vol. 135. P. 113235.
4. Фигура П.В., Непомнящих А.И., Раджабов Е.А. Дырочные (F²⁻)-центры в кристаллах CaF_2 // Оптика и спектроскопия – 1998.-N 65. В.4.- С.940-942.
5. Непомнящих А.И., Раджабов Е.А.. X³⁻-центры в кристаллах LiF // Оптика и спектроскопия. - 1980. - Vol. 48, No 3. С. 631-632.
6. Garlick G. F. J. and Gibson A. F. The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors // Proc. Phys. Soc. – 1948.-Vol. 60. P. 574.
7. Dorenbos P. A review on how lanthanide impurity levels change with chemistry and structure of inorganic compounds // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2013.- Vol. 2(2). R3001-R3011.
8. Krzhizhanovskaya Maria G., Kopylova Yu O., Obozova Ekaterina D., Zalesskii Viacheslav G., Lushnikov Sergey G., Gorelova Liudmila A., Shilovskikh Vladimir V., Ugolkov Valeriy L., Britvin Sergey N., and Pekov Igor V. Thermal evolution of stillwellite, CeBSiO_5 , a natural prototype for a family of NLO-active materials // Journal of Solid State Chemistry.-2023. Vol.318. P. 123786.
9. Karthikeyani A., Sathriya N., and Anbukumaran K. Photo luminescence studies of stillwellite type Eu^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} co-doped lanthanum borosilicate up conversion luminescent materials for solar energy applications // Materials Today: Proceedings.-2020. Vol. 23. P. 123-130.
10. Кузнецов А.Б., Летникова Е.Ф., Вишневская И.А. и др. Sr-хемостратиграфия карбонатных отложений осадочного чехла Тувино-Монгольского микроконтинента // Доклады Академии наук.- 2010.- Vol. 432(3). С. 350–355.
11. Кузьмичев А.Б. Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. – М.: ПРОБЕЛ-2000., 2004. – 192 с.

12. Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // ДАН.- 2003.- Т. 390, № 2. С. 219-223.
13. Непомнящих А.И., Демина Т.В., Жабоедов А.П., Елисеев И.А., Лесников П.А., Лесников А.К., Паклин А.С., Романов В.С., Сапожников А.Н., Сокольникова Ю.В., Федоров А.М., Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю. Оптическое кварцевое стекло на основе суперкварцитов Восточного Саяна // Физика и химия стекла. - 2017.- Т. 43 (3). С. 288—295.
14. Аюржанаева Д.Ц., Федоров А.М., Мазукабзов А.М., Непомнящих А.И., Очирова Э.А., Посохов В.Ф. Механизмы формирования химически чистых кварцитов Бурал-Сардыкского месторождения // Геология и геофизика.- 2020.- Т. 61 (10). С. 1316—1330.
15. Волкова М.Г., Непомнящих А.И., Федоров А.М., Махлянова А.М., Брянский Н.В. Флюидные включения в «суперкварцитах» месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян) // Геология и геофизика. – 2017. Т. 58 (9). С. 1324—1331.
16. Гордиенко И.В., Метелкин Д.В., Ветлужских Л.И. Строение Монголо-Охотского складчатого пояса и проблема выделения Амурского микроконтинента // Геология и геофизика. - 2019.- N 60(3). С. 318-341.
17. Evensen N. M., Hamilton P. J., O’Nions R. K. Rare-earth abundances in chondritic meteorites // *Geochim Cosmochim.* – 1978.- Acta 42(8). P.1199–1212.
18. Schrön, W., Schmädicke, E., Thomas, R. and Schmidt, W. Geochemische Untersuchungen an Pegmatitquarzen // *Zeitschrift für Geologische Wissenschaften.* – 1988.- Vol. 16. P. 229-244.
19. Goëtze J. Chemistry, textures and physical properties of quartz - geological interpretation and technical application // *Mineralogical Magazine.* – 2009. - Vol. 73(4), P. 645–671.
20. Steele-MacInnis M. Fluid inclusions in the system H₂O-NaCl-CO₂: An algorithm to determine composition, density and isochore // *Chemical Geology.*- 2018.- Vol. 498. P. 31-44.
21. Махлянова А.М., Брянский Н.В., Непомнящих А.И. Применение лазерной абляции для исследования газово-жидких включений в природном кварце методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2015. - Т. 79 № 2. С. 226–229.
22. Непомнящих А.И., Жабоедов А.П., Волкова М.Г., Федоров А.М., Яшин В.Н. Комбинированная технология обогащения кварцитов Восточного Саяна // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых.* – 2019.- №3. С. 113-121.
23. Непомнящих А. И., Волкова М. Г., Жабоедов А. П., Федоров А. М.. Кварцевые концентраты на основе сливного кварцита // *Неорганические материалы.*- 2018.- Т. 54, № 8. С. 850–853.

24. Nakajima K. et al. Arrangement of dendrite crystals grown along the bottom of Si ingots using the dendritic casting method by controlling thermal conductivity under crucibles // *Journal of Crystal Growth*. – 2011. – T. 319. – №. 1. – C. 13-18
25. Huang J. et al. Control of dislocation clusters by artificially-introduced micro-twins in cast-mono silicon // *Journal of Crystal Growth*. – 2022. – T. 596. – C. 126820
26. Amore S., et al. Thermodynamic and surface properties of liquid Ge–Si alloys // *Condensed Matter Physics*.- 2013.- *Calphad* 44.
27. Liu Z. et al. High-performance n type Ge-free silicon thermoelectric material from silicon waste // *ACS Applied Materials & Interfaces*.- 2021.- V. 13. P. 47912–47920.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Опубликованные статьи по проекту – 2023 г.

1. Radzhabov E., Shendrik R., Pankratov V., Chernenko K. Fine structure of 4f–5d absorption spectra of MeF₂-Yb³⁺ in the vacuum ultraviolet region under synchrotron excitation // *Optical Materials* .- 2023.-Vol. 135. P. 113235 10.1016/j.optmat.2022.113235

2. Раджабов Е., Шендрик Р., Панкратов В. Спектроскопия лантаноидов f13 во фторидных кристаллах // *Оптика и спектроскопия*. – 2023. – Vol. 131(4). С. 466, 10.21883/OS.2023.04.55549.54-22

3. Софич Д. О., Шендрик Р. Ю. Спектроскопия двухвалентного самария в монокристаллах иодида цезия // *Оптика и спектроскопия*. – 2023. – Т. 131. – №. 5.

4. Kovtunets E., Subanakov A., Sofich D., Spiridonova T., Paklin A., Bazarov B., Bazarova J. Crystal structure, conductivity, vibrational, spectroscopic and thermal properties of Rb₃Eu₃ [BO₃]₄ // *Solid State Sciences*.- 2023.- P. 107364.

5. Zvereva M., Zhmurova A., Shendrik R. The Use of Spectral Methods for the “Ensemble” Assessment of Synthesis Dynamics of the Arabinogalactan-Stabilized Selenium Nanoparticles. *J Clust Sci* (2023). <https://doi.org/10.1007/s10876-023-02525-5>

6. Мысовский А.С., Паклин А. С. Моделирование расплавов SiO₂ и процессов образования стекол методом молекулярной динамики // *Физика и химия стекла*.- 2023.- Т. 49, Vol. 3. С.294-312

7. Mysovsky A.S., Bogdanov A.I. Seamless-Multi-Layer (SML) – a novel total energy partition scheme for embedded and hybrid calculations // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2023.- Vol. 19(23). P. 8839-8854. (16.11.2023) DOI: 10.1021/acs.jctc.3c00666 (ИФ = 5,5 Q1 Q2)

8. Mysovsky A.S., Bogdanov A. I. New formulation of hybrid QM/MM method for studying crystalline and amorphous solids // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* // 2023, Volume 87, Supplement issue 1, S111–S115. <https://doi.org/10.1134/S1062873823704476>

9. Myasnikova A.S., Bogdanov A. I. Ab initio study of BaF₂ crystals doped with La³⁺ and Lu³⁺ ions at low pressure // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*.- 2023.- Vol. 87. P. S111-S115 Supplement issue 1, October 6, 2023, S111–S115. <https://doi.org/10.1134/S1062873823704488>

10. Непомнящих А.И., Федоров А.М., Жабоедов А.П., Волкова М.Г.. Высокоочищенные кварциты Восточного Саяна // *Геология и геофизика*. – 2023.- № 8. С.1205-1215.

DOI: 10.15372/GiG2023128

11. Пальянов Ю.Н., Непомнящих А.И.. Современные проблемы экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии // Геология и геофизика.- 2023.- N 8. С. 1069-1072. DOI: 10.15372/GiG2023134
12. Жабоедов А.П., Непомнящих А.И., Елисеев И.А., Федоров А.М. Кварцевые концентраты на основе кварцитов Уренгенурского блока // Обогащение руд.- 2023.- №4, С. 20-25. DOI: 10.17580/or.2023.04.04
13. Mashkovtsev R.I., Zhaboedov A.P., Nepomnyashchikh A.I.. Paramagnetic Defects in High-Purity Quartz and Cristobalite Grits after Various Stages of Purification // Silicon.- 2023. doi.org/10.1007/s12633-023-02829-1
14. Дорохин М.В., Кузнецов Ю.М., Демина П.Б., Ерофеева И.В., Здоровейщев А.В., Вельд М.В., Здоровейщев Д.А., Завражнов А.Ю., Некрылов И.Н., Пещерова С.М., Пресняков Р.В., Сахаров Н.В.. Применение метода Бриджмена для получения термоэлектрического кремния, легированного германием и фосфором // Перспективные материалы.- 2023.- №9, С. 26-35. DOI: 10.30791/1028-978X-2023-9-26-35
15. Mamontova S.G., Zelentsov S.Z., Dergin A.A. Experience of Calculation Factor of the Structural Complexity Coefficient for Structural Challenges Describe the Regularities of Genetic Inheritance Structure Under Crystallization of Berillian Indialite. In: Marin, Y. (eds) XIII General Meeting of the Russian Mineralogical Society and the Fedorov Session. GMRMS 2021 // Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-031-23390-6_83 (15.02.2023)
16. Pesheroва S.M., Osipova E.A., Chueshova A.G., Kolesnikov S.S., Ryb'yakov M.Yu., Kuznetsov A.A., Arshinskii V.L. A Method for Fast Identification of Orientation Parameters of Multicrystalline Silicon // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. - 2022.- 58(6). P. 594-601 (20.03.2023) DOI: 10.3103/S8756699022060085)
17. Chukanov Nikita V. et al. Crystal Chemistry, Thermal and Radiation-Induced Conversions and Indicatory Significance of S-Bearing Groups in Balliranoite // Minerals. - 2023. - Vol. 13. № 6. P. 822.
18. Sapozhnikov A.N. et al, Slyudyankaite, $\text{Na}_{28}\text{Ca}_4(\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_4)_6(\text{S}_6)_{1/3}(\text{CO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new sodalite-group mineral from the Malo-Bystrinskoe lazurite deposit, Baikal Lake area, Russia // American Mineralogist.- 2023.- 108 (9). P.1805–1817.
doi: <https://doi.org/10.2138/am-2022-8598>

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

| Список научных сотрудников, задействованных в проекте. | | | |
|--|-------------------------------------|---------------|--|
| ФИО | Должность | Раздел | |
| Непомнящих А.И. | Главный научный сотрудник, д.ф-м.н. | 31.1; 4.1-4.3 | |
| Раджабов Е.А. | Главный научный сотрудник, д.ф-м.н. | 1.2 | |
| Егранов А.В. | Ведущий научный сотрудник, д.ф-м.н. | 1.4 | |
| Мысовский А.С. | Старший научный сотрудник, к.ф-м.н. | 2.1 | |
| Федоров А.М. | Старший научный сотрудник, к.г-м.н. | 3 | |
| Мясникова А.С. | Старший научный сотрудник, к.ф-м.н. | 2.2; 4.1.3 | |
| Шалаев А.А. | Старший научный сотрудник, к.ф-м.н. | 4.3 | |
| Шендрик Р.Ю. | Старший научный сотрудник, к.ф-м.н. | 1.3;1.4; 1.6 | |
| Гармышева Т.Ю. | Старший научный сотрудник, к.ф-м.н. | 1.5 | |
| Пещерова С.М. | Старший научный сотрудник, к.ф-м.н. | 4.4 | |
| Богданов А.И. | Старший научный сотрудник, к.ф-м.н. | 2.3 | |
| Жабоедов А.П. | Старший научный сотрудник, к.т.н. | 4.1 | |
| Софич Д.О. | Научный сотрудник, к.ф-м.н. | 1.1; 1.7 | |
| Пресняков Р.В. | Научный сотрудник, к.ф-м.н. | 4.4.2 | |
| Чуклина Н.Г. | Научный сотрудник, к.ф-м.н. | 2.3 | |
| Паклин А.С. | Младший научный сотрудник | 4.3 | |
| Зимин М.Д. | Младший научный сотрудник | 3.2; 4.1.1 | |
| Чуешова А.Г. | Младший научный сотрудник | 4.4.1 | |

Аспиранты

| | |
|--------------------------------|---------------------------|
| Теренин С.Ю. | Младший научный сотрудник |
| Инженерно-технический персонал | |
| Елисеев И.А. | Начальник ОУ, к.т.н. |
| Чачанагова О.И. | Ведущий инженер, к.г-м.н. |
| Середкин Е.А. | Ведущий инженер |
| Пономарёва В.Ю. | Ведущий инженер |
| Бобина Н.С. | Ведущий инженер |
| Ивашечкин В.Ф. | Главный специалист |
| Соломеин О.Н. | Ведущий инженер |
| Непомнящих А.А. | Ведущий инженер |
| Романов В.С. | Ведущий инженер |
| Козловский В.А. | Ведущий инженер |
| Шпак Е.О. | Ведущий инженер |
| Русаков А.И. | Старший инженер |
| Кохов А.И. | РВК |
| Непомнящих Е.А. | Старший лаборант |

