

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.т.-м.н.

А.Б.Перепелов

24 января 2023 г

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
по теме:
МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ РАДИАЦИОННЫХ
ДЕТЕКТОРОВ, ЛЮМИНОФОРОВ И ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ
(промежуточный за 2022 год)

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

Протокол Ученого совета № 1 от 23 января 2023 г.

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

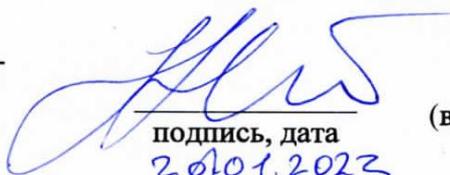
А.И. Непомнящих

20.01.2023

Иркутск 2022

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель
проекта, доктор физико-
математических наук,
профессор

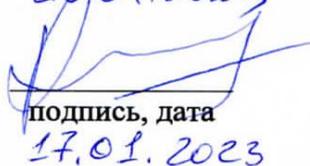


подпись, дата
20.01.2023

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

Руководители блоков:

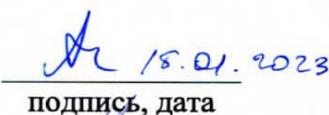
доктор физико-
математических наук



подпись, дата
17.01.2023

Е.А. Раджабов
(блок 1)

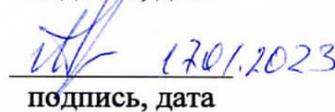
кандидат физико-
математических наук



подпись, дата
18.01.2023

А.С. Мысовский
(блок 2)

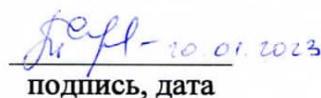
кандидат геолого-
минералогических наук



подпись, дата
17.01.2023

А.М. Федоров
(блок 3)

Нормоконтроль



подпись, дата
20.01.2023

Т. Ю. Гармышева

РЕФЕРАТ

Отчет 84 страниц, 64 рисунка; 16 таблиц; 57 источников; 2 приложения.

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

Отработана методика выращивания кристаллов щелочных и щелочноземельных галогенидов, активированных двухвалентными ионами лантаноидов. Выращены кристаллы BaBrI , легированные Yb^{2+} . Световой выход при возбуждении рентгеновской трубкой с Pd анодом (60 кВ, 1 мА) составляет порядка 85 000 фотонов. Выращены кристаллы плотных галоидов (CsI , BaBrI , SrBrI), активированные Sm^{2+} . Показано, что $5d$ состояние в кристаллах BaBrI находится выше по энергии, чем $4f$ состояния, поэтому имеет место кросс-релаксация возбуждений между этими уровнями. Показано, что кристаллы $\text{CdF}_2\text{-Yb}$, Er более эффективны чем $\text{SrF}_2\text{-Yb}$ -Но при освещении светом около 1000 нм. Высокая эффективность возбуждения видимого свечения светом 750-1020, 1450-1600 нм позволяет использовать $\text{CdF}_2\text{-Yb-Er}$ в качестве апконверсионного материала. Сделан вывод о том, что $\text{Cd}^+(\text{O}_h)$ и $\text{Zn}^+(\text{O}_h)$ центры в кубическом окружении неустойчивы в кристаллах щелочноземельных фторидов CaF_2 и SrF_2 , так как их основное состояние локализовано в зоне проводимости. Разработаны теоретические основы принципиально нового неэмпирического метода встроенного кластера для высокоточных расчетов дефектов в ионных и ионно-ковалентных кристаллов. Данный метод основан на новом способе разбиения полной энергии моделируемой системы, причем этот способ хотя и достаточно прост, но не встречается ни в одной известной нам статье по эмбедингу.

Проведены исследования условий и обстановки образования кварца гидротермальных и пегматитовых жил, кварцитов и вмещающих пород восточного обрамления Гарганской глыбы в Восточном Саяне и геолого-геохимические исследования Ундино-Посельских проявлений гранулированного кварца, выделенного в пределах Аргунского террейна МОСП.

Показана перспективность применения электроимпульсного дробления для получения высокочистых кварцевых концентратов. Показано, что стекло наследует структуру исходной шихты.

Разработан подход быстрого анализа параметров ориентации на сканированных изображениях текстурированных пластин мультикремния с помощью нейронной сети. В тройных стыках специальных границ типа $\Sigma 3\text{-}\Sigma 9\text{-}\Sigma 27a$, где наблюдается геометрическое нарушение кристаллографическое правило о совместимости специальных границ зёрен в тройных стыках.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	3
СОДЕРЖАНИЕ	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
Введение	6
1 Радиационные и фототермические процессы в ионных кристаллах.....	7
1.1 Плотные галоидные сцинтилляторы.....	7
1.2 Лантаноиды во фторидных кристаллах	9
1.3 Эффективность апконверсии в $\text{CdF}_2\text{-Ln}$	12
1.4 Кристаллы CsI	17
1.5 Минералы	20
2 Квантово-химические исследования твердотельных материалов.....	21
2.1 Метод встроенного кластера для высокоточных расчетов дефектов в ионных и ионно-ковалентных кристаллах.....	21
2.2 Автолокализованные дырки в кристалле LaF_3	24
2.3 Квантовохимические расчеты свойств природных минералов.....	25
3 Высоко-чистые кварциты Восточного Саяна	28
3.1 Кварциты и кварцевые жилы Восточного Саяна.....	28
3.2 Кварцевые жилы Аргунского блока Монголо-Охотского складчатого пояса	34
4 Оптическое кварцевое стекло и мультикристаллический кремний для солнечной энергетики	44
4.1 Кварцевые концентраты.....	44
4.2 Кварцевое стекло	52
4.3 Мультикристаллический кремний	59
Заключение.....	73
Список использованных источников.....	76
Приложение А.....	81
Приложение Б	84

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/ДОПЭ – 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)

Vk-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 литиево-боратных и кварцевых стекол

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

Для достижения цели проекта в 2022 году решались следующие основные задачи:

Разработка условий выращивания и изучение оптических свойств новых плотных галоидных сцинтилляторов, активированных редкоземельными ионами. Изучение механизмы апконверсии в лантаноидах в щелочноземельных галоидах.

Разработка теоретических основ и тестирование неэмпирического метода встроенного кластера для высокоточных расчетов дефектов в галоидных кристаллах.

Изучение условий и обстановки образования кварца гидротермальных и пегматитовых жил, кварцитов и вмещающих пород восточного обрамления Гарганской глыбы в Восточном Саяне. Проведение геолого-геохимических исследований Ундино-Посельских проявлений гранулированного кварца, выделенного в пределах Аргунского террейна МОСП.

Разработка процессов получения легированного кварцевого стекла. Получение слитки мультикристаллического кремния с заданными типами межзеренных границ.

1 РАДИАЦИОННЫЕ И ФОТОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Предполагаемый результат по заданию 2022 года. Будут разработаны условия выращивания и изучены оптические свойства новых плотных галоидных сцинтилляторов, активированных редкоземельными ионами. Будут изучены механизмы апконверсии в лантаноидах в щелочноземельных галоидах.

1.1 Плотные галоидные сцинтилляторы

Проведены исследования по отработке методики выращивания кристаллов щелочных и щелочноземельных галогенидов, активированных двухвалентными ионами лантаноидов, в графитовых тиглях в вакууме, без использования кварцевых ампул методами Бриджмена и Чохральского. Выращивание в графитовых тиглях позволяет существенно оптимизировать и в перспективе удешевить процессы выращивания сцинтилляторов. Был разработан графитовый тепловой узел и шестиствольный графитовый тигель, позволяющий выращивать одновременно кристаллы с различной концентрацией активатора.

В результате были выращены кристаллы BaBrI , легированные Yb^{2+} . Проведено исследование их спектров оптического поглощения и люминесценции. Спектры люминесценции приведены на Рисунке 1

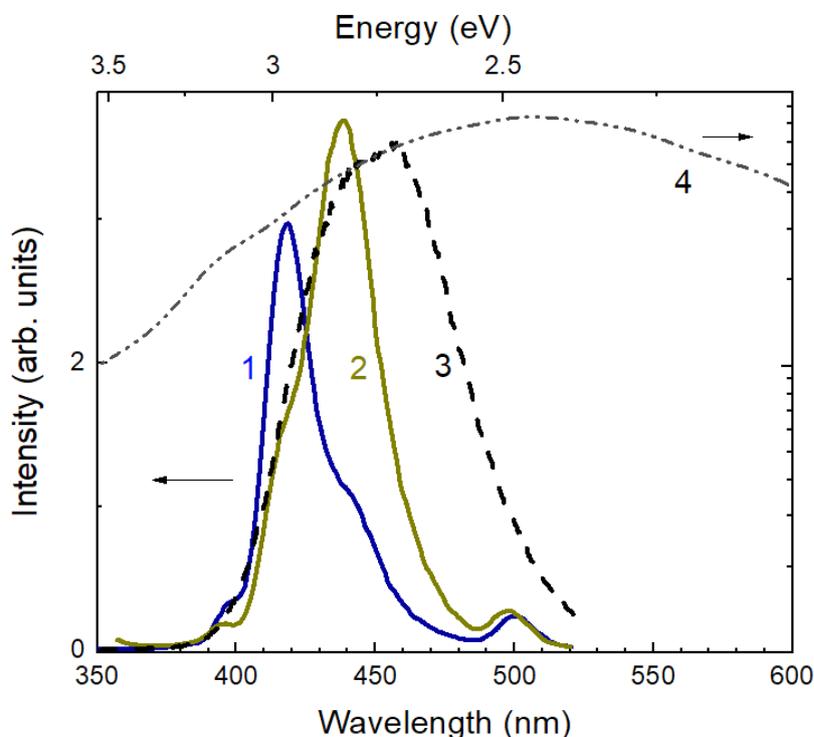


Рисунок 1 – Спектры люминесценции при возбуждении в области 310 нм (1), 340 нм (2), измеренные при температуре 7 К, в сравнении со спектром рентгенолюминесценции кристалла BaBrI -0,1 мол.% Yb^{2+} (3). Штрихпунктирной линией показана кривая спектральной чувствительности Si-ФЭУ (4)

Показано, что полоса 5d-4f люминесценции Yb^{2+} лежит в области максимальной чувствительности современных Si-ФЭУ, что делает сцинтилляторы BaBrI , активированные Yb^{2+} , перспективными для использования совместно с такими фотоприемниками. Проведена оценка светового выхода сцинтиллятора BaBrI-Yb^{2+} . Световой выход при возбуждении рентгеновской трубкой с Pd анодом (60 кВ, 1 мА) составляет порядка 85 000 фотонов/МэВ в образцах, активированных 0, 1 мол.% Yb^{2+} . Измерения проводились путем сравнения со сцинтиллятором CsI-Tl с известным световым выходом 55 000 фотонов/МэВ.

Экспериментальными методами оптической спектроскопии и спектроскопии с временным разрешением установлена структура возбужденного $4f^{13}5d^1$ состояния Yb^{2+} в кристаллах BaBrI . На Рисунок 2 приведены спектры поглощения и возбуждения высокоспиновой и низкоспиновой 5d-4f люминесценции Yb^{2+} , а также показана структура возбужденного $4f^{13}5d^1$ состояния Yb^{2+} .

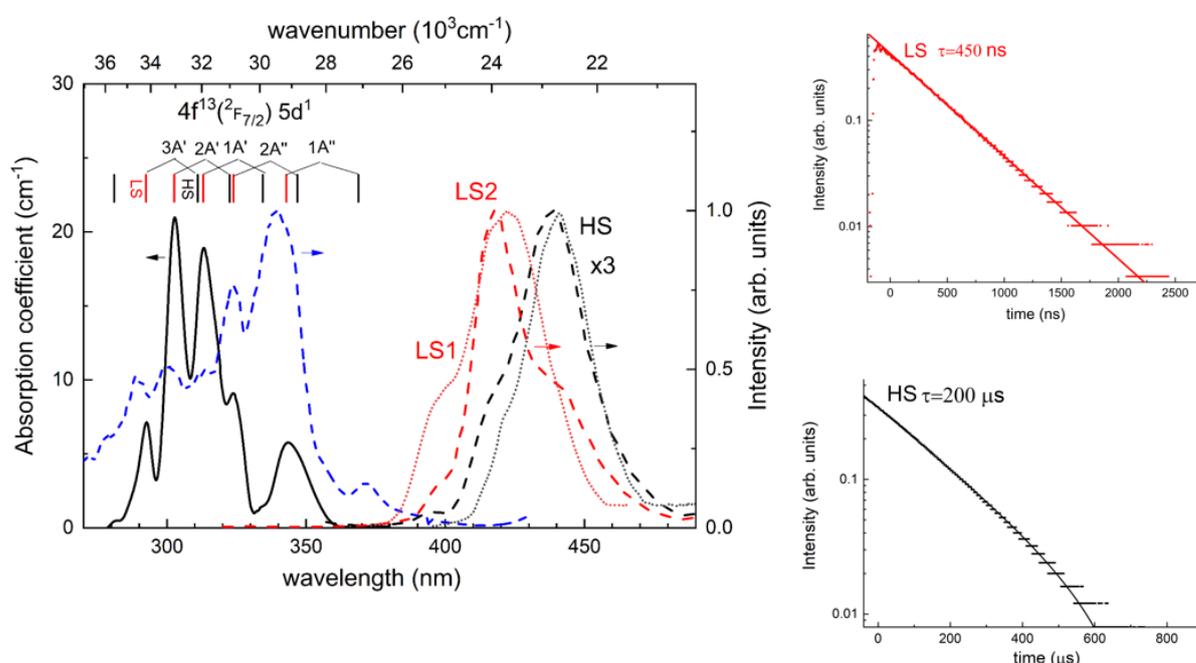


Рисунок 2 – Спектры поглощения и возбуждения высокоспиновой (HS) и низкоспиновой (LS) люминесценции Yb^{2+} ионов в кристаллах BaBrI . Пунктирными линиями показаны спектры с временным разрешением во временных интервалах 0–1 мкс (красная кривая) и 0.1–1 мс (черная кривая). На правой части рисунка приведены кривые затухания низкоспиновой и высокоспиновой люминесценции. Измерения проводились при температуре 7 К

Были выращены кристаллы плотных галоидов (CsI , BaBrI , SrBrI), активированные Sm^{2+} . На Рисунок 3 показано относительное расположение нижайшего возбужденного 5d состояния и возбужденных 4f (5D_0 и 5D_1) состояний иона Sm^{2+} в различных галоидных матрицах. 5d состояние в кристаллах BaBrI находится выше по энергии, чем 4f состояния, поэтому имеет место кросс-релаксация возбуждений между этими уровнями, что приводит к появлению одновременно 5d-4f и 4f-4f люминесценции при комнатной температуре

и затягиванию сцинтилляций. В кристаллах CsI 5d состояние лежит ниже по энергии и при комнатной температуре наблюдается только 5d-4f свечение.

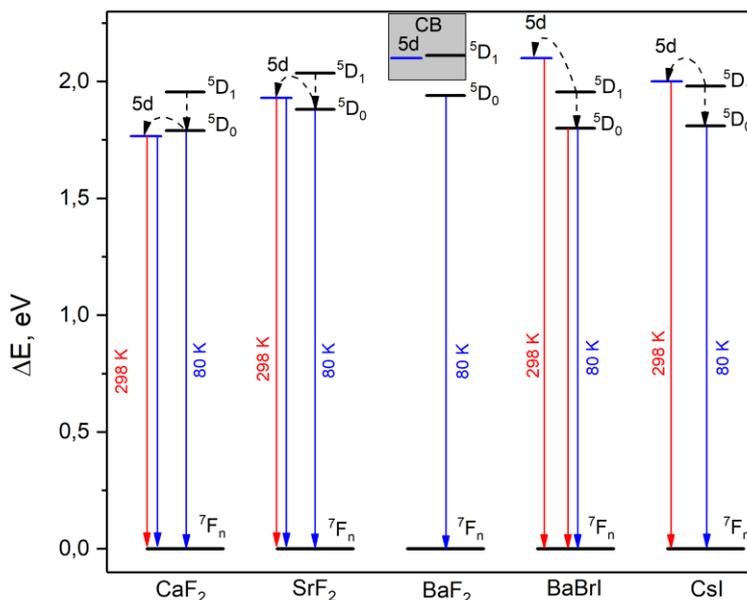


Рисунок 3 – Положение возбужденных состояний иона Sm^{2+} в различных галоидных матрицах

1.2 Лантаноиды во фторидных кристаллах

Структура атомных уровней лантаноидов (и актиноидов) с конфигурацией f^{13} (и f^1) является самой простой среди лантаноидов. Благодаря спин-орбитальному взаимодействию 14 вырожденных состояний расщепляются на две группы: основное - ${}^2F_{7/2}$ и возбужденное - ${}^2F_{5/2}$. В октаэдрическом окружении O_h ионов лантаноидов $4f^{13}$ состояние ${}^2F_{7/2}$ расщепляется на три ($\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$ - по обозначения Бете [1, 2]) а возбужденное состояние ${}^2F_{5/2}$ расщепляется на два (Γ_7, Γ_8). Зависимость кристаллического расщепления от параметра решетки подробно исследована экспериментальными и расчетными методами.

Галоидные кристаллы с примесью Tm^{2+} активно изучаются в связи с возможным применением в качестве концентраторов солнечного излучения [3]. Излучение Tm^{2+} в инфракрасной области можно преобразовывать в электрическую энергию [4]. Целью наших исследований являлась изучение структуры уровней f^{13} кубических центров Tm^{2+} , Yb^{3+} во фторидных кристаллах ($\text{CdF}_2, \text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{BaF}_2$) (Рисунок4).

Спектры излучения f-f Tm^{2+} и Yb^{3+} при низких температурах состоят из двух узких линий и вибронного крыла в длинноволновую сторону. Свечение кристаллов $\text{MeF}_2\text{-Tm}$ возбуждалась лазерным излучением с длиной волны 405 нм или 447 нм. Свечение $\text{MeF}_2\text{-Yb}$ возбуждалось лазерным излучением на длине волны 940 нм, а также вакуумным

ультрафиолетом в области 6-9 эВ на фотолюминесцентной станции FINESTLUMI [6] синхротронной установки MAXIV (Лунд, Швеция).

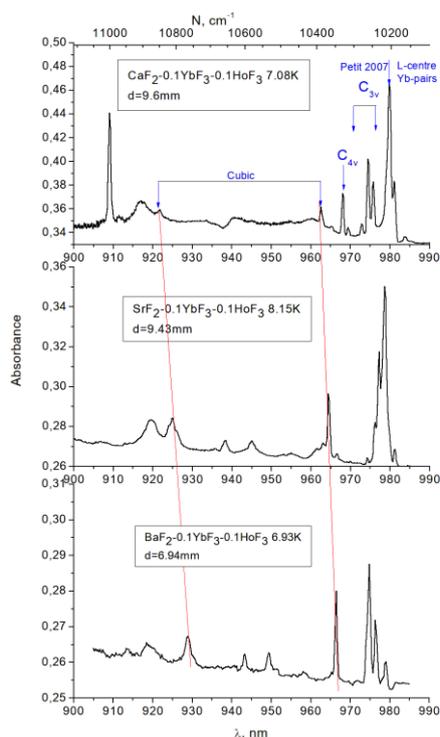


Рисунок 4 – Спектры поглощения кристаллов $\text{MeF}_2\text{-}0.1$ моль.% $\text{YbF}_3\text{-}0.1$ % HoF_3 . Ионы Ho^{3+} не имеют поглощения в этой области

1.2.1 Схема расчетов.

Схемы f-уровней ионов Tm^{2+} и Yb^{3+} в кристаллах фторидов были рассчитаны с использованием пакета программ ORCA 5.0.3 [7]. Релятивистские эффекты учитывались методом ZORA [8]. Для расчета использовали базисные функции ZORA-def2-TZVP для лигандов и SARC2-ZORA-QZVP для иона f^{13} . Кластер TmF_8 (или $\text{TmF}_8\text{Me}_{12}$) был окружен точечными зарядами (около 1000 зарядов) для имитации кристаллического поля. Поскольку величина кристаллического расщепления уровней ионов f^{13} в значительной степени зависит от первой сферы лигандов, была оптимизирована геометрия центрального кластера (Tm или Yb) F_8 , окруженного сферой щелочноземельных ионов и точечных зарядов. Геометрию оптимизировали с помощью пакета Gaussian03 с наборами базисов SDD (Tm , Yb , F) и LANL2MB (Cd , Ca , Sr , Ba) [9].

1.2.2 Поглощение Yb^{3+} .

Yb^{3+} замещает Me^{2+} , поэтому для компенсации ему требуется дополнительный отрицательный заряд. Этот заряд поставляется, как правило, междуузельным фтором, который дополнительно расщепляет уровни и меняет картину поглощения и свечения. В кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Yb}^{3+}$ линии кубических центров идентифицированы в работе [11] (Рису-

нок4). В кристаллах SrF_2 , BaF_2 линии кубических центров явно выделяются на фоне линий других центров (см. Рис 5).

Зависимости положений линий кубических центров Yb^{3+} от постоянной решетки линейно сходятся к энергии атомных переходов (Рисунок5). При этом они пересекаются при величине межионного расстояния (см Рисунокб), которое больше, чем для Tm^{2+} [10].

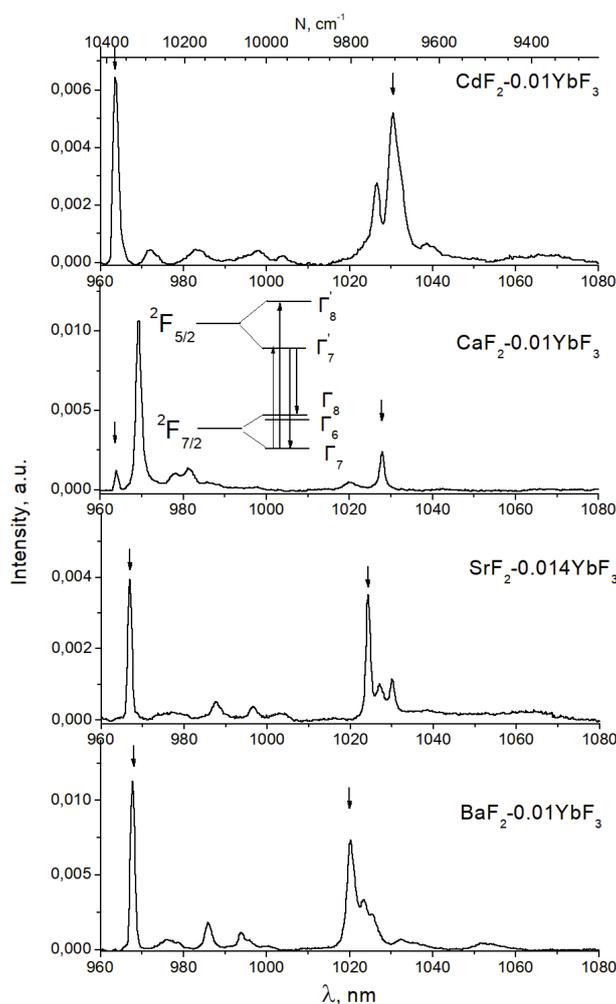


Рисунок 5 – Спектры свечения кристаллов щелочно-земельных фторидов $\text{MeF}_2\text{-}0.01\% \text{YbF}_3$ при 85 К при возбуждении 940 нм

Поскольку центральный примесный ион остается один и тот же, то ближайшее окружение должно с увеличением постоянной решетки приближаться к центральному иону (Tm^{2+} или Yb^{3+}) относительно неискаженной решетки. По этой причине была рассчитана релаксация позиций ближайших к Tm^{2+} или Yb^{3+} фторов в кристаллах фторидов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 .

1.2.3 Искривление решетки

Расчетные расстояния от центрального примесного иона Tm^{2+} до ближайших фторов больше решеточного в CaF_2 и меньше в BaF_2 (см. Рисунок 6). Для ионов Yb^{3+} рав-

новесные расстояния меньше решеточных расстояний во всех кристаллах. Важно также, что наклон зависимости рассчитанных расстояний Tm-F или Yb-F от расстояний в идеальной решетке значительно меньше единицы.

Принимая во внимание искажение решетки около примесного иона, мы получили достаточно хорошее совпадение расчетных экспериментальных зависимостей (Рисунок б). Наклоны линейной зависимости положений линий от постоянно решетки разные для ионов Yb³⁺ и Tm²⁺ (см. Рисунок б). Разный наклон зависимостей расчетных расстояний от ионов Yb³⁺, Tm²⁺ до соседних фторов также получен и при оптимизации геометрии ближайшего окружения. Разность наклонов зависимостей обусловлена разными радиусами примесных ионов. Радиус Tm²⁺ равен 1.3А а радиус Yb³⁺ - 0.98А, следовательно возле Yb³⁺ решетка сжимается сильнее.

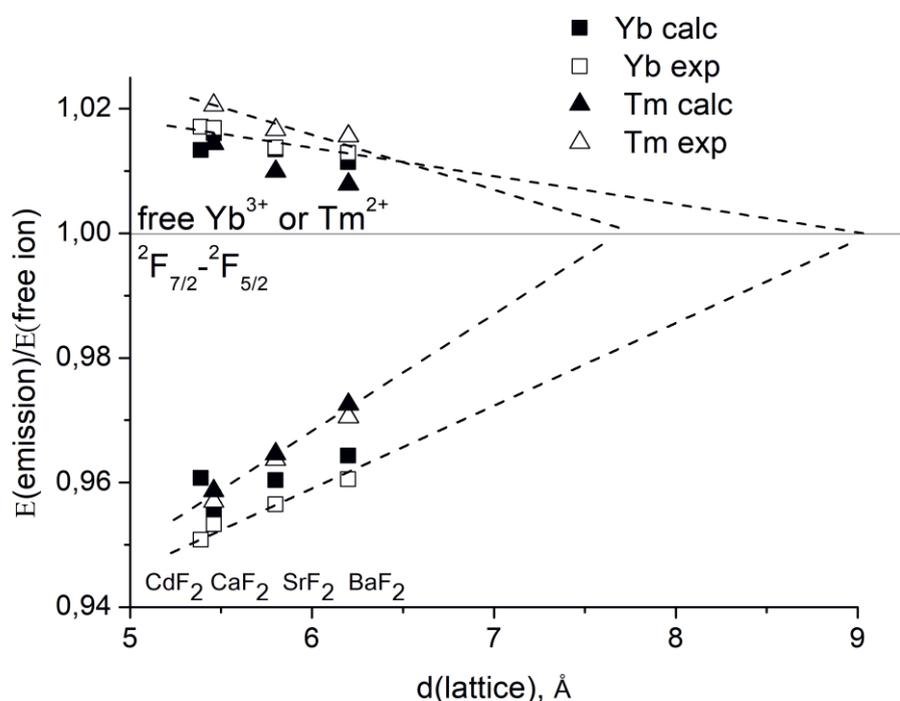


Рисунок б – Зависимость экспериментальных и расчетных линий свечения Tm²⁺, Yb³⁺ от постоянной решетки. Энергии линий нормированы на энергии переходов ²F_{7/2} - ²F_{5/2} в свободных ионах

1.3 Эффективность апконверсии в CdF₂-Ln

Оптические и апконверсионные свойства фторида кадмия изучены в значительно меньшей степени, чем в родственных материалах со структурой флюорита. Преобразование инфракрасного излучения в видимое (апконверсия) трехвалентных лантаноидов (Ln) в CdF₂ активно исследуется последнее время [12].

Целью наших исследований являлась изучение механизмов и измерение выхода апковерсии в кристаллах CdF_2 с примесью фторидов Er, Ho, Yb при возбуждении в инфракрасных полосах поглощения ионов лантаноидов.

Одними из наиболее эффективных апконверсионных люминофоров является $\text{SrF}_2\text{-Yb-Ho}$, $\text{SrF}_2\text{-Yb-Er}$ [13, 14]. Мы обнаружили, что кристаллы $\text{CdF}_2\text{-Yb, Er}$ более эффективны чем $\text{SrF}_2\text{-Yb-Ho}$ при освещении светом около 1000 нм (см. Таблица 1).

Таблица 1 – Световыход видимой апконверсии измеренный через светофильтр СЗС25 (300-800нм) при возбуждении излучением лазера 980 нм

Кристалл	Энергетический световыход в %
$\text{SrF}_2\text{-0.1\% HoF}_3\text{-3\% YbF}_3$	0,100
$\text{CdF}_2\text{-3\% ErF}_3\text{-3\% YbF}_3$	0,158
$\text{CdF}_2\text{-5\% ErF}_3\text{-10\% YbF}_3$	0,163
$\text{CdF}_2\text{-0.3\% HoF}_3\text{-3\% YbF}_3$	0,039
$\text{CdF}_2\text{-1\% HoF}_3\text{-10\% YbF}_3$	0,014

В спектрах возбуждения кристаллов $\text{CdF}_2\text{-Yb-Er}$ наблюдаются полосы в области переходов $^4\text{I}_{15/2}\text{-}^4\text{I}_{9/2}$ ионов Er^{3+} (около 800 нм) и в области переходов $^4\text{I}_{15/2}\text{-}^4\text{I}_{11/2}$ Er^{3+} , $^2\text{F}_{7/2}\text{-}^2\text{F}_{5/2}$ Yb^{3+} (около 980 нм). Если полоса возбуждения около 800 нм однозначно обусловлена переходами в ионах эрбия, то полосы возбуждения в области 900-1000 нм могут быть обусловлены переходами как в ионах эрбия, так и в ионах иттербия с переносом энергии на ионы эрбия. Сравнивая поглощение ионов эрбия и иттербия, можно сделать вывод, что в области 900-950 нм возбуждение апконверсии обусловлено ионами иттербия, поскольку поглощение ионов эрбия в этой области мало.

Высокая эффективность возбуждения видимого свечения светом 750-1020, 1450-1600 нм позволяет использовать $\text{CdF}_2\text{-Yb-Er}$ в качестве апконверсионного материала.

1.3.1 Радиационные процессы в щелочноземельных фторидах

Длительное время нами исследовались радиационные процессы в щелочноземельных фторидах с участием примеси. Ряд вопросов касался неустойчивости некоторых валентных состояний примесных ионов в решетке кристалла, в частности фотохромных центров с рядом редкоземельных ионов. Последние исследования показывают, что похожая неустойчивость может возникать и для одновалентных ионов переходных металлов (в частности для одновалентных ионов кадмия и цинка). Ряд теоретических оценок по положению уровней в зонной схеме указывают на то, что одновалентные ионы переходных металлов должны быть неустойчивы во многих материалах (например: [15]). С другой стороны, имеются множество экспериментальных результатов, указывающих на то, что такое валентное состояние всё-таки каким-то образом реализуется. Наши исследования

направлены, в частности, на поиски ответа на это противоречие. Изучена температурная устойчивость ряда центров, связанных и одновалентным состоянием ионов кадмия.

Следует сделать такой вывод, что $\text{Cd}^+(\text{O}_h)$ и $\text{Zn}^+(\text{O}_h)$ центры в кубическом окружении неустойчивы в кристаллах щелочноземельных фторидов CaF_2 и SrF_2 в общем случае, так как их основное состояние локализовано в зоне проводимости, за исключением по крайней мере ионов Cd^+ центров в кристаллах BaF_2 . Основанием для утверждения, что основное состояние этих ионов локализовано в зоне проводимости является простая оценка энергии Маделунга для этих кристаллов и энергии ионизации для одновалентных состояний, которая оказалось значительно меньше по сравнению с энергией Маделунга. При комнатной температуре центры в кубическом окружении преобразуются $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ – центры, имеющие в своем составе анионную вакансию, но преобразование происходит не полностью, а оставшаяся значительная часть $\text{Cd}^+(\text{O}_h)$ центров в кристаллах CaF_2 и SrF_2 разрушается, по-видимому, за счет рекомбинации освободившегося электрона с дырочными центрами и восстановлением регулярной решетки.

Некоторая устойчивость одновалентных ионов кадмия и цинка в этих кристаллах может достигаться за счет поляризации решетки вокруг заряженной примеси. Присоединение анионной вакансии создает очень стабильных дефект при понижении энергии 1-3 эВ по грубой оценке. По-видимому, поляризация понижает энергии на близкую величину, но заметно меньшую.

Заметную температурную устойчивость примесь кадмия в одновалентном состоянии в кристаллах CaF_2 и SrF_2 приобретает при перестройки ближайшего окружения, в частности, при присоединении анионной вакансии (Рисунок 7).

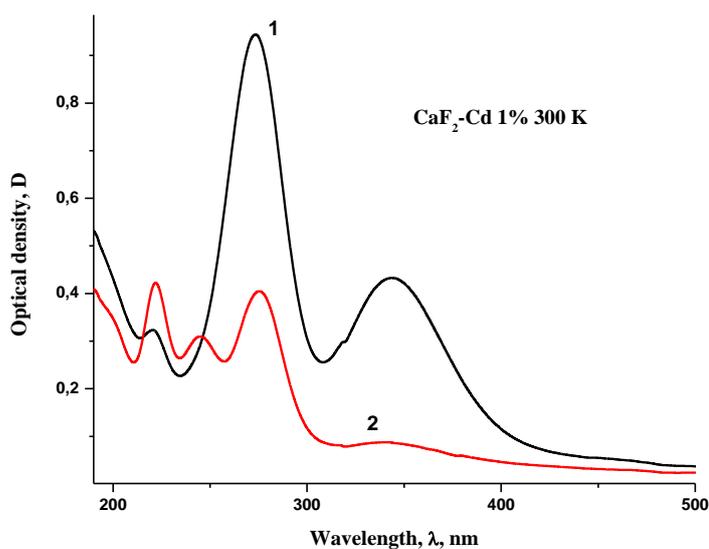


Рисунок 7 – Спектры поглощения при 300 К кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Cd}$ облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре и отожженных 5 минут при 370 С (1) и при 520 С (2)

На рисунке 8 показано термическое преобразование Cd^+ центров, содержащих одну ($\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ – центры) или две ($\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$ -центры) анионные вакансии измеренное по характерному свечению этих центров [16,17].

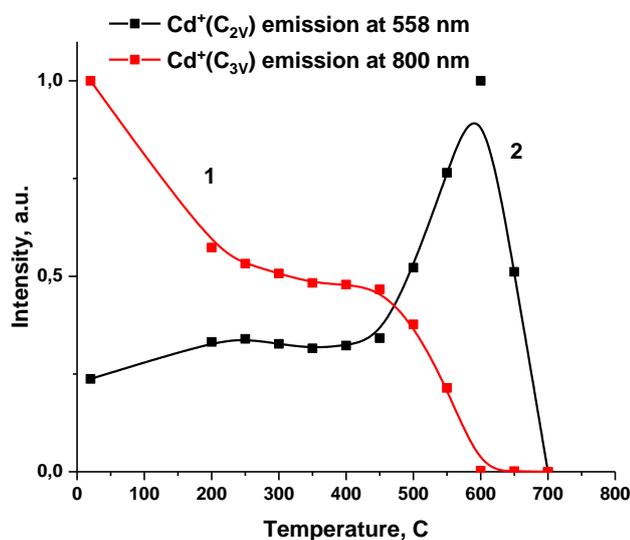


Рисунок 8 – Зависимость свечения $\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$ центров (558 нм) и свечения $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ центров (800 нм) от температуры отжига кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Cd}$ облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре. Измерения свечения проводилось при 300 К

Преобразование $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ центров в $\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$ -центры происходит в широком температурном диапазоне, а разрушение обоих центров происходит практически в одном температурном диапазоне. Подобное, не совсем обычное, термическое преобразование и разрушение центров, содержащих анионную вакансию, наблюдалось нами ранее в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , активированных некоторыми редкоземельными ионами, для фотохромных центров [18]. Можно предварительно полагать, что в обоих случаях протекают похожие процессы.

1.3.2 Радиационно-термическое преобразование центров

Радиационное окрашивание кристаллов SrF_2 , активированных трехвалентными ионами редкоземельных элементов (Tm, Er, Ho, Sm), приводит к образованию двухвалентных редкоземельных ионов а также дырочных центров ((F_3^-) и $(\text{F}_2^-)_{ii}$ центров) (рисунок 9).

Термическое разрушение наведенных центров в кристаллах $\text{SrF}_2\text{-TmF}_3\text{-0.1\%}$, $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3\text{-0.3\%}$, $\text{SrF}_2\text{-SmF}_3\text{-0.1\%}$ и $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3\text{-0.3\%}$ представлено на рисунке 10). После нагревания до температур: 240 °C (Ho), 200 °C (Er), 400 °C (Tm), 600 °C (Sm) полосы поглощения двухвалентных редкоземельных ионов полностью разрушаются. Дырочные $(\text{F}_2^-)_{ii}$ центры (полоса поглощения 300 нм на Рисунке 8) разрушаются при температуре около 100 °C, что

соответствует резкому спаду оптической плотности на кривых термического отжига (Рисунок 9).

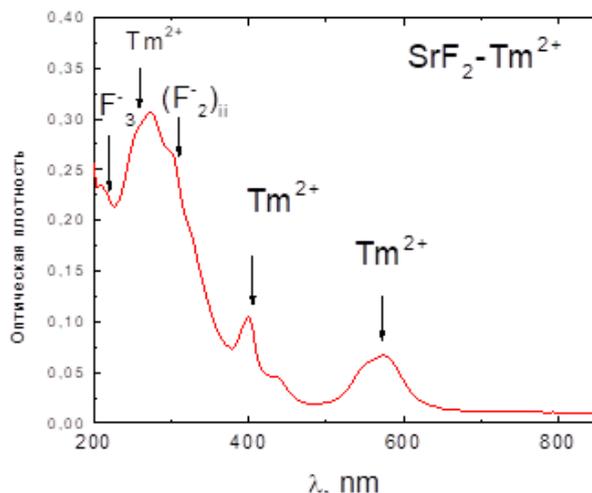


Рисунок 9 – Спектр поглощения радиационно-окрашенного кристалла SrF_2 , активированного Tm. Спектр измерен при комнатной температуре

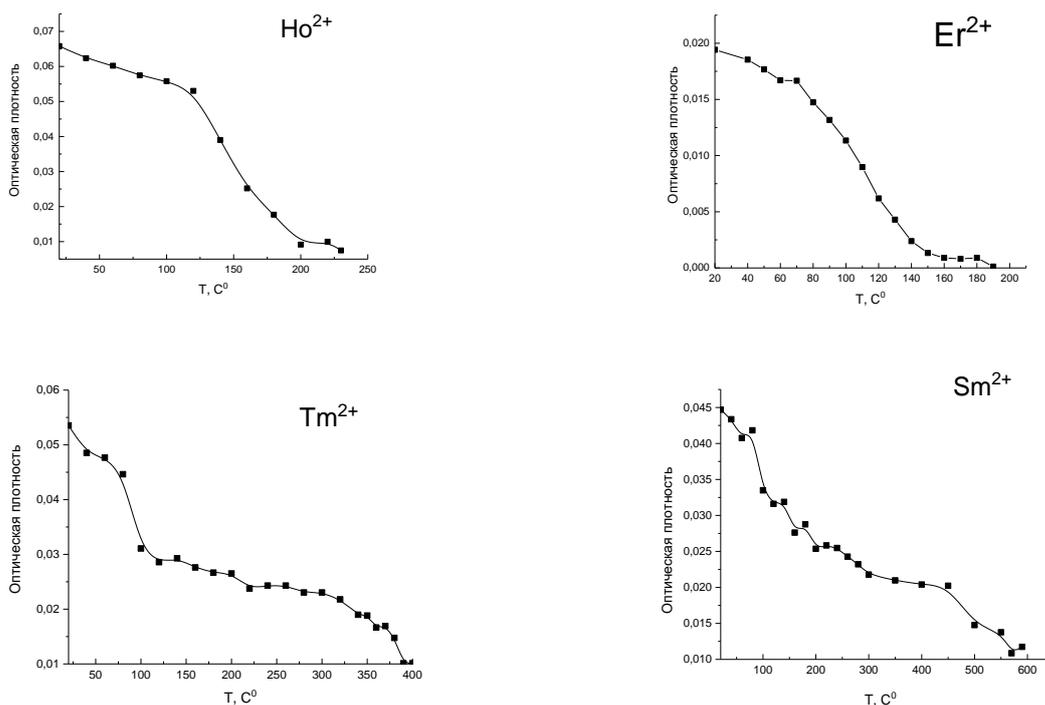


Рисунок 10 – Термическое разрушение двухвалентных ионов Er, Ho, Tm и Sm в радиационно-окрашенном при комнатной температуре кристалле SrF_2 . Кривые разрушения измерены в полосе поглощения двухвалентных редкоземельных ионов с максимумом в области 600 нм

С использованием уравнения Урбаха [1] оценены значения глубины ловушки двухвалентного иона для ионов Tm^{2+} , Er^{2+} , Ho^{2+} , Sm^{2+} в кристалле SrF_2 . Полученные значения (приведены в таблице 2) находятся в хорошем согласии с оценками положения уровня RE^{2+} по модели Доренбоса [19]. Что свидетельствует о том, что процесс окисления редко-

земельных ионов до трехвалентного состояния в радиационно-окрашенных кристаллах SrF_2 обусловлен термостимулированным выходом электрона в зону проводимости.

Таблица 2 – Глубина ловушки иона RE^{2+} в радиационно-окрашенном кристалле SrF_2 (E, эВ)

Ион RE^{2+}	E, эВ
Ho^{2+}	1,19
Er^{2+}	1,03
Tm^{2+}	1,83
Sm^{2+}	2,13

1.4 Кристаллы CsI

Исследовались спектральные свойства монокристалла иодида цезия, активированного двухвалентным самарием. Иодид цезия – известный и хорошо изученный кристалл – сцинтиллятор, обладает высокой плотностью и прозрачностью в видимом диапазоне [20]. Существуют работы [21] по соактивации ионами Sm^{2+} кристаллов CsI:Tl , где авторы пытались улучшить характеристики известного сцинтиллятора, однако, работ по исследованию кристаллов CsI:Sm^{2+} со значительной концентрацией самария не проводилось. Монокристаллы CsI:Sm^{2+} были выращены из расплава методом Чохральского в ростовой установке УВК. Затравление производилось на кварцевый капилляр (Рисунок 11). Полученный монокристалл демонстрировал интенсивную красную люминесценцию при возбуждении лазером 405 нм (Рисунок 12)

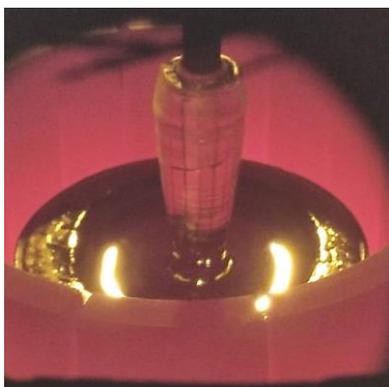


Рисунок 11 – Снимок растущего кристалла CsI:Sm^{2+}

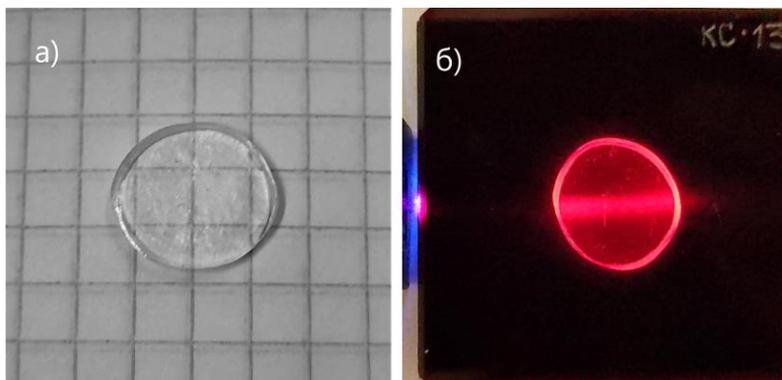


Рисунок 12 – Снимки кристалла CsI:Sm^{2+} под дневным светом (а) и при возбуждении лазером 405 нм (б) через фильтр КС-13

Спектры свечения CsI:Sm^{2+} при комнатной температуре и при охлаждении до 80 К показаны на рисунке 13. Набор полос в спектре свечения при 80 К указывает на то что ионы самария входят в кристаллическую матрицу в двухвалентном состоянии. Наблюдаются $4f^6-4f^6$ переходы с нижнего возбужденного уровня 5D_0 на группу уровней 7F_n где $n=0, 1, 2$. Полос, характерных для трехвалентных ионов самария не обнаружено. При комнатной температуре наблюдается широкая полоса люминесценции, которая относится к перехо-

дам $4f^5 5d^1 - 4f^6$ двухвалентного самария, в то время как $4f^6 - 4f^6$ полосы полностью пропадают.

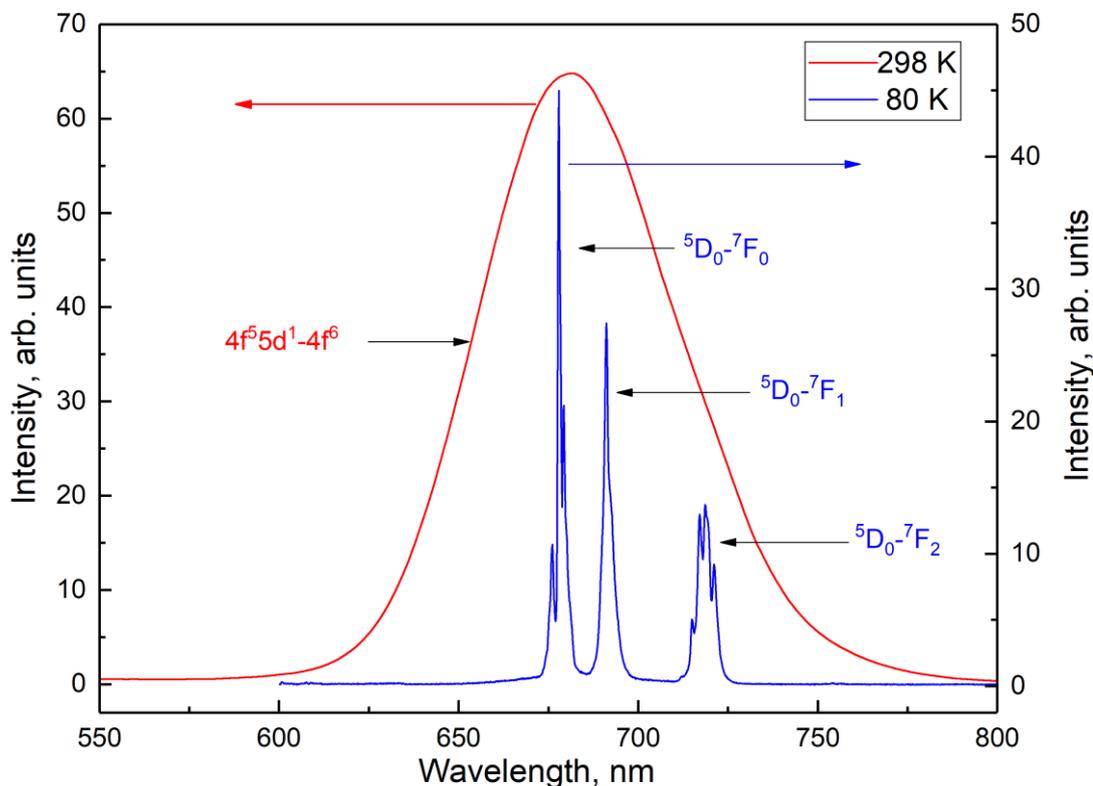


Рисунок 13 – Спектры свечения CsI:Sm²⁺ при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Длина волны возбуждения: 405 nm

Ионы двухвалентного самария в кристалле CsI замещают одновалентные ионы цезия, компенсатором заряда в этом случае может служить катионная вакансия, междуузельный ион иода, либо примесный кислород. Однако кислородные центры в кристаллах CsI ранее обнаружены не были. В выращенных на воздухе кристаллах наблюдалось интенсивное поглощение в инфракрасной области спектра, связанное с гидроксильными анионами OH⁻ [22]. В исследуемых в данной работе кристаллах поглощения, связанного с ионами гидроксила не обнаружено.

Преобладание в спектре свечения магнитного дипольного перехода $^5D_0 - ^7F_0$ говорит о том, что кристаллическое окружение самария относится скорее к низшей группе симметрии, что объясняется наличием рядом с ионом самария компенсатора заряда, искажающего кубическую решетку иодида цезия [23].

Для определения энергетического барьера между уровнями $4f$ и $5d$ оболочек иона самария мы измерили температурные зависимости интенсивности $4f^6 - 4f^6$ и $4f^5 5d^1 - 4f^6$ люминесценции (рисунок 14). На рисунке прослеживается антикорреляция между температурными зависимостями.

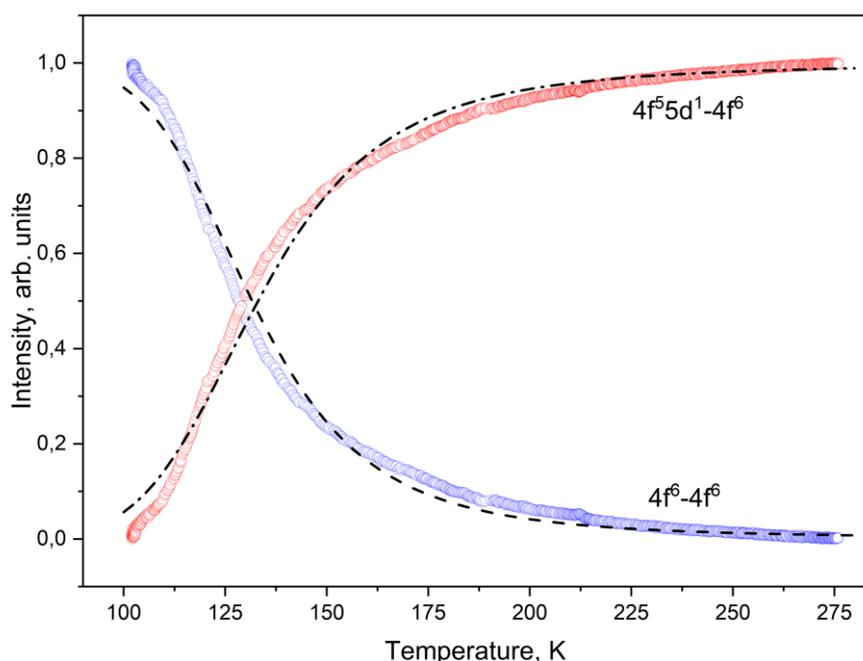


Рисунок 14 – Температурные зависимости $4f^6-4f^6$ и $4f^55d^1-4f^6$ люминесценции ионов Sm^{2+} . Интенсивности нормированы на единицу

Для того, чтобы оценить значение интервала между двумя взаимодействующими возбужденными состояниями $4f^6$ ($5D_0$) и $4f^55d^1$ температурные зависимости аппроксимировались при помощи функции Мотта. Полученные значения сведены в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры аппроксимации температурных зависимостей

Полоса	Энергия барьера, cm^{-1}	Коэффициент детерминации R^2
$4f^6-4f^6$	840 ± 6	0.9934
$4f^55d^1-4f^6$	785 ± 5	0.99245

Сравнительно небольшая энергия барьера между возбужденными $4f$ и $5d$ уровнями двухвалентного самария объясняет тушение $4f^55d^1-4f^6$ люминесценции при охлаждении кристалла. С другой стороны, при температурах выше 130 К начинает преобладать фонон-стимулированный процесс переноса электрона на возбужденные уровни $5d$ оболочки.

Были выращены и исследованы монокристаллы иодида цезия с примесью двухвалентного самария. Измерены и интерпретированы спектры люминесценции при различных температурах, а также, определена температурная зависимость и энергия барьера между $4f$ и $5d$ оболочками ионов самария. Наличие излучательных $4f^55d^1-4f^6$ переходов самария при комнатной температуре предполагает быстрое время затухания люминесценции, а высокая плотность иодида цезия делают этот материал достаточно перспективным для дальнейшего изучения в качестве сцинтиллятора.

1.5 Минералы

Проводились комплексные исследования по определению природы окраски микропористых минералов. Установлена природа окраски в целом ряде перспективных силикатов, содержащих CO₃-группу, которая связана с наличием анионных радикалов (CO₃)^{*-}, звездочка обозначает неспаренный электрон. Показано, что (CO₃)^{*-} радикалы, приводящие к синей окраске минералов (полоса поглощения в области 650 нм), могут эффективно возникать в алюмосиликатах, содержащих одновременно карбонатные группы и анионы галогенов, посредством распада электронных возбуждений вблизи карбонатных групп с образованием F-центра (вакансия галогена, захватившая электрон) и (CO₃)^{*}, а также путем фотопереноса электрона с (CO₃)²⁻ на центры (S₃)^{*-}, которые в небольших количествах могут присутствовать в микропористых материалах, таких как минерал группы канкринита - кианоксалит.

2 КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Предполагаемый результат по заданию 2022 года. Будут разработаны теоретические основы и тестирование неэмпирического метода встроенного кластера для высокоточных расчетов дефектов в галоидных кристаллах.

2.1 Метод встроенного кластера для высокоточных расчетов дефектов в ионных и ионно-ковалентных кристаллах.

В 2022 г. нами были разработаны теоретические основы принципиально нового неэмпирического метода встроенного кластера для высокоточных расчетов дефектов в ионных и ионно-ковалентных кристаллах. Данный метод основан на новом способе разбиения полной энергии моделируемой системы, причем этот способ хотя и достаточно прост, но не встречается ни в одной известной нам статье по эмбедингу.

Рассмотрим систему, состоящую из встроенного кластера (1), интерфейсной области (2) и окружения (3). При этом система может быть как кристаллом или аморфным твердым телом, так и многоатомной молекулой (Рисунок 15). Пусть для расчета встроенного кластера мы хотим использовать метод M1 (возможно, что это высокоточный квантово-химический метод), в то время как для описания окружения мы планируем использовать другой метод M2 (возможно, хотя и необязательно, что это метод молекулярной механики). Новая формула для полной энергии, предлагаемая нами, выглядит следующим образом:

$$E(1+2+3) = E_{M1}(1+2; \varphi_3) - E_{M1}(2; \varphi_3) + E_{M2}(2+3) \quad (1)$$

Здесь $E_{M2}(2+3)$ означает энергию фрагментов 2 и 3 вместе, рассчитанную по методу M2, а $E_{M1}(1+2; \varphi_3)$ – энергию фрагментов 1 и 2 вместе, рассчитанную по методу M1 в электростатическом поле φ_3 фрагмента 3. Важным достоинством этой формулы является то, что если методы M1 и M2 совпадают (это один и тот же метод), то формула переходит практически в точное равенство. Правильное определение полной энергии в гибридном расчете – залог того, что на границах фрагментов не возникнет нефизических искажений электронной и пространственной структуры, способных навредить такому расчету и сделать его результаты сомнительными.

Следует отметить еще два достоинства предлагаемого подхода. Во-первых, в случае $M1=M2$ данная формула может служить основой уже не для эмбединга, а для фрагментации расчетов по какому-либо методу. Использование фрагментированных расчетов спо-

можно существенно повысить их производительность в очень многих случаях. Во-вторых, формула (1) не накладывает никаких очевидных ограничений на методы M1 и M2. То есть, она позволяет в принципе реализовать гибридные расчеты с любыми методами, иначе говоря, «сшивать» между собой любые разнородные решения.

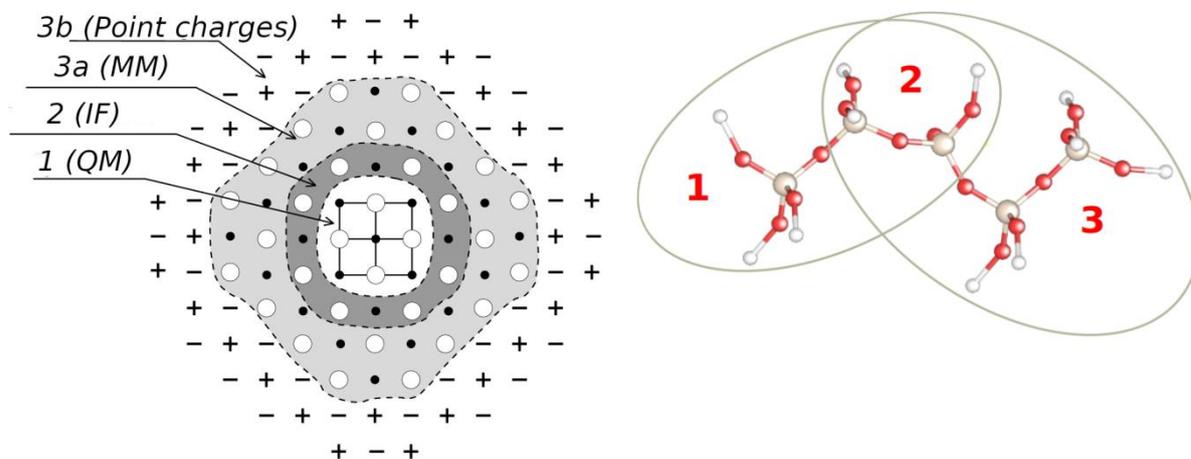


Рисунок 15 – Слева – разбиение твердотельной системы на области: 1 – квантовый кластер, 2 – интерфейс, 3a – окружение (молекулярная механика), 3b – окружение (точечные заряды). Справа – разбиение на фрагменты линейной молекулы

Для того, чтобы обеспечить сшивку решений в областях 1, 2 и 3 мы реализовали «проецированный метод Хартри-Фока» (Projected RHF, PRHF). В этом методе на искомые занятые орбитали накладывается дополнительное условие – они должны принадлежать заданному подпространству состояний. То есть, например, первые два слагаемых предлагаемой формулы - $E_{M1}(1+2; \varphi_3)$ и $E_{M1}(2; \varphi_3)$ – подразумевают, что электронная плотность фрагмента 2 должна быть составной частью плотности объединенного фрагмента 1+2. Математически это означает, что занятые орбитали фрагмента 2 принадлежат подпространству занятых состояний фрагмента 1+2. Именно это и обеспечивается реализованным нами методом PRHF.

К настоящему моменту мы реализовали тестовую версию нашего нового метода в двух вариантах – гибридном RHF/MM (то есть, M1 – это ограниченный метод Хартри-Фока, а M2 – это молекулярная механика) и фрагментированном RHF/RHF (методы совпадают, и оба они – ограниченный метод Хартри-Фока). Для реализации расчетов нами выбран квантово-химический пакет Psi4, так как он обладает: 1) открытым исходным кодом; 2) очень удобным интерфейсом на языке Python; 3) относительно легкой модифицируемостью.

Для тестирования нового метода нами отобран набор молекул, включающий додеканол, L-глутамин, триптофан, кремнийорганические молекулы и наночастицы CaF_2 . На Рисунок 16 представлены результаты тестов для молекулы $\text{Si}_5\text{O}_{12}\text{H}_{16}$. Разность энергий между полным и фрагментированным по формуле (1) расчетом составляет около 0.05 Хартри. По-

верхности потенциальной энергии при движении одного из фрагментов молекулы практически повторяют друг друга. На Рисунок 17 показана наночастица $\text{Ca}_{10}\text{F}_{20}$ с адсорбированной молекулой воды. Разность полных энергий составила 0.013 Хартри в равновесной конфигурации. Зависимости энергий от угла поворота молекулы воды и от расстояния между ней и наночастицей выглядят весьма обнадеживающе.

В целом, нами найден ключ к построению простого, надежного и эффективного метода встроенного кластера, с перспективой применения этого подхода не только для эмбединга, но и для фрагментации сложных и ресурсоёмких расчетов, а также для построения гибридных подходов, сочетающих самые разные расчетные методы. Задачу разработки теоретических основ и тестирование неэмпирического метода встроенного кластера для высокоточных расчетов дефектов в галоидных кристаллах можно, таким образом, считать выполненной, причем не только для галоидных кристаллов. Предстоит большая работа по реализации нашего нового метода.

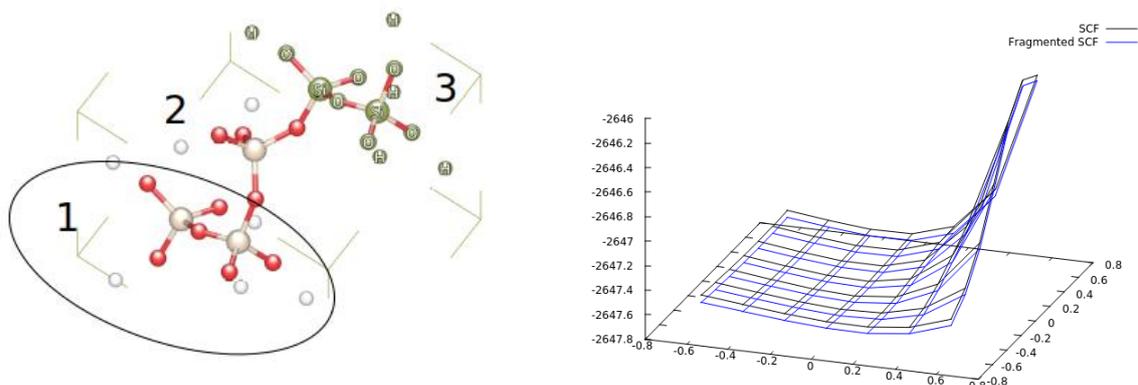


Рисунок 16 – Молекула $\text{Si}_5\text{O}_{12}\text{H}_{16}$ (слева) и поверхности потенциальной энергии при движении фрагмента 1 (справа)

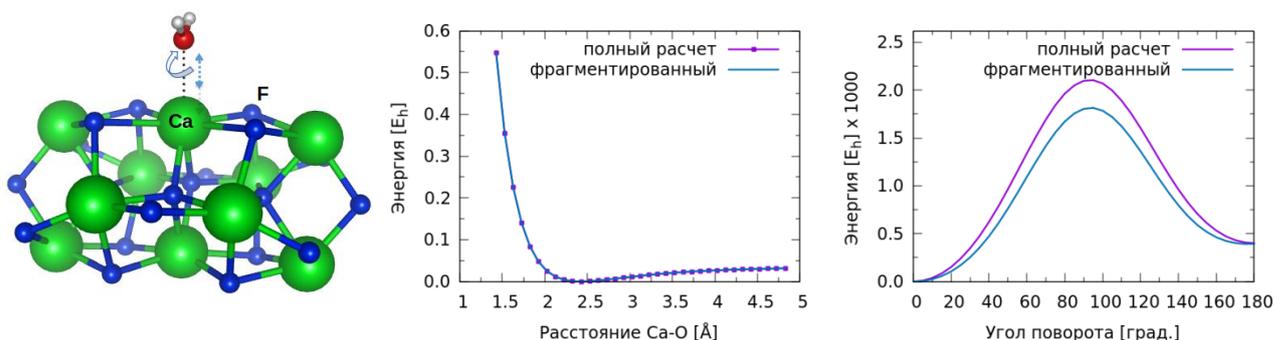


Рисунок 17 – Наночастица $\text{Ca}_{10}\text{F}_{20}$ с адсорбированной молекулой воды (слева); сравнение полной энергии данной системы, рассчитанной по методу Хатри-Фока, с фрагментированным расчетом при повороте и движении молекулы воды (в центре и справа)

В связи с развитием нейронных сетей и последними указами президента РФ о внедрении машинного обучения во все сферы жизнедеятельности человека, были проведены исследования возможностей машинного обучения для предсказания положения уровня европия в запрещенной зоне кристалла и энергии d-f поглощения европия для различных кристаллов.

Наибольшую проблему для машинного обучения представляет сбор данных, определение параметров, выбор модели машинного обучения. Если говорить о данных, то в настоящее время минимальных объем строк должен быть равен пятидесятикратному количеству степеней свободы (то есть при наличии 3 обучающих признаков нам будет необходимо минимум 150 данных о структуре и свойствах кристаллов).

Были проверены несколько моделей регрессии (линейная регрессия, модель случайного леса и модель градиентного бустинга). Модель градиентного бустинга показала лучший результат, лучший коэффициент детерминации (r^2) был 0.55. Да, этого коэффициента недостаточно, возможно, следует включить еще какие-то признаки для обучения модели. Тем не менее, из таблицы 4 видно, что машинное обучение на тестовой выборке показывает соизмеримые результаты, из чего можно сделать вывод, что его можно использовать как скрининговый метод для исследования кристаллов и прогнозирования их свойств. В будущем планируется объединить машинное обучение и квантово-механические расчеты для исследования и предсказания оптических свойств интересных материалов.

Таблица 4 – Длина волны df-люминесценции ионов европия в различных кристаллах. Сравнение предсказанных данных с экспериментальными

Кристалл	df Eu (предсказание)	df Eu (эксперимент)
EuMgF4	415	437
CaBr2	426	433
RbEu2I5	441	443
RbEuI3	443	459
CaI2	428	467
CsI	441	447
SrCaAlF7	398	393
EuCl2	414	413
NaF	426	422
EuFCl	426	417
SrZbCl4	425	404
BaZnCl4	412	399

2.2 Автолокализованные дырки в кристалле LaF₃

Проводилось исследование механизма диффузии автолокализованной дырки в кристалле LaF₃ методом молекулярной динамики из первых принципов с использованием теории функционала плотности и в приближении DFT+U.

При исследовании V_k-центра в кристалле LaF₃ со структурой тисонита было определено четыре равновесных конфигурации автолокализованной дырки в кристалле (Рисунок 1): 1 – между ионами фтора F1 в одной плоскости; 2 – между ионами фтора F1 разделенных плоскостью лантанов; 3 – между ионами фтора из подрешеток F1 и F2; 4 – между ионами фтора из подрешеток F1 и F3. Кристаллические подрешетки фтора F1, F2 и F3 в кристалле LaF₃ показаны на рисунке 18.

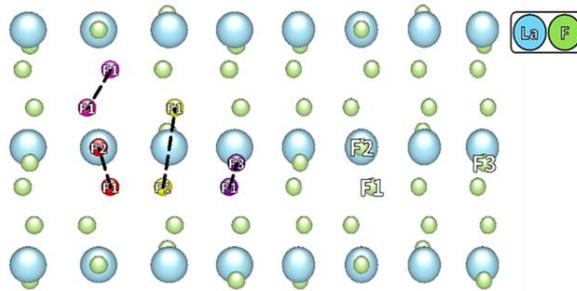


Рисунок 18 – Возможные конфигурации автолокализованной дырки в кристалле LaF₃

В качестве подтверждения расчётных данных были рассмотрены экспериментальные спектры поглощения при разных температурах в кристалле LaF₃ (Рисунок 19). Были рассмотрены как экспериментальные данные, полученные в нашей лаборатории, так и литературные. На основании этих материалов можно подтвердить факт реализации автолокализованной дырки в кристалле LaF₃, что соответствует данным, полученным в рамках моделирования.

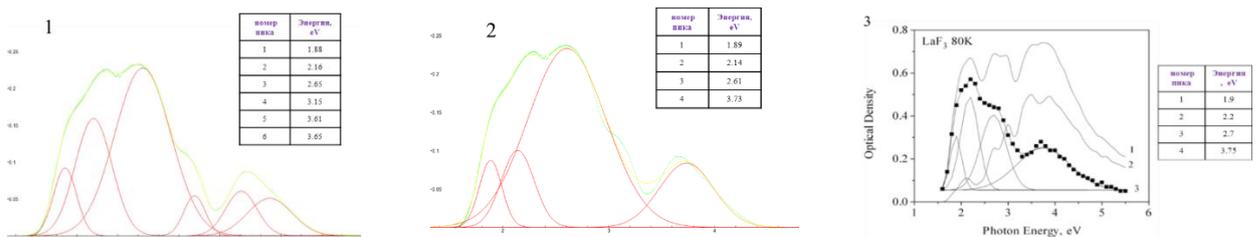


Рисунок 19 – Спектр поглощения LaF₃ облученного рентгеновским излучением. Кривая 1 и 2 – аппроксимированные гауссианами различными методами. 3 – спектр поглощения из работы Раджабова Е.А. и др. [24]

Для каждой аппроксимации было определено положение пика и сравнено с литературными данными. В результате мы получили подтверждение реализации автолокализованной дырки при температурах от 77 до 130 К. В дальнейшем планируется провести сравнительный анализ со спектром поглощения, полученным в результате моделирования. А также рассмотреть подробнее схему перехода между уровнями используя метод встроенного кластера.

2.3 Квантовохимические расчеты свойств природных минералов

Было проведено моделирование ИК-спектров минералов карлтонита и фторкарлтонита. Химические формулы этих минералов даются выражением $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4(\text{OH},\text{F})$. Более богатые фтором кристаллы - фторкарлтонит, гидроксиллом - карлтонит. Минералы очень схожи по своей структуре, имеют одинаковую симметрию и близкие постоянные решетки. По результатам ИК-спектроскопии (Рисунок 20а) установлено, что характерным различием между минералами является соотношение отно-

сительных высот пиков около 1450 см^{-1} и 1530 см^{-1} . В случае карлтонита это соотношение имеет тенденцию быть меньше единицы, в случае фторкарлтонита - больше. Поскольку в данной области волновых чисел лежат как валентные колебания групп CO_3^{2-} , так и деформационные колебания молекул H_2O , требовалось установить, с чем связано указанное различие: с формой вхождения молекул воды или с различиями в геометрии групп CO_3^{2-} и их окружения. Для этого с помощью квантовохимических расчетов (метод конечных смещений, VASP [25]) были смоделированы (Phonopy [26], Phonopy-Spectroscopy [27]) два спектра, отвечающие крайним составам в ряду карлтонит-фторкарлтонит: $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4\text{OH}$ и $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4\text{F}$ (Рисунок 20б). Для расчетов использовались безводные модели структур, что позволило исключить влияние H_2O .

Спектры К и ФК практически идентичны: различаются только в области около 580 см^{-1} (соответствует либрациям группы OH^-) и в области колебаний CO_3^{2-} , причем рассчитанные спектры несут в себе характерное отличие карлтонита от фторкарлтонита, выражающееся в соотношении интенсивностей пиков около 1450 см^{-1} и 1530 см^{-1} . Таким образом, было установлено, что различие в ИК-спектрах карлтонита и фторкарлтонита в первую очередь обусловлено различиями в геометрии CO_3^{2-} и близлежащих ионов Ca^{2+} , вызванными замещением F^- на OH^- .

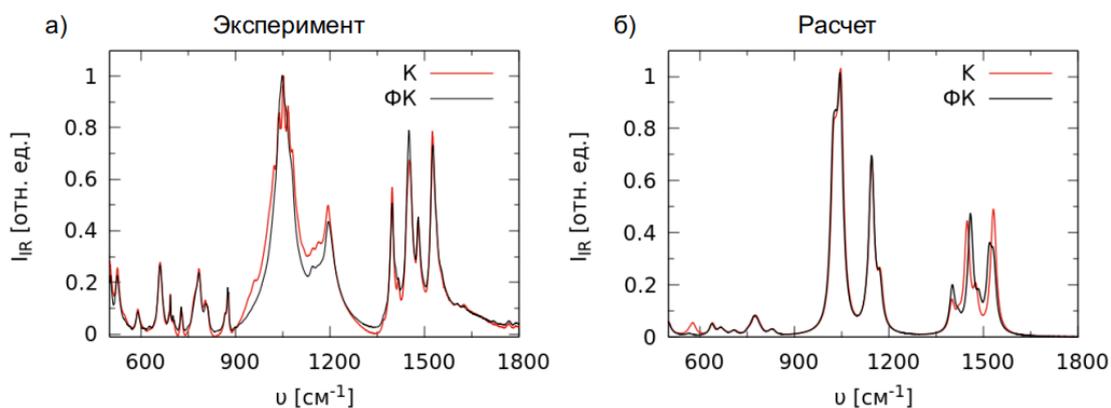


Рисунок 20 – а) Измеренные ИК-спектры поглощения карлтонита $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4\text{OH}$ (К) и фторкарлтонита $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4\text{F}$ (ФК); б) рассчитанные ИК-спектры поглощения

Согласно расчетам, наличие и ориентация молекул воды в полостях минералов также влияет на вид спектра, хотя и в менее значительной степени. Из результатов рентгеновской дифракции известно, что в карлтоните есть две неэквивалентные по симметрии позиции, заселенные молекулами H_2O . Их возможные конфигурации, соответствующие данным позициям, приведены на рисунке 21. Конфигурация “2” обладает значением относительной полной энергии на 0.06 эВ ниже, чем “1”, конфигурация “3” - на 0.12 эВ ниже,

чем “4” - это достигается за счет образования водородных связей с кислородами SiO_4 или CO_3 . Три наиболее выгодные по энергии конфигурации: “1”, “2” и “3” - обеспечивают лучшее согласие с экспериментальным спектром в области 3350 см^{-1} - 3700 см^{-1} - области валентных колебаний H_2O (Рисунок 21д). Таким образом, была исследована форма нахождения воды в минералах карлтонит и фторкарлтонит, а также установлена причина различий между ИК-спектрами этих минералов.

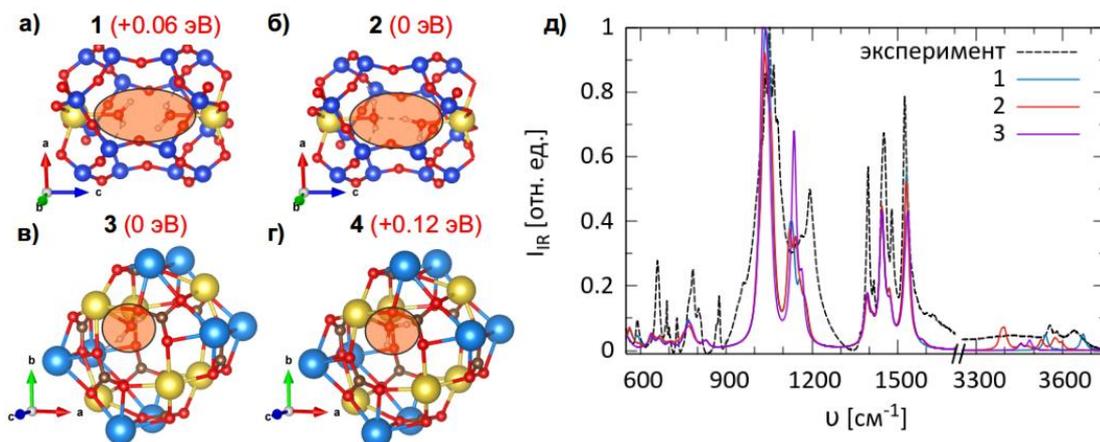


Рисунок 21 – Конфигурации H_2O в карлтоните: а),б) - в позициях вблизи групп SiO_4 ; в),г) - в позициях вблизи групп CO_3 ; д) рассчитанные спектры поглощения для конфигураций на рисунках а), б), в) в сравнении с экспериментальным спектром карлтонита

3 ВЫСОКО-ЧИСТЫЕ КВАРЦИТЫ ВОСТОЧНОГО САЯНА

Предполагаемый результат по заданию 2022 года. Будут уточнены данные о геологическом строении и получены новые данные об изотопно-геохимических особенностях кварцевых тел междуречья Урда-Гаргана и Оки в Восточном Саяне. Будет дана петрологическая и изотопно-геохимическая характеристика гранулированного кварца Кулиндинского поля (Восточное Забайкалье), получены новые данные об источниках вещества для кварцевых тел.

Одним из путей развития минерально-сырьевой базы особо чистого кварца (ОЧК) России может быть выявление принципиально новых, в том числе и нетрадиционных источников сырья. Особый интерес в этом отношении могут представлять кварц пегматитов и лейкократовых гранитов, гранулированный кварц и высокочистые хемогенные кварциты, достаточно широко представленные в Восточносибирском и Забайкальском сегментах Центрально-Азиатского складчатого пояса. Установление генезиса высокочистых разновидностей кварцевого сырья в различных геодинамических обстановках очень важно для правильной постановки поисковых работ. Современные исследования по минерогенезу кварца указывают на то, что большая часть месторождений высокочистого кварца как, в хорошо изученном, Уральском регионе, так и в Прибайкалье тяготеют к тектоническим структурам различного ранга. До настоящего момента считалось, что наиболее чистыми разновидностями являются только гранулированный кварц. Однако открытые в конце XX века «суперкварциты» Восточного Саяна и зарубежные работы по получению кварцевых концентратов из кварца аляскитовых гранитов и пегматитовых жил, развитых в подобных обстановках, позволяют расширить область поисков. Высокочистые разновидности кварцитов, выявленные в пределах иркутной свиты, Восточного Саяна достаточно хорошо изучены, но достоверных определений параметров образования разновидностей кварцитов и их протолитов сделать не удавалось вследствие низких содержаний минеральных, флюидных и структурных примесей.

3.1 Кварциты и кварцевые жилы Восточного Саяна

3.1.1 Расчет температур минералообразования с помощью геотермометра

Поскольку изучаемые кварциты характеризуются высокой химической и минералогической чистотой, а также незначительной размерностью кварцевых агрегатов, применить к ним стандартные методы исследований условий образования не всегда получается. Поэтому предложена оригинальная модель исследований. В основе методики лежит использование геотермометра TitaniQ для оценки температур образования кварца в валовых пробах и концентратах различных типов кварцитов Восточного Саяна. В основе примене-

ния геотермометра TitaniQ лежит установленная температурная зависимость содержания структурной примеси титана в кварце [48]. Поэтому наиболее важной и трудной задачей является точное определение именно этой примеси и коэффициента активности титана.

Содержания элементов (в данном случае титана) в минерале складываются из содержаний структурных, минеральных и флюидных примесей. В процессе производства кварцевых концентратов сверхглубокого обогащения из нее удаляются большая часть неструктурных примесей. Однако внутризерновые минеральные и флюидные примеси удалить полностью не представляется возможным. Флюидные включения, не содержащие титан, повлиять на результаты не могут. Для оценки содержания структурных примесей необходимо оценить или рассчитать содержание внутризерновых минеральных примесей и их составов. Затем рассчитать содержания титана в минеральных фазах и вычесть их из содержания титана, полученного для всей пробы. Рассчитанное содержание титана условно считаем структурным и по нему, с использованием геотермометра TitaniQ, получаем условия образования породы.

Тонкочешуйчатый мусковит во всех типах кварцитов иркутской свиты Восточного Саяна не превышает 1 мас %, что составляет до 95-97 % всех минеральных примесей. Кальцит, доломит, сидерит встречаются спорадически и преимущественно в исходных кварцитах-силицитах, а хлорит отмечался только в нескольких пробах в виде единичных агрегатов. В качестве акцессорных минералов обнаружены апатит, рутил, циркон. Поскольку рутил встречается в единичных мелких знаках, мы их в расчетах не учитываем, но исключаем пробы с неадекватно высокими содержаниями титана. Единственным минералом, содержащим калий и титан, остается мусковит. Затрудненность вхождения калия из-за крупного ионного радиуса в кристаллическую решетку кварца и, как следствие, относительная легкость его извлечения из породы доказана предыдущими работами по обогащению кварцитов [32]. На это же указывают высокие коэффициенты корреляции титана с калием и алюминием в исходных пробах кварцитов (Таблица 5). После обогащения коэффициент корреляции уменьшается для калия до 0,45, а для алюминия до 0,9. Это говорит о том, что доля структурного титана в кварце после обогащения увеличивается.

Составы мусковитов изучались в пробе мелкозернистого кварцита Ока-Урикского узла (проба 01-18) и пробах сливного кварцита Урунгенурского узла (293, 294 и 298) с помощью РСМА и СЭМ (Таблица 6). С помощью этих методов определены содержания Ti и K и рассчитаны Ti/K соотношения ($k_{\text{муск}}$) в мусковитах отдельных проб, что позволяет рассчитать содержание $Ti_{\text{кварц}}$ в пробах по формуле $Ti_{\text{кварц}} = Ti_{\text{общ}} - (K_{\text{общ}} \times k_{\text{муск}})$. Определить составы мусковитов и рассчитать Ti/K соотношения с достаточной достоверностью удалось только в исходных кварцитах-силицитах и мелкозернистых кварцитах. Поэтому в

расчетах для сливных и суперкварцитов использовались эти данные. Поскольку сливные кварциты считаются аналогами исходных кварцитов-силицитов урунгенурского участка, они рассчитывались по среднему (с минимумами и максимумами) соотношению Ti/K в урунгенурских кварцитах. А для расчетов по суперкварцитам использовались усредненные данные по всем типам исследованных кварцитов. Затем отдельно рассчитывается содержание титана в породах по данным ИСП МС и в кварце по данным СЭМ и РСМА.

Таблица 5 – Содержания элементов примесей в исходных кварцитах (исх) и кварцевых концентратах (кон), ppm, и коэффициенты корреляции Ti с K и Al

	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li
Суперкварцит исх	6	27	1,7	0,8	1	0,17	0,02	3,5	6,3	0,13
Суперкварцит кон	0,9	4,5	0,8	0,7	0,2	0,14	0,01	2,5	0,5	0,12
Порфиробластовый исх	5,08	62,6	1,5	2,7	3	0,06	0,01	4,1	24	0,04
Порфиробластовый кон	1,6	9,9	0,8	2,1	0,6	0,04	0,01	1,8	2,5	0,02
Мелкозернистый исх	7,1	65,9	2,4	4,6	4,4	0,16	0,09	5,9	23,9	0,14
Мелкозернистый кон	0,6	9,3	1,1	1,3	1,3	0,12	0,01	4	2,3	0,14
Сливной исх	4,9	10,4	0,3	7,3	0,9	0,2	0,1	19,3	6,2	0,3
Сливной кон	6,9	5,3	0,2	2	0,5	0,11	0,05	1,1	0,9	0,4
Урунгенур исх	13,8	234	17,5	186	51	0,1	0,9	6,8	124	0,1
Урунгенур кон	3,5	11,1	1,8	1,7	1,4	0,08	0,06	2,8	1,9	0,1
Корреляция Ti-K исх	0,99									
Корреляция Ti-Al исх	0,99									
Корреляция Ti-K кон	0,45									
Корреляция Ti-Al кон	0,90									

Таблица 6 – Составы мусковитов из проб кварцитов по результатам СЭМ и РСМА, %

Образец	Тип		Si	Al	Fe	Mg	Ti	Ba	K	O		Ti/K
01_18 (17 пр.)	мз	сред	26,6	13,3	0,47	3,4	0,21	0,22	9,13	46,5	сред	0,024
		2σ	2,39	1,95	0,13	0,64	0,14	0,13	1,1	1,2	мин	0,007
		ф. е.	3,58	1,86	0,03	0,53	0,02	0,01	0,9	11	макс	0,045
293 (6 пр.)	сл	сред.	24,9	16,8	0,08	1,99	0,21	0,74	7,6	46,4	сред	0,027
		2σ	0,78	1,13	0,09	0,74	0,25	1,89	0,6	0,94	мин	0,000
		ф. е.	3,35	2,36	0,01	0,31	0,02	0,02	0,73	11	макс	0,065
293 (5 пр.)	сл	сред	24,5	17,3	0,2	2,16	0,14	0,16	8,92	46,7	сред	0,016
		2σ	2,39	1,5	0,23	1,48	0,09	0,26	1,02	0,74	мин	0,005
		ф. е.	3,29	2,41	0,01	0,33	0,01	0	0,86	11	макс	0,029
298 (6 пр.)	сл	сред	24,1	18,4		1,49	0,1	0,09	9,03	46,8	сред	0,011
		2σ	0,88	0,96		0,25	0,07	0,08	0,42	0,27	мин	0,004
		ф. е.	3,23	2,57		0,23	0,01	0	0,87	11	макс	0,019
294 (16 пр.)	сл	сред	24,9	15,8	0,12	2,83	0,34	0,29	9,44	46,5	сред	0,039
		2σ	2,44	1,81	0,05	0,44	0,17	0,07	1,14	0,77	мин	0,004
		ф. е.	3,35	2,22	0,01	0,44	0,03	0,01	0,91	11	макс	0,083
		сред					0,23		9,01		сред	0,026
все (50 пр.)		2σ					0,22		1,49		мин	0,001
											макс	0,060

Далее с помощью геотермометра TitaniQ рассчитывались температуры образования породы. (Таблица 7).

Таблица 7 – Расчет температуры образования кварцитов по TitaniQ [48]

Тип кварцита	Ti _{общ} ppm	K ppm	Ti/K			Ti _{кварц} ppm			Температура, °C		
			мин.	ср.	макс.	макс.	ср.	мин.	мин.	ср.	макс.
Суперкварцит (О-У)	1	2,07	0,001	0,026	0,060	1,0	0,9	0,9	394	398	400
	1,38	0,92				1,4	1,4	1,3	415	417	417
	1	0,4				1,0	1,0	1,0	399	400	400
	1,1	1,4				1,1	1,1	1,0	401	403	405
Мелкозернистый (О-У)	2,4	24	0,007	0,024	0,045	2,2	1,8	1,3	415	433	445
	1,11	11,1				1,0	0,8	0,6	376	392	402
	0,94	2,71				0,9	0,9	0,8	390	393	396
Сливной (О-У)	0,3	6,2	0,001	0,026	0,060	0,3	0,1	0,0	-	311	342
	0,89	1,6				0,9	0,8	0,8	389	392	394
	0,36	0,84				0,4	0,3	0,3	344	348	350
	0,15	1,3				0,1	0,1	0,1	289	306	314
Сливной (Ун)	0,87	16	0,001	0,026	0,060	0,9	0,5	0,0	-	362	392
	0,82	0,4				0,8	0,8	0,8	389	390	390
Хрусталевидный (О-У)	0,39	4,97	0,001	0,026	0,060	0,39	0,26	0,09	295	337	354
	0,24	3,02				0,24	0,16	0,06	281	317	333

Примечания: О-У – Ока-Урикский, Ун – Уренгенурский участки.

3.1.2 Исследования флюидных включений в кварцитах Восточного Саяна

Все типы изученных кварцитов в той или иной степени насыщены флюидными включениями. Большая часть включений сосредоточена вблизи границ зёрен и вдоль залеченных трещин. Встречаются одиночные включения и скопления включений, которые обладают более округлой формой или более выраженными правильными гранями изометрической и таблитчатой формы. Средний размер измеренных включений в мелкозернистых и суперкварцитах на несколько микрон больше, чем в сливных. Расчёт солёности, плотности и поправки на давление производился в таблице HOKIEFLINCS_H2O-NACL [47,42].

Измерения микротермометрических параметров суперкварцитов проводились по 15 флюидным включениям размером до 12 мкм, уплощенной, изометричной округлой и сложной формы. Температура гомогенизации водно-солевых включений в жидкую фазу в суперкварцитах составила 235-247°С. Температура плавления льда была замерена в восьми включениях с хорошо различимой жидкой фазой, она изменяется от –3,5 до –3,4 °С.

Концентрация солей в составе флюида соответствует 5,5–5,7 мас % экв. NaCl, его плотность составляет 0,86–0,89 г/см³.

Таблица 8 – Расчет температуры образования кварцитов по TitaniQ [48]

Тип кварцита	Ti _{общ} ppm	K ppm	Ti/K			Ti _{кварц} ppm			Температура, °C		
			мин.	ср.	макс.	макс.	ср.	мин.	мин.	ср.	макс.
Супекварцит (О-У)	1	2,07	0,001	0,026	0,060	1,0	0,9	0,9	394	398	400
	1,38	0,92				1,4	1,4	1,3	415	417	417
	1	0,4				1,0	1,0	1,0	399	400	400
	1,1	1,4				1,1	1,1	1,0	401	403	405
Мелкозернистый (О-У)	2,4	24	0,007	0,024	0,045	2,2	1,8	1,3	415	433	445
	1,11	11,1				1,0	0,8	0,6	376	392	402
	0,94	2,71				0,9	0,9	0,8	390	393	396
Сливной (О-У)	0,3	6,2	0,001	0,026	0,060	0,3	0,1	0,0	-	311	342
	0,89	1,6				0,9	0,8	0,8	389	392	394
	0,36	0,84				0,4	0,3	0,3	344	348	350
	0,15	1,3				0,1	0,1	0,1	289	306	314
Сливной (Ун)	0,87	16	0,001	0,026	0,060	0,9	0,5	0,0	-	362	392
	0,82	0,4				0,8	0,8	0,8	389	390	390
Хрусталевидный (О-У)	0,39	4,97	0,001	0,026	0,060	0,39	0,26	0,09	295	337	354
	0,24	3,02				0,24	0,16	0,06	281	317	333

Примечания: О-У – Ока-Урикский, Ун – Уренгенурский участки.

Измерения микротермометрических параметров светло-серого и серого мелкозернистого кварцита проводились по 27 флюидным включениям размером 8–15 мкм, разнообразной формы. Было определено, что температура плавления льда варьирует от –6,1 до –5,9 °C, а температура гомогенизации в жидкость — от 189,1 до 192,1 °C. Рассчитанные концентрации солей составляют 9,1–9,4 мас % экв. NaCl, плотность — 0,94–0,95 г/см³. Среди единичных включений встречаются трёхфазные углекислотно-водные включения (Ж Н₂О + Ж СО₂ + Г СО₂).

Размер флюидных включений в сливных кварцитах менее 12 мкм. Измеренные значения температуры плавления льда в сливных кварцитах изменяются в пределах от –5,9 до –4,6 °C (48 значений) и от –8,4 до –6,4 (5 значений). Температура полной гомогенизации флюидных включений в жидкость формирует три диапазона: от 163 до 175 °C (6 значений), от 229 до 271 °C (всего 29 значений) и от 289 до 327 (5 значений). Однако полная гомогенизация отмечалась не во всех флюидных включениях. Сужение газового пузыря наблюдалось при нагреве выше 130 °C, при этом некоторые из таких включений гомогенизировались частично, а другие не гомогенизировались вообще из-за наличия треть-

ей фазы, предположительно углеводородной. Концентрация солей 7,3 – 9,1 мас % экв. NaCl, плотность 0,83 – 0,97 г/см³. Так же в некоторых сливных кварцитах встречаются большие декрепитированные включения до 25 мкм с темными участками углистого вещества или углеводов.

Сопоставление данных, полученных с помощью исследования флюидных включений (Таблица 9), и температур, рассчитанных с помощью геотермометра TitaniQ (Таблица 8) показывают (Рисунок 22) хорошую корреляцию и позволяют достаточно четко разделить кварциты по генотипам.

Таблица 9 – Температурные параметры флюидных включений в разных типах кварцитов и оценки давления

	T _{гом.} (°C)		T _{пл. льда.} (°C)		P*, кбар		Исследователь
	мин	макс	мин	макс	мин	макс	
Суперкварциты	235	247	-3,5	-3,4	2,3	2,4	[29]
	335	337	-3,5	-3,4	0,7	0,8	[28]
Мелкозернистый	189	192	-6,1	-5,9	вторичные		[29]
Сливной	163	175	-4,6	-5,9	вторичные		[29]
	229	271	-4,6	-5,9	1,5	2,5	Волкова М.Г.* *
	289	327	-6,4	-8,4	0,8	0,9	Зимин М.Д.* *

Примечания: * - рассчитано методом изохор [47.42], ** - данная работа.

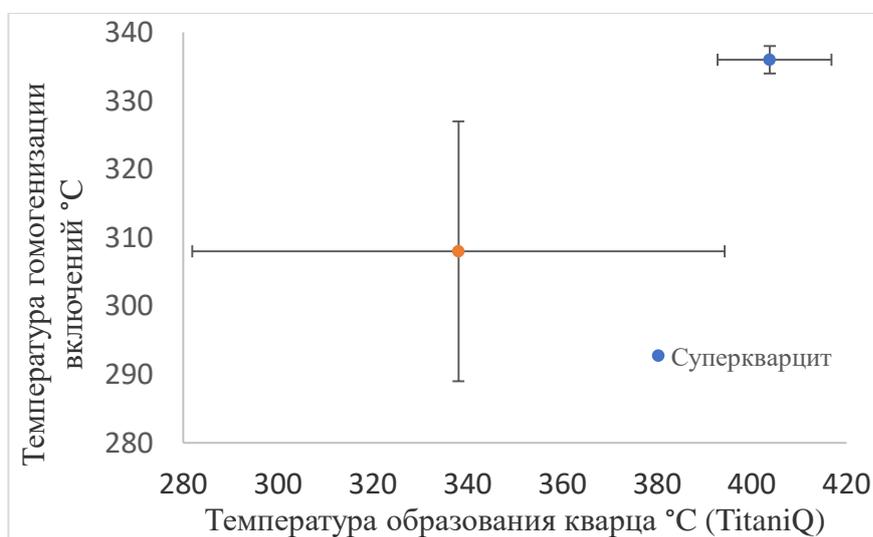


Рисунок 22 – Обобщенное сопоставление температур гомогенизации флюидных включений и рассчитанных по TitaniQ температур образования кварца кварцитов

Самые низкотемпературные сливные кварциты и исходные силициты не испытывали повторной перекристаллизации, кроме общей для всех типов метаморфизма зеленосланцевой фации при температурах от 305 до 391 °C. Мелкозернистые и суперкварциты несмотря на то, что по температурным параметрам не выходят за пределы условий зеле-

носланцевой фации, характеризуются повышенными параметрами преобразования (в среднем от 388 до 417 °С), что указывает на локальные изменения температуры в толще кварцитов.

Кроме кварцитов в пределах Восточного Саяна выделено несколько кварцевых жил. Часть жил наблюдается в кварцитах Ока-Урикского узла и имеют крупно-гигантозернистый сливной облик. Температуры образования кварца, рассчитанные по геотермометру TitaniQ, составили для этого типа пород диапазон 281-354°С.

3.2 Кварцевые жилы Аргунского блока Монголо-Охотского складчатого пояса

Кварцевые жилы Ундинской кварцевожилыной зоны (Яловик, Татаринов, 2006) Аргунского блока Монголо-Охотского складчатого пояса перспективные на высокочистые разновидности были отобраны на трех выделенных участках. По двум из них, расположенных на тектоническом контакте разгнейсованных средне-позднеюрских гранитоидов борщовочного комплекса и перекрывающих их вулканогенно-осадочных пород аккреционного комплекса среднеюрского возраста (талангуйская свита), пробы проанализированы (рис 23). Материал кварцевых жил, развитых в пределах протерозойского метаморфического комплекса (урульгинский комплекс) подготовлен к исследованиями будет изучаться в 2023 году.

Изученный кварц жил борщовочного и талангуйского участков по петрографическим и геохимическим свойствам отличается достаточно сильно. Кварц борщовочного участка преимущественно серый до белого, зачастую сливной с видимыми минеральными включениями. Кварц пробы 1583 преимущественно серый, средне- до гигантозернистого, сливной, замутненный, иногда прозрачный, ожелезнен по трещинам и поверхностям. Характерной особенностью этой пробы стало то, что в нем наблюдаются удлиненные до 6 мм, субпараллельные порфиробласты кварца. Кварц талангуйского участка от белого до серого, с розовым оттенком, иногда до светло-вишневого, тонкозернистый, преимущественно сахаровидный, часто сливной, ожелезнен по кавернам и трещинам.

3.2.1 Петрографические исследования кварцевых жил Ундинской зоны

Кварц талангуйского участка преимущественно неравномернозернистый от мелко- до крупнозернистого, зачастую гранулирован. Зерна кварца как в среднезернистом, так и в крупнозернистом агрегатах часто вытянуты в одном направлении и могут формировать блоки-зерна, сложенные реликтами более мелких зерен кварца (рис 24). Вдоль удлинен-

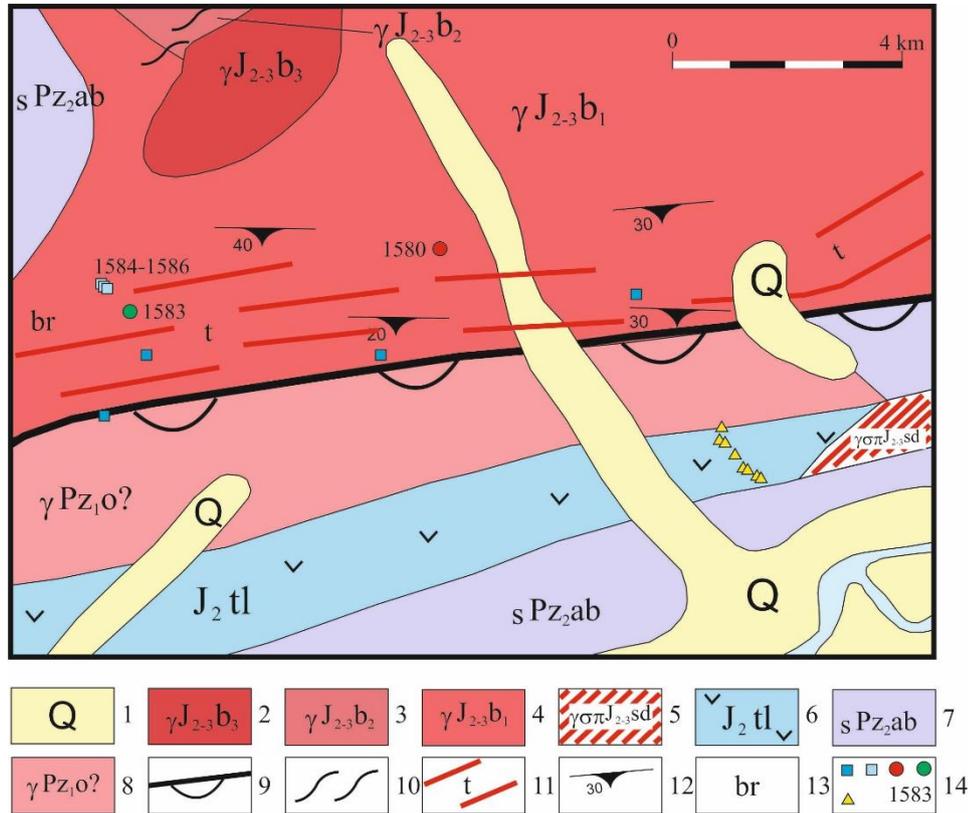


Рисунок 23 – Геологическая схема Ундинского участка (по материалам Рутштейн и др., 2015). 1 – четвертичные отложения нерасчлененные; 2-4 – Борщовочный комплекс гранитовый, 2- третья фаза. Граниты двуслюдяные, мусковитовые. Пегматоидные: жилы и дайки пегматитов, аплитов; 3 - вторая фаза. Граниты порфиробластовые, гнейсовидные, гранодиориты, граносиениты, 4 – первая фаза. - Граниты гнейсовидные, гранодиориты, граносиениты; 5 – Шадоронский комплекс андезит-дацитовый. Жерловые и экструзивные образования. Агломератовые туфы, эксплозивные и лавовые брекчии дацитов, андезитобазальтов, андезитов; 6 – талангуйская свита шадоронской серии. Андезиты, андезитобазальты, базальты, кластолавы и туфы андезитов, песчаники, туфобрекчии, туфоконгломераты, конгломераты, туфоалевролиты; 7 – Агинско-борщовочный комплекс динамометаморфический. Филлонитовый подкомплекс. Филлониты, сланцы углисто-слюдистые, кварциты, тектонические меланжи; 8 – Олекминский комплекс гранитовый. Граниты, гранодиориты; дайки аплитов, пегматитов; 9-10 – разрывные нарушения: 9 - выдвиги; 10 – зоны расланцевания и повышенной трещиноватости, 11 – тектониты нерасчлененные (милониты, ультрамилониты, бластомилониты, катаклазиты); 12 – элементы залегания метаморфической полосчатости и гнейсовидности; 13 – метасоматически измененные породы (br – березиты); 14 - места отбора классифицированных кварцевых пород и их номера

ных кристаллов кварца формируются тонкие иголки мусковита. Мелкие зерна гранулированного кварца (Рисунок 24а-с) характеризуются слабоволнистым погасанием. Более крупные зерна (средне- и крупнозернистые) зачастую имеют блочно-волнистое погасание (Рисунок 24d). Границы зерен среднезернистых разновидностей более ровные, а у крупнозернистых разновидностей извилистые, ступенчатые. Иногда отмечаются секущие слабоволнистые тонкие (до десятых долей мм) прожилки, сложенные мелкозернистым кварцем с примесью мелких кристаллов мусковита, а также гётита. Изредка отмечаются включения изоморфных минералов. Кварц в прожилках преимущественно изометричный, мелкозернистый с ровным, слабоволнистым, облачным погасанием.

Главное отличие кварца борщовочного участка в его интенсивном катаклазе и милонитизации. Практически все пробы этой зоны разбиты несколькими системами пересекающихся и ветвящихся трещин. Кварц борщовочного участка по размеру зерен можно разделить на два типа: 1. Крупнозернистый. 2. Тонкозернистый. При этом второй в свою очередь делится на исходный и перекристаллизованный.

Крупнозернистый кварц (Рисунок 24 а, б) борщовочного участка преимущественно неравномернозернистый от средне- до гигантозернистого без видимых крупных минеральных включений. Зерна кварца как в среднезернистом, так и в крупнозернистом агрегатах преимущественно изометричные, но могут быть сильно вытянутыми в одном направлении и формировать блоки-зерна размером в несколько мм (Рисунок 24 б). Один из таких блоков представляет собой фрагменты разорванных, по всей видимости, зерен по системе пересекающихся и изгибающихся трещин. Одна часть зерна сложена катаклазированным до образования агрегата субпараллельных субзерен разделенных по оперяющим трещинам. Другая часть сложена сильно удлинёнными линзовидными кварцевыми телами с отдельным волнисто-блоковым погасанием. Третья часть зерна сложена среднекрупнокристаллическизернистым кварцем с блоково-волнистым или блоково-облачным погасанием.

Многочисленные трещины, наблюдаемые в этих кварцах, рассекают, как правило, все типы кварцевых агрегатов и сложены тонкозернистым и милонитизированным и катаклазированным материалом, преимущественно кварцем. Аутигенные зернышки кварца с достаточно ровными границами и погасанием. Обломки катаклазированного кварца могут иметь форму от изометричной и даже округлой до треугольной и удлинённой.

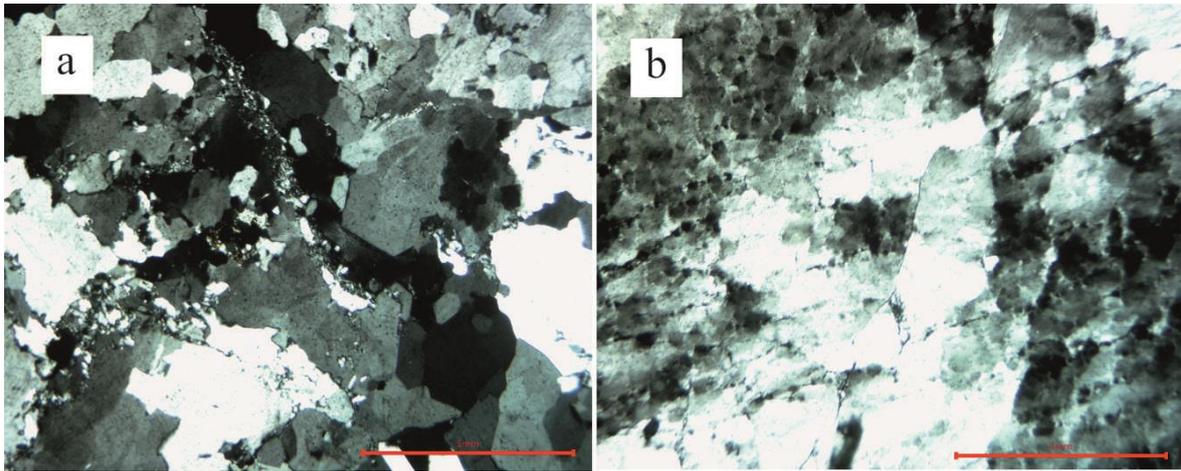


Рисунок 24 – Кварц участка Борщовочный: а – среднезернистый с трещинами, заполненными тонкозернистым и катакластическим кварцем; б – крупнозернистый, с блоковым волнисто-облачным погасанием (масштабная линейка 1 мм)

Кроме кварца по трещинам развиваются минеральные включения в виде небольших по размеру иголочек светлой слюды (иногда до 3-0,5 мм), гётита, турмалина и других минералов (Рисунок 25 а). В некоторых пробах зерна турмалина с размерами от 0,05x0,009 до 0,2x0,09 мм развивающегося по трещинам могут занимать до 5 % поверхности шлифа. Зерна турмалина как правило ориентированы вдоль трещин и могут быть рассечены более поздними зернами кварца. В зонах катаклаза зерна турмалина определенной ориентировки не имеют. Кроме того, мелкие перекристаллизованные кварцевые зерна второй генерации складывают ответвляющиеся, перовидные зоны трещин, сложенные новообразованным кварцем (Рисунок 25 б).

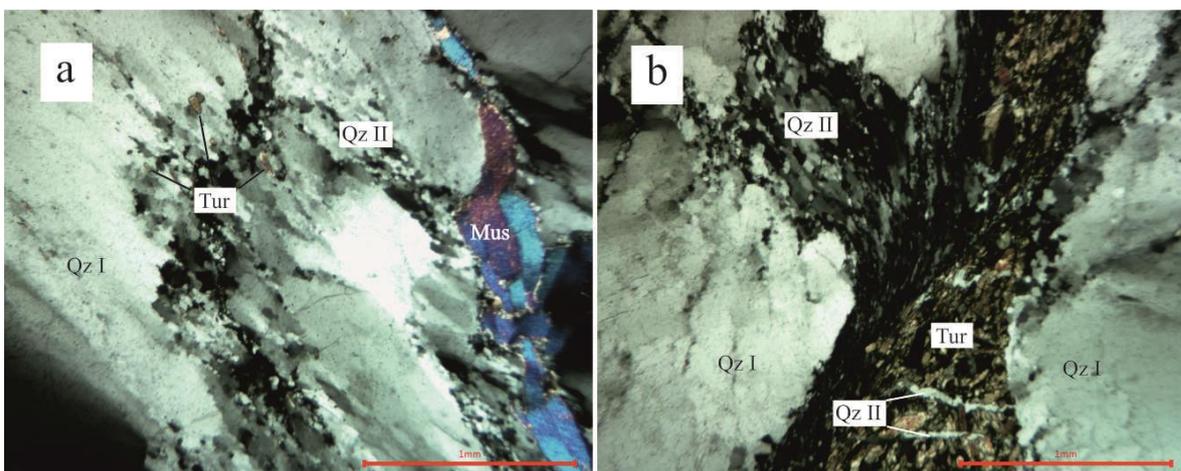


Рисунок 25 – Кварц участка Борщовочный с минеральными включениями (масштабная линейка 1 мм)

Пробы 1580 и 1583 (Рисунок 25 а и б соответственно) отличаются от всех остальных проб и по всей видимости имеют несколько иное происхождение. Шлиф 1580 (Рисунок 25 а) представляет собой тонкозернистый жильный кварц слоистой текстуры. Мелкие зерна (0,05 – 0,1 мм) образуют рассеченный тонкими трещинами агрегат вытянутых па-

параллельно слоистости индивидов. Трещины заполнены милонитизированным материалом и поздним тонкозернистым кварцем. Кварц пробы содержит крайне редкие и очень мелкие включения рудных минералов. Часть более крупных среднезернистых кристаллов (0,1–0,3 мм) вероятно представляет собой перекристаллизованный с увеличением зерна кварц второй генерации. Такой кварц занимает не более 10 % от поверхности шлифа.

В шлифе 1583 (Рисунок 26 б) количество тонкозернистого жильного кварца слоистой текстуры аналогичной описанной выше для шлифа 1580 сокращается до 30 %. Средне-крупнокристаллический кристаллическозернистый и перекристаллизованный до образования агрегата субпараллельных линзовидных агрегатов кварц преобладает. Погасание крупных зерен волнистое, блочное. Все разновидности кварца секутся тонкими (до 0,3–0,5 мм) просечками поздней генерации (Q III) (Рисунок 26 а).

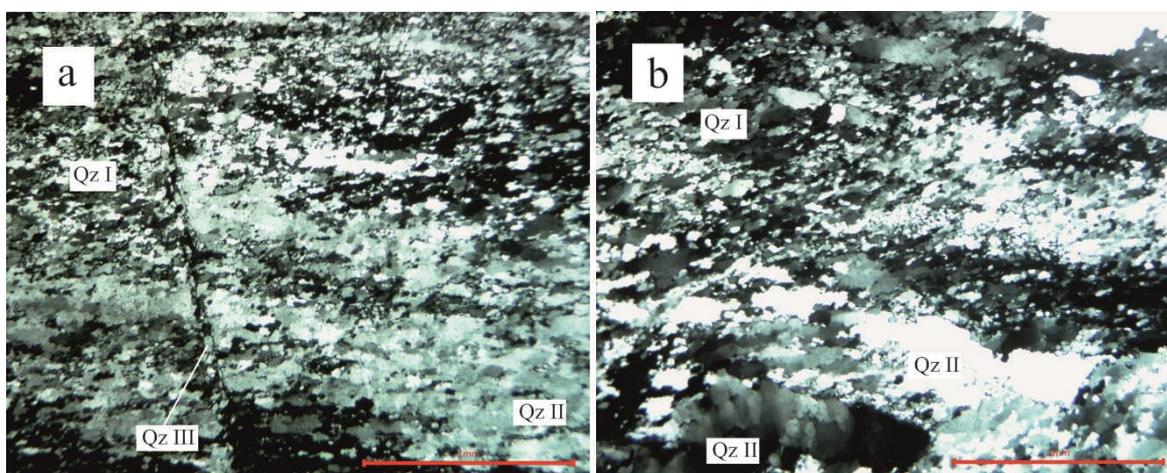


Рисунок 26 – Рассланцованный а (проба 1580) и рекристаллизованный б (проба 1583) кварц участка Борщовочный (масштабная линейка 1 мм)

3.2.2 Геохимические исследования кварцевых жил Ундинской зоны

Геохимические исследования кварцевых жил Ундинской зоны позволяют предварительно отнести их к высокотемпературному гидротермальному типу (Рисунок 27), но с несколькими отличными источниками вещества. Жилы талангуйской зоны по классификации (Schrön et al., 1988) группируются в поле розового гидротермального кварца. По классификации (Goëtze, 2009) эта часть поля соответствует зоне кварца из пегматитов, но следует учитывать, что автор в это поле поместил кварцы из пегматитов Норвегии характеризующиеся как экономически перспективные (Müller et al., 2015) т.е. достаточно чистые. Изучаемые кварциты в значительной степени (особенно талангуйские) подверглись перекристаллизации и их составы могли мигрировать в зону низких содержаний элементов. Кроме того, уточненные данные по структурным примесям могут перевести кварцевые жилы ундинской зоны в зону низких температур. Необходимо сказать, что без дополнительных исследований вопрос генезиса кварцевых жил не может быть решен однозначно.

На возможную связь с процессами пегматитообразования талангуйских кварцев указывают низкие изотопные метки этих пород ($8,8-9,3\text{‰ } \delta^{18}\text{O}$), но к этому же диапазону можно отнести и средние магматические породы являющиеся вмещающими для этих жил и, по всей видимости, являющимися источниками вещества для них. Основная часть разреза талангуйской свиты сложена вулканическими породами среднего и основного состава, среди которых в небольшом объеме присутствуют вулканогенно-осадочные образования [36].

При изучении кварцевожилных тел, в том числе и испытывавших перекристаллизацию, наиболее информативными являются редкоземельные элементы (РЗЭ) которые наследуют распределение протолита и фиксируют изменения вследствие интенсивных наложенных процессов [35]. Типичным для гидротермальных жил являются незначительное превышение легких РЗЭ над тяжелыми, практически ровное, или с небольшим наклоном, расположение тяжелых РЗЭ, как правило выраженный отрицательный европиевый минимум, хотя в некоторых случаях он может быть либо не выраженным, либо положительным [35,37]. Похожую картину описывают [41] для высокочистых кварцевых песков со смешанными источниками вещества.

На генетическую связь кварцевых жил талангуйского участка с вулканогенно-осадочными породами указывают характерные для средних и основных пород пониженные содержания РЗЭ (рис 28) и редких элементов (РЭ) (Рисунок 29). Кроме того, хоть и слабо, но сохраняется цериевый минимум и появляется европиевый. Низкие содержания (в среднем 400 ppm при диапазоне от 90 до 833 ppm) нормируемых для высокочистых разновидностей кварца Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Cu, Li, B и P в валовых пробах (Рисунок 30) указывают на преимущественно монокварцевый состав жил талангуйского участка. Незначительные повышения Mg и Ca могут указывать на присутствие карбонатного вещества, вероятно в виде мелких прожилков, а наряду с повышенным в двух пробах фосфором на концентрацию в виде апатита. Анализ соотношения редких и редкоземельных элементов в кварце талангуйского участка (Рисунок 29) и сопоставление с хорошо изученными Карельскими [37] и уральскими [35] кварцами указывает на их гидротермальный генезис и связь с магматическими породами. Выраженные положительные аномалии Be, Li и Sn, при невысоких содержаниях этих и остальных редких и редкоземельных элементов [37] указывает на генетическую связь с магматическим протолитом.

Для жил борщовочного участка источниками вещества могут быть породы разных фаз и протолитов гранитоидов борщовочного гранитоидного комплекса [36]. В составе первой фазы комплекса описаны гнейсовидные граниты, гранодиориты и граносиениты. Кроме того, отмечается насыщенность пород первой фазы скиалитами и ксенолитами ме-

таморфических сланцев и гнейсов, реже амфиболитов, кварцитов и мраморов величиной от долей метра до сотен метров по мощности и от десятков метров до многих километров в длину. Иногда встречаются реликтовые включения плагиогнейсов, кристаллических сланцев основного состава, плагиоклазитов, плагиогранитов и гранитогнейсов. К особенностям минерального состава гранитов второй фазы относится преобладание ортоклаза над плагиоклазом, присутствие магнезиального биотита, позднего альбит-олигоклаза, повышенная монацитонность, развитие мусковита, турмалина, апатита, флюорита [36]. Такой пестрый состав вмещающих пород создает предпосылки для формирования гидротермальных жил отличающегося минерального и элементного состава.

Часть жил борщовочного участка хотя и расположены в зоне гидротермального кварца несколько сдвигаются в зону пегматитового типа вследствие частичной перекристаллизации кварца (Рисунок 27).

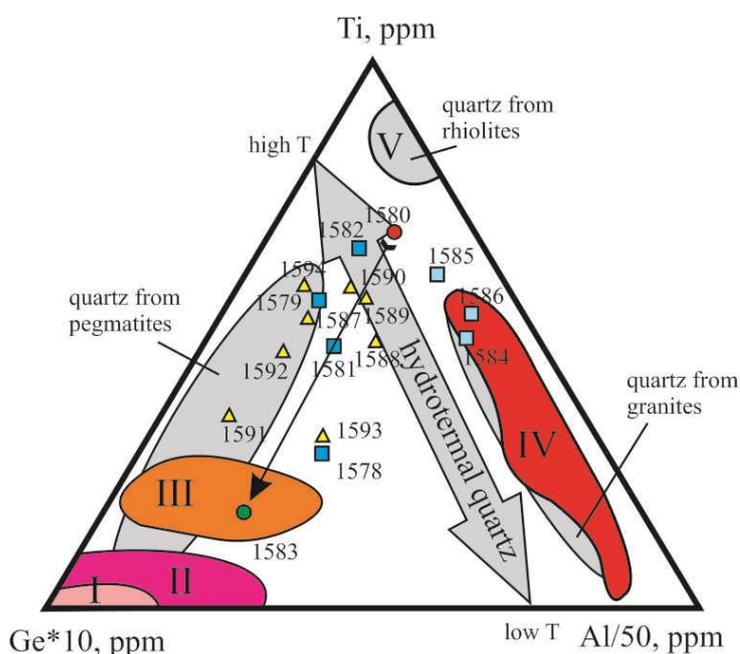


Рисунок 27 – Тройная дискриминационная диаграмма пегматитового и магматогенного кварца (по Schron et al., 1988, поля I-V). Поля I, II и III соответствуют кварцам из пегматитов, поле IV соответствует кварцу из гранитов, поле V соответствует кварцу из риолитов. Диаграмма дополнена данными (по Gotze, 2009, поля, закрашенные серым цветом с подписями). Поле V полностью совпадает у обоих авторов.

Желтыми треугольниками показаны кварцы талангуйской зоны, синими квадратами – кварцы борщовочной зоны, голубыми квадратами – кварцы борщовочной зоны с турмалином, красный кружок – проба 1580 борщовочной зоны, зеленый кружок – проба 1583 борщовочной зоны. Черной стрелкой показано предполагаемое направление дрейфа состава Ti-Al-Ge в кварце от пробы 1580 к пробе 1583 в процессе динамической рекристаллизации

Три пробы (1584-1586) вследствие значительной обогащенности минеральными включениями (в первую очередь турмалином и мусковитом) наоборот тяготеют к зоне кварца из гранитоидов. Еще две пробы 1580 и 1583 отобранные в пределах борщовочного

участка по петрографическим и геохимическим критериям можно отнести к седиментогенным кварцам. Таким образом, опираясь на изотопно-геохимические данные кварцевые жилы борщовочного участка можно разделить на две группы (Рисунок 26-29): 1. Магматогенный (борщовочный и борщовочный с турмалином) и 2. Седиментогенный (на диаграммах - пробы 1580 и 1583). Тем не менее подобное разделение допускает контаминацию вещества в разных типах жил.

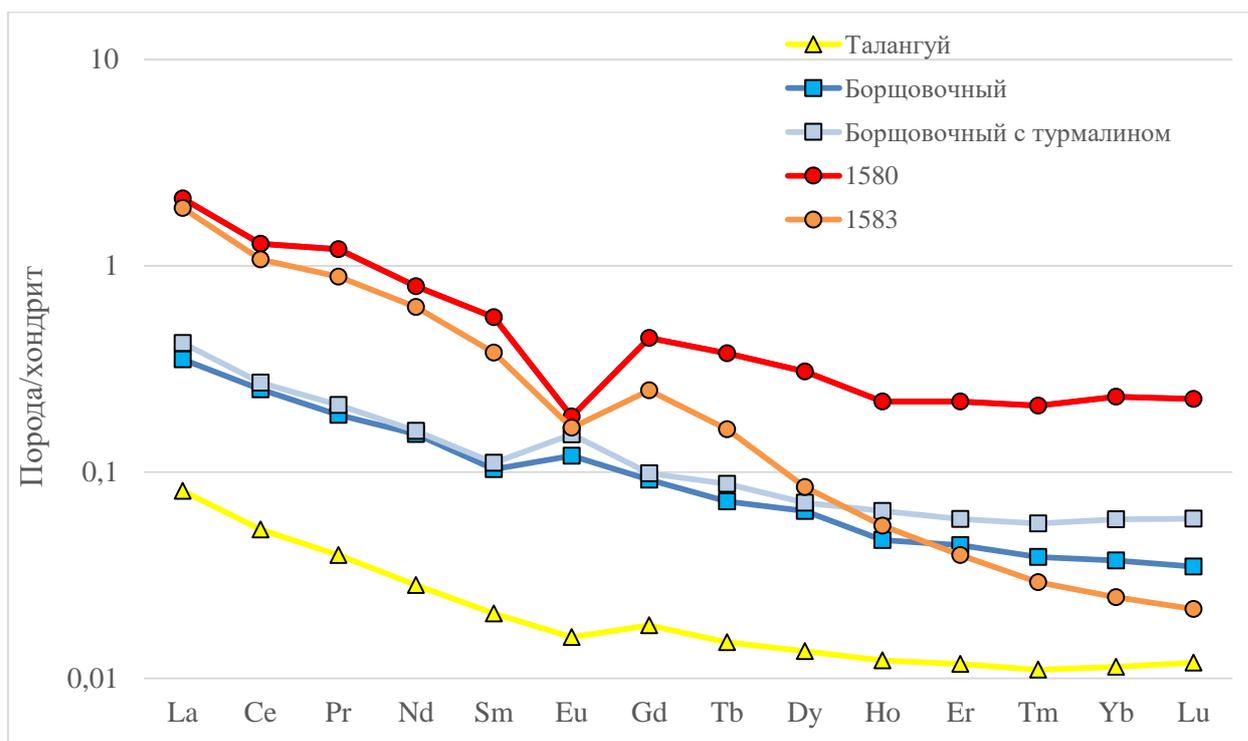


Рисунок 28 – Диаграмма распределения РЗЭ в кварцах Ундинской зоны. Нормировано по [39]

Магматогенный источник вещества для кварцевых жил борщовочного типа определяется не только типичными для кислых пород метками тяжелого кислорода (полученное значение $\delta^{18}\text{O}$ равно 10,9 ‰). Главным критерием выделения этого типа стали повышенные в несколько раз содержания ряда некогерентных элементов, типичных для поздних кислых дифференциатов [30], таких как Be, Sn, Pb, Rb, Cs. Этот тренд более выражен для образцов с крупными минеральными включениями турмалина и слюд, в том числе литийсодержащих.

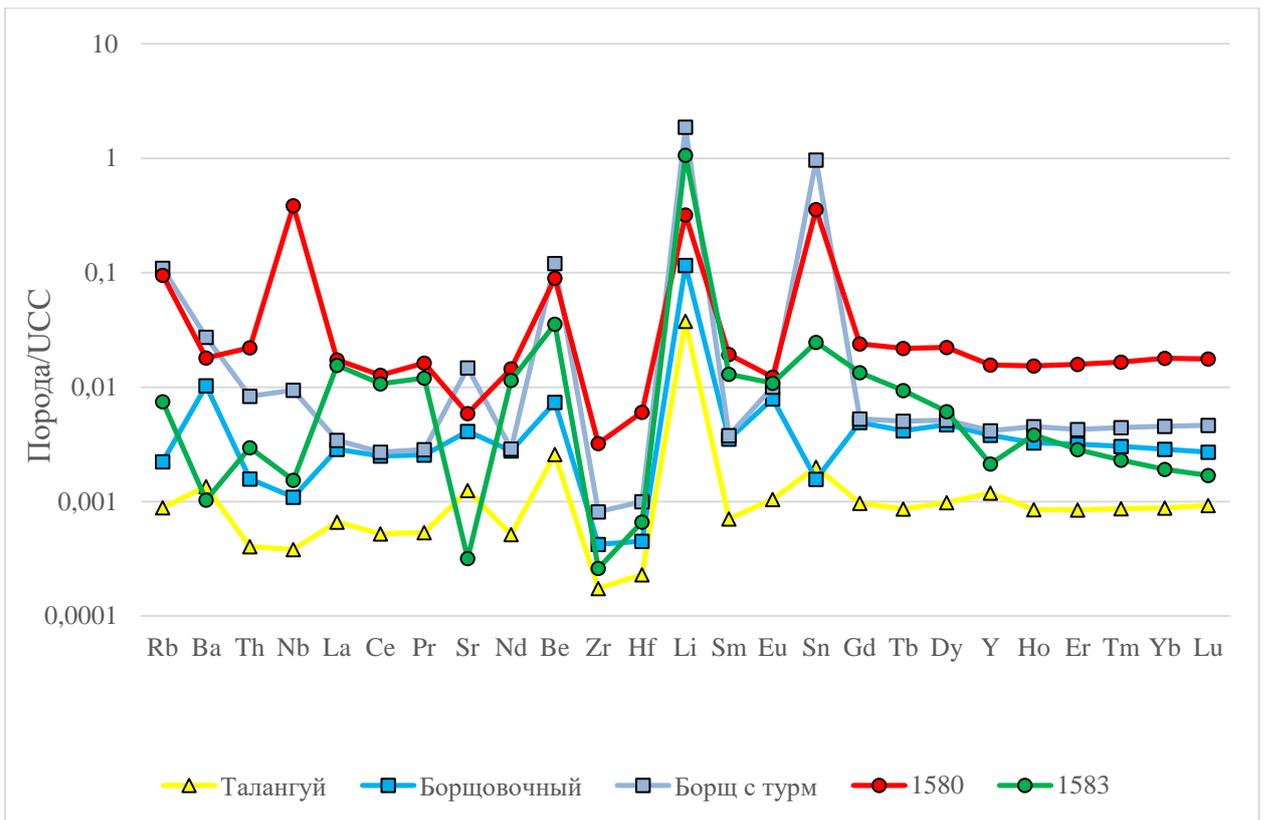


Рисунок 29 – Нормированные к верхней континентальной коре распределения редких и редкоземельных элементов в кварцах Ундинской зоны. Нормировано по [44]

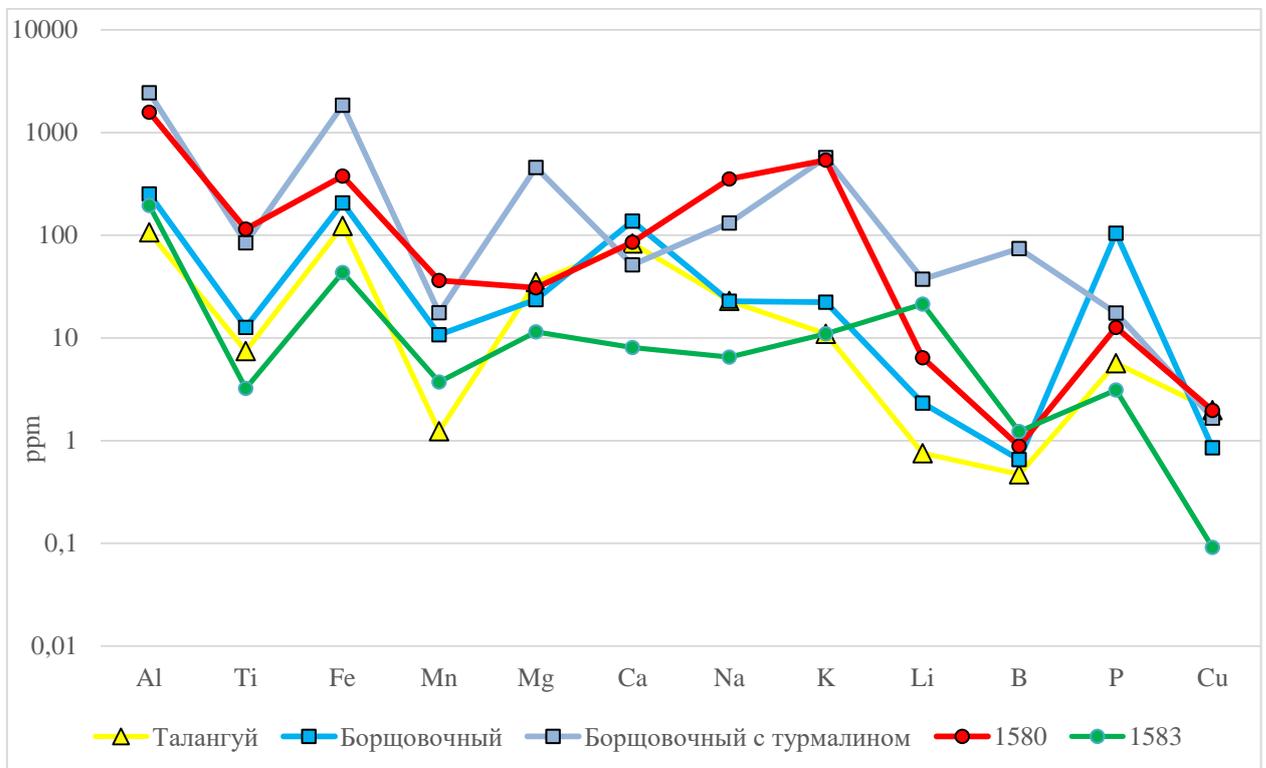


Рисунок 30 – Содержание нормируемых кварцевым производством элементов в кварцах Ундинской зоны

Достаточно большое (в среднем около 3000 ppm) содержание нормируемых Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Cu, Li, B и P в валовых пробах говорит не только о большом количестве минеральных примесей. Повышенные содержания Ga и Ge могут указывать на более высокое содержание структурных примесей. Уточнить эти данные мы рассчитываем в начале 2023 года при исследовании концентратов из этих кварцев.

Для терригенно-осадочных пород характерны высокие содержания РЗЭ (Рисунок 28) с выраженными цериевым и европиевым минимумами [33, 31] и наиболее характерным интервалом $\delta^{18}\text{O}$ - от 10 до 15‰ [34, 43]. По сравнению с магматогенным кварцем изотопные исследования кварца пробы 1583 показали более высокую метку $\delta^{18}\text{O}$ равную 13,2 ‰. А по содержанию РЗЭ пробы 1580 и 1583 показали самые высокие содержания. При этом отмечается значительное сокращение тяжелой части РЗЭ при незначительном легкой в перекристаллизованном с укрупнением зерна кварце пробы 1583 (рис 28). Содержания основной части редких (рис 29) и породообразующих (рис 30) элементов от пробы 1580 к пробе 1583 значительно снижается. Сопоставляя данные по распределению элементов можно сделать заключение о выносе при перекристаллизации невидимых при петрографических исследованиях темноцветных и, возможно, рудных минералов-концентратов тяжелой части РЗЭ. На начало 2023 года запланировано исследование этих пород с помощью электронного микроскопа который позволит выделить и оценить субмикронные минеральные фазы.

4 ОПТИЧЕСКОЕ КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО И МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Предполагаемый результат по заданию 2022 года. Будут разработаны процессы получения легированного кварцевого стекла и слитков мультикристаллического кремния с заданными типами межзеренных границ.

4.1 Кварцевые концентраты

Влияние термообработки на эффективность химического выщелачивания

В работе исследовалось влияние термообработки суперкварцитов месторождения Бурал-Сардык при температуре 700 °С и электроимпульсного дробления сливных кварцитов на эффективность химического выщелачивания.

Термообработка проводилась двух видов: термодробление- образцы нагревали до температуры 700 °С, выдерживали на полке в течение двух часов после чего охлаждали в воде и отжиг - также нагревали, выдерживали на полке, но охлаждение происходило на воздухе. В результате термообработки в породе появились трещины, которые более или менее равномерно распределены по всей площади шлифа. Зёрна кварца основной массы породы слабо подверглись растрескиванию, трещиноватость в них проявлена слабее, чем в порфиробластах. Характер границ, погасания и формы мелких зёрен основной массы не изменились. В порфиробластах появились глубокие пустые трещины, которые направлены преимущественно в крест простиранию и удлинению самих порфиробластов. Некоторые трещины переходят за границы отдельного порфиробласта на другой порфиробласт. Чем крупнее порфиробласт, тем больше в нём трещин. А также в некоторых порфиробластах появились помимо глубоких трещин, еще и сеть мелких трещин. Также отмечено, что в отаженных образцах порфиробласты растрескались больше чем в термодрабленных (Рисунок 31, 32). Термообработка сопровождается изменением объема элементарной ячейки (Рисунок 33) и образованием новых фаз, определенных методом Пирсона в результате обработки данных инфракрасной спектроскопии (Рисунок 34-36).

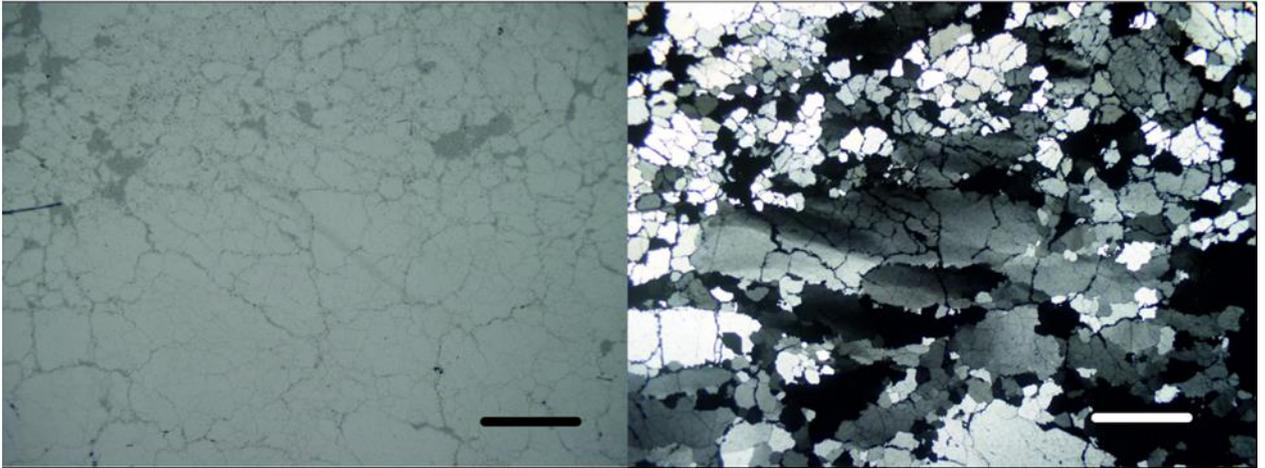


Рисунок 31 – Суперкварцит, отжиг. Масштабная линейка 20 мкм

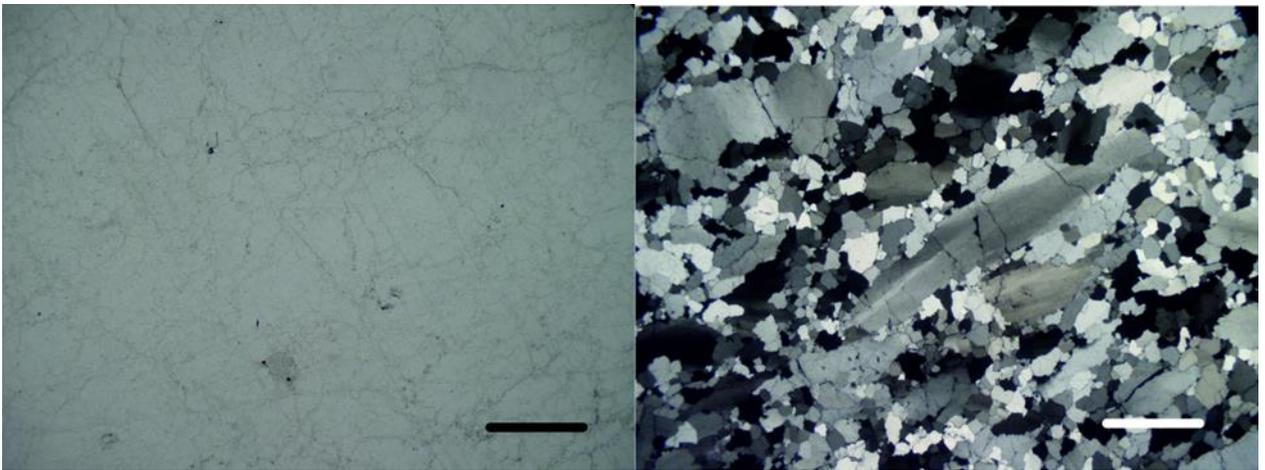


Рисунок 32 – Суперкварцит, термодробление. Масштабная линейка 20 мкм

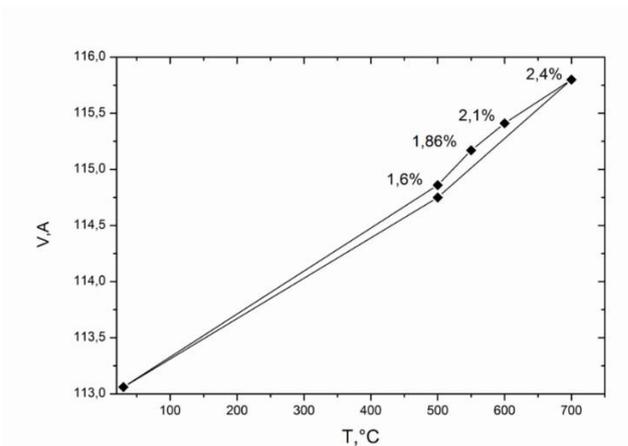


Рисунок 33 – Изменение объема элементарной ячейки при нагреве

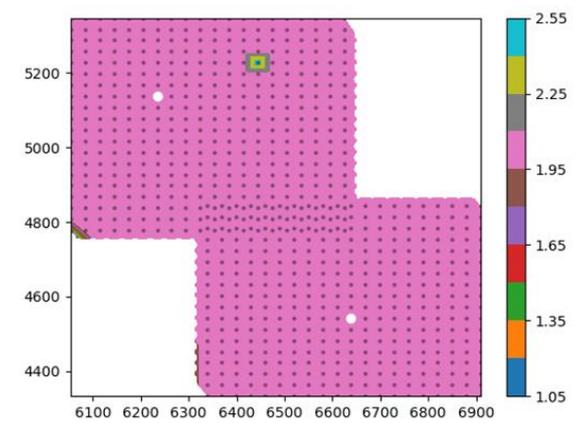


Рисунок 34 – Фазовый состав в исходном образце

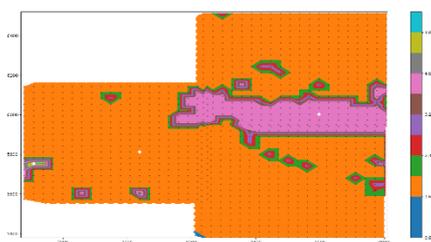


Рисунок 35 – Фазовый состав в образце, прошедшем отжиг

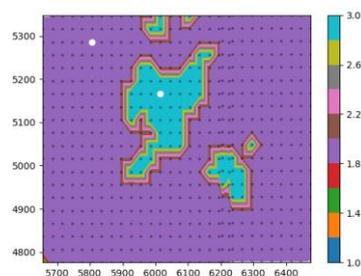


Рисунок 36 – Фазовый состав в образце, после термодробления

На термообработанных образцах исследовали эффективность травления в кислотах. Химическое выщелачивание выполнялось на кварцевой крупке фракцией 100-300 мкм, реакционная смесь готовилась на деионизированной воде с использованием HCl (20%) и HF (20%) в соотношении 3:1 в течении 2-х часов при 70 °С .

Результаты исследования элементного анализа исходной породы и кварцевых концентратов представлены в таблице 10. Из данных таблицы видно, что процесс термообработки позволяет повысить эффективность химического выщелачивания на 5%, вероятнее всего это связано с появившимися трещинами в исследуемых образцах.

Таблица 10 – Массовые доли примесей в кварцевых концентратах, ppm

Аналит	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10	С.о.
Исходный	19,5	29,4	0,41	0,7	1,2	0,14	0,12	6,1	13,7	0,14	71,4	-
932	9	23,3	0,47	1,1	0,9	0,09	0,03	5,4	7	0,16	47,5	33
937	2,4	4,6	0,45	1,4	0,3	0,019	0,003	4,4	0,7	0,12	14,3	80
934	6	19,1	0,49	2,1	0,7	0,06	0,015	4,4	4,8	0,16	37,8	47
938	1,6	4	0,48	0,6	0,2	0,026	0,001	3,3	0,3	0,11	10,7	85
936	8,9	8,4	0,39	4,7	0,7	0,059	0,033	5,7	2,7	0,15	31,8	55
939	1,5	3,6	0,35	1,2	0,2	0,04	0,002	4,5	0,6	0,11	12,1	83

Примечание: Технолог – О.Н.Соломеин, анализы выполнены В.Ю.Пономаревой, С.о.-степень очистки; 932- суперкварцит без термообработки, фракция 100-300 мкм; 937- проба 932 после химического выщелачивания; 934- суперкварцит отожженный, фракция 100-300 мкм; 938- проба 934 после химического выщелачивания; 936- суперкварцит после термодробления, фракция 100-300 мкм; 939- проба 936 после химического выщелачивания;

4.1.1 Электроимпульсное дробление.

На сегодняшний день альтернативой рассмотренным выше способам измельчения породы является электроразрядный способ измельчения материалов, в котором движущиеся рабочие узлы отсутствуют и рабочим инструментом является канал сильноточного разряда в воде, инициируемый высоковольтным субмикросекундным импульсом напряжения. При таком способе имеются обоснованные предпосылки к минимизации загрязнения и получению относительно узкого фракционного распределения кварцевого концентрата. На

данном этапе исследовано измельчение кварцевого сырья методом электроразрядного дробления и оценено его влияние на эффективность химического обогащения кварцитов Восточного Саяна. Определены и отработаны оптимальные режимы, позволяющие получить наибольший выход полезной фракции. Работы по электроимпульсному дроблению проводились в ИСЭ СО РАН.

Эксперименты выполнены на трех субмикросекундных импульсно-периодических генераторах при частоте следования импульсов до 7 Гц. Обобщенная принципиальная схема экспериментов приведена на рисунке 37.

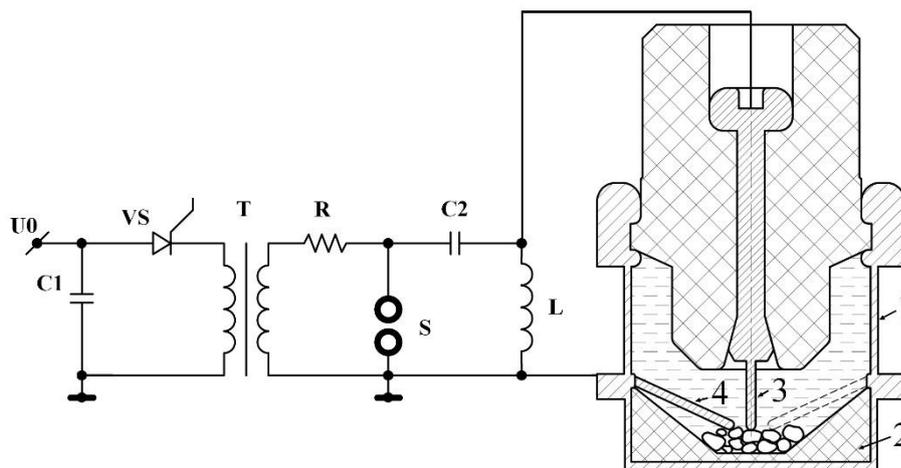


Рисунок 37 – Схема экспериментов: 1- корпус камеры дробления, 2 – нижний изолятор, 3 – высоковольтный электрод, 4 – земляной электрод

Параметры генераторов обобщены в Таблице 11.

Таблица 11 – Параметры генераторов для электроразрядного дробления. C – емкость высоковольтного накопителя, U_{max} – максимальное зарядное напряжение, $T_{current}$ – период колебаний разрядного тока

	C , нФ	U_{max} , кВ	$T_{current}$, нс
1	8	300	1040
2	15.4	300	1480
3	49.9	100	1800

Генераторы основаны на схеме импульсной зарядки высоковольтного емкостного накопителя через повышающий трансформатора. Низковольтный емкостной накопитель C_1 заряжается до напряжения $U_0 \leq 2$ кВ источником постоянного тока. По окончании зарядки срабатывает тиристор VS , который подключает низковольтный накопитель C_1 к высоковольтному емкостному накопителю C_2 через повышающий трансформатор T . Осуществляется импульсная зарядка C_2 через защитный резистор R и зарядную индуктивность L . При достижении 90 % от максимального зарядного напряжения срабатывает газовый неуправляемый разрядник S , который коммутирует накопитель C_2 на разрядный промежуток камеры дробления. Величина зарядного напряжения высоковольтного нако-

пителя C_2 регулируется величиной зарядного напряжения U_0 низковольтного накопителя и величиной напряжения срабатывания газового разрядника S .

Система регистрации электрофизических параметров включает в себя: емкостной делитель напряжения на высоковольтном накопителе для регистрации зарядного напряжения; емкостной делитель напряжения в камере дробления для регистрации напряжения на разрядном промежутке; пояс Роговского в камере дробления для регистрации тока разряда.

Камера дробления имеет осесимметричную геометрию с расположением высоковольтного электрода по оси камеры. Диаметр камеры 258 мм. Земляной электрод закреплён сбоку от высоковольтного таким образом, что в горизонтальной плоскости концы электродов расположены примерно на одном уровне. Диаметр обоих электродов 10 мм с закруглением на рабочем торце радиусом 5 мм. Минимальное расстояние между электродами в рабочей зоне регулировалось в диапазоне от 6 мм до 20 мм в зависимости от зарядного напряжения высоковольтного накопителя генератора. Материал электродов – нержавеющая сталь или технически чистое железо. Камера дробления заполнялась дистиллированной водой с проводимостью $2 \cdot 10^{-5}$ См/м. При дроблении для целей химического и оптического анализа, использовались электроды из технически чистого железа и деионизированная вода.

Микроскопические исследования выполняли на оптическом микроскопе OLIMPUS BX-51 в проходящем свете. В результате исследования показано, что кварцевые агрегаты, полученные при механическом истирании, содержат большое количество флюидных включений, тогда как в кварцевых агрегатах, полученных при электроимпульсном дроблении, флюидные включения не обнаружены (Рисунок 38-41). Характеристики кварцевого концентрата, полученного после электроимпульсного дробления, сопоставимы, с концентратами, полученными при термообработке (таблица 14).

В качестве сырья использовались сливные кварциты Восточного Саяна с исходным размером кусков ~ 25 мм. Дроблению подвергался кварц как после терморазупрочнения, так и без него.

Для определения фракционного распределения продуктов дробления полученная пульпа просеивалась через набор сит из нержавеющей стали с ячейками 1, 0.5, 0.25, 0.1 и 0.05 мм. Для химического и оптического анализа пульпа просеивалась через сита с нейлоновой сеткой с ячейками 300 и 106 мкм.

Результаты дробления кварца после терморазупрочнения для четырех режимов приведены в Таблице 12. Результаты дробления кварца без терморазупрочнения в аналогичных режимах даны в Таблице 13.

Таблица 12 – Фракционное распределение в процентах от начальной массы в различных режимах дробления кварца после предварительного терморазупрочнения: C_2 – ёмкость накопителя, U – выходное напряжение, I – амплитуда тока разряда, t_f – фронт импульса тока, E – суммарные энергозатраты в серии импульсов

№	C_2 , нФ	U , кВ	I , кА	t_f , нс	E , кДж	Массовая доля фракции в %					
						более 1 мм	0.5–1 мм	0.25–0.5 мм	0.1–0.25 мм	0.05–0.1 мм	менее 0.05 мм
1	8	160	3.4	260	133	1.3	4.4	48.7	32.2	5.8	7.6
2	8	200	4.2	260	208	0	0.5	33.4	41.6	9.8	14.7
3	15.4	160	9.6	370	256	0	0.8	43.0	33.1	6.9	16.2
4	49.9	90	26.0	450	263	35.5	9.9	32.8	11.3	1.4	9.1

Таблица 13 – Фракционное распределение в процентах от начальной массы в различных режимах дробления кварца без предварительного терморазупрочнения: C_2 – ёмкость накопителя, U – выходное напряжение, I – амплитуда тока разряда, t_f – фронт импульса тока, E – суммарные энергозатраты в серии импульсов

№	C_2 , нФ	U , кВ	I , кА	t_f , нс	E , кДж	Массовая доля фракции в %					
						более 1 мм	0.5–1 мм	0.25–0.5 мм	0.1–0.25 мм	0.05–0.1 мм	менее 0.05 мм
1	8	160	3.4	260	307	0.2	0.8	39.1	38.6	7.2	14.1
2	8	200	4.2	260	208	0	0.7	38.2	40.3	8.9	12.0
3	15.4	160	9.6	370	256	0	2.7	32.6	36.3	10.2	18.2
4	49.9	90	26.0	450	263	70.8	2.5	13.5	7.2	1.2	4.8

Данные Таблицы 12 показывают, что выход фракции 0.1–0.25 мм при дроблении кварца после предварительного терморазупрочнения зависит от зарядного напряжения высоковольтного накопителя и достигает 42 % при зарядном напряжении 200 кВ (режим № 2). Уменьшение зарядного напряжения до 100 кВ приводит к значительному снижению эффективности дробления. Емкость высоковольтного накопителя значимо не влияет на эффективность дробления: увеличение емкости накопителя в два раза при сохранении уровня зарядного напряжения и увеличении тока в 2.5 раза не дает заметного изменения выхода необходимой фракции.

Из сравнения данных Таблиц 12 и 13 следует, что электроразрядное дробление позволяет производить эффективную обработку кварцевого сырья без предварительного терморазупрочнения. При этом сохраняется зависимость эффективности дробления от зарядного напряжения и независимость от ёмкости высоковольтного накопителя энергии.

Отдельно стоит отметить, что модернизация камеры дробления путем установки трех боковых электродов вместо одного позволила достигнуть выхода фракции 100–300 мкм свыше 50 % в режиме дробления № 2.

Результаты исследования элементного анализа исходной породы и кварцевых концентратов представлены в таблице 14. Качество используемой при дроблении воды не сказывается на характеристиках кварцевых концентратов.

Таблица 14 – Массовые доли примесей в исходном материале и кварцевой крупке 100–300 мкм после механического дробления и электроразрядного, ppm. 1 – кварцит сливной, исходный; 2 – крупка 100-300 мкм из 1 пробы после механического дробления; 3 – крупка 100-300 мкм после электроразрядного дробления

	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ
1	10,2	33,7	1,42	4,9	3,1	0,15	0,096	7,6	15,3	0,47	76,9
2	2,7	18,5	0,8	4	1,8	0,07	0,025	6,4	4,8	0,41	39,7
3	6,8	17,9	0,94	4,2	1,7	0,23	0,067	5,5	4,2	0,45	41,9

Как видно из таблицы 14, электроимпульсное дробление позволяет получить кварцевую крупку практически такого же химического состава, как и при механическом истирании терморазупорядоченного кварца (наблюдается немного большая концентрация железа, которое легко убирается при химическом обогащении). Однако применение электроимпульсного дробления позволяет существенно увеличить выход нужной фракции и упростить всю схему получения кварцевых концентратов высокой степени чистоты.

Микроскопические исследования кварцевой крупки, полученной механическим истиранием и электроимпульсным измельчением, выполняли на оптическом микроскопе OLIMPUS BX-51 в проходящем свете. В результате исследования показано, что кварцевые агрегаты, полученные при механическом истирании, содержат большое количество флюидных включений, тогда как в кварцевых агрегатах, полученных при электроимпульсном дроблении, флюидные включения не обнаружены (Рисунок 38-41)

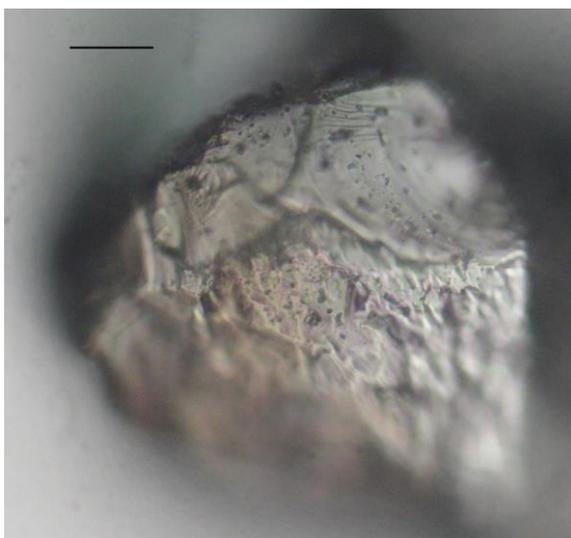


Рисунок 38 – Крупка термодробленного образца, полученная при механическом истирании, фракция 100-300 мкм., масштабная линейка 50 мкм

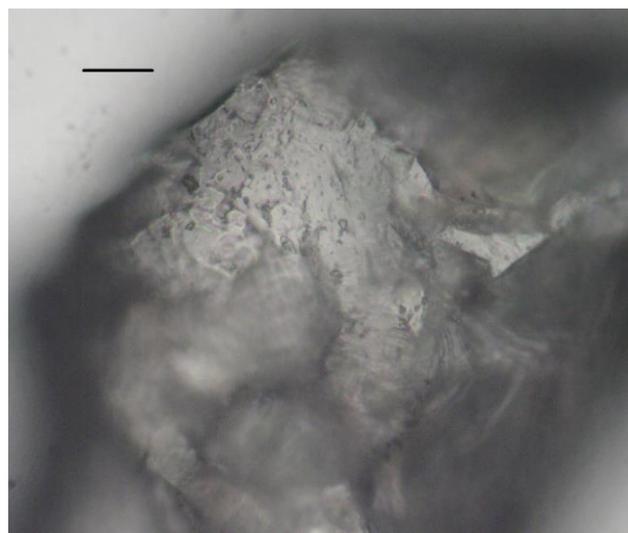


Рисунок 39 – Крупка образца без термообработки, полученная при механическом истирании, фракция 100-300 мкм., масштабная линейка 50 мкм

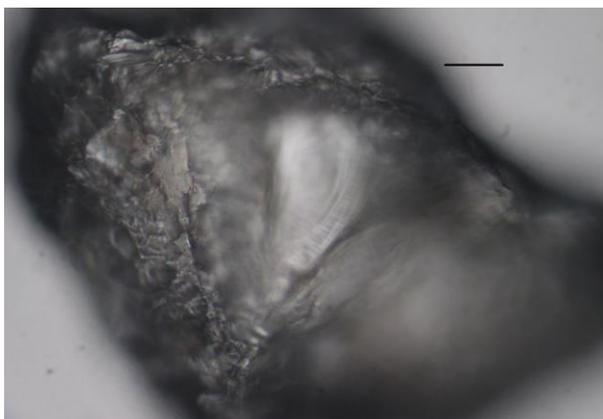


Рисунок 40 – Крупка термодробленного образца, полученная при электроимпульсном дроблении, фракция 100-300 мкм., масштабная линейка 50 мкм

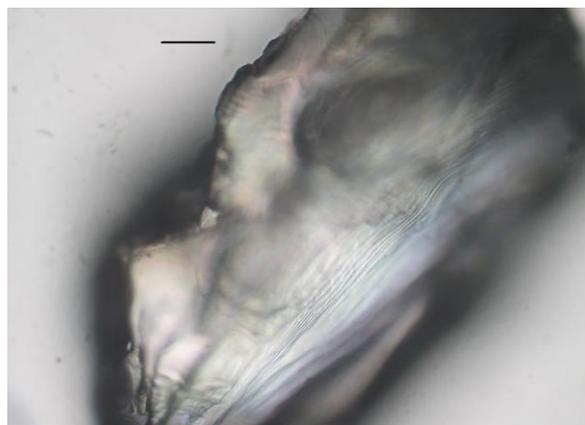


Рисунок 41 – Крупка образца без термообработки, полученная при электроимпульсном дроблении, фракция 100-300 мкм., масштабная линейка 50 мкм

Результаты химического обогащения кварцита после электроимпульсного дробления приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Массовая доля аналита в пробе и предел обнаружения, ppm

Аналит	ПО*	940	950	952	954	956	942	951	953	955	957
Fe	0,07	8,8	2,87	1,01	1,06	0,74	28,2	1,63	0,26	0,52	0,42
Al	0,2	23,8	31,4	7,5	5,8	4,3	15,9	21,4	13,7	9,2	8,3
Ti	0,02	1,10	1,13	0,78	0,60	0,47	0,70	0,61	0,47	0,33	0,27
Ca	3	1,9	0,5	0,5	0,4	0,2	4,1	2,7	2,1	1,0	0,8
Mg	0,3	1,3	1,1	0,6	0,4	0,2	1,8	1,8	0,7	0,4	0,2
Cu	0,005	0,15	0,030	0,028	0,039	0,036	0,29	0,050	0,058	0,045	0,048
Mn	0,002	0,024	0,013	0,002	0,005	0,005	0,077	0,012	0,003	0,006	0,006
Na	0,6	3,3	3,5	3,1	2,4	2,0	5,3	6,4	5,6	3,7	3,3
K	0,3	5,4	5,4	0,7	0,7	0,7	2,9	2,9	1,9	1,3	1,3
Li	0,02	0,15	0,11	0,10	0,08	0,08	0,44	0,49	0,44	0,29	0,29
B	0,01	0,07	0,15	0,12	0,09	0,10	0,13	0,16	0,16	0,09	0,08
P	0,09	0,29	0,36	0,26	0,16	0,10	0,24	0,15	0,09	0,04	0,03
Cr	0,002		0,37	0,035	0,021	0,013		0,17	0,030	0,013	0,011
Ni	0,01		0,18	0,02	0,01	0,01		0,06	0,01	0,01	0,01
Zn	0,04		0,03	0,02	0,06	0,01		0,06	0,01	0,02	0,02
Сумма		46,4	47,2	14,9	11,9	8,9	60,1	38,6	25,5	16,9	15,2

940-Суперкварцит после электроимпульсного воздействия 100-300 мкм

950-Суперкварцит 940 после азотной к-ты 1:1 70 градусов 2 часа

952-Суперкварцит 950 после ХО НСl (20%): HF (20%) =3:1 в течении 2-х часов при 70°C,

954-Суперкварцит 952 после отжига при °С 2 часа

956-Суперкварцит 954 после ХО НСl (20%): HF (20%) =3:1 в течении 2-х часов при 70 °С,

942-Сливной кварцит после электроимпульсного воздействия 100-300 мкм

951-Сливной кварцит 942 после азотной к-ты 1:1 70 °С 2 часа

953-Сливной кварцит 951 после ХО НСl (20%): HF (20%) =3:1 в течении 2-х часов при 700С,

955-Сливной кварцит 953 после отжига при 1450 °С 2 часа

957-Сливной кварцит 955 после ХО НСl (20%): HF (20%) =3:1 в течении 2-х часов при 70 °С,

4.2 Кварцевое стекло

Для наплава стёкол была использована модернизированная промышленная ростовая установка ОКБ-8093 с графитовым тепловым узлом. Наплав производился в графитовом тигле с крышкой. Температурный режим наплава нелегированных кварцевых стекол показан на Рисунок 42, где цифрами обозначены точки смены режимов.

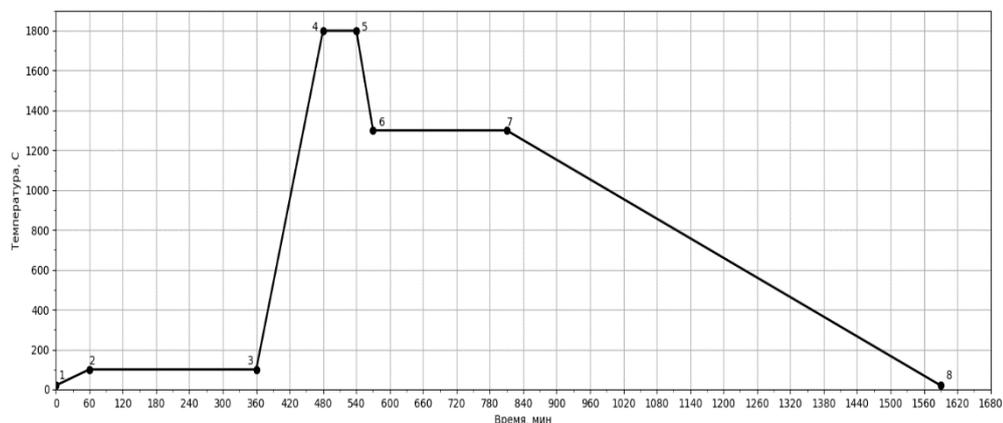


Рисунок 42 – График температурного режима наплава кварцевых стёкол

В интервале 1-2 производился нагрев до 100°C в течение 1 часа, в интервале 2-3 при температуре 100°C длительностью 5 часов проводилась сушка концентратов от адсорбированной на поверхности кварцевой крупки воды, интервал 3-4 режим быстрого нагрева, при достижении температуры плавления 1800°C в точке 4 откачка камеры прекращается и производится плавный напуск инертного газа до давления 2,6 атм. В течение 1 часа при температуре 1800°C происходил процесс варки стекла. Затем естественное охлаждение (5-6) до температуры 1300°C и выдержка на этой температуре (6-7) в течение 4 часов для снятия напряжений в стеклах, после производилось медленное охлаждение со скоростью $100^{\circ}\text{C}/\text{ч}$. (7-8). В результате получались прозрачные кварцевые стёкла, содержащие в объёме слитков небольшие видимые газовые включения.

4.2.1 Ближний порядок в кварцевых стеклах

В кварцевых стеклах, полученных из кварцевых концентратов с различным содержанием фазы α -кварца и кристобалита в спектрах возбуждения и люминесценции наблюдаются существенные различия Ge-ODC (II). В спектре поглощения всех исследуемых стекол при комнатной температуре наблюдается полоса с максимумом в области 240 нм (Рисунок 43). Эта полоса поглощения обусловлена дефектами типа «кислородная вакансия» рядом с примесью Ge (Ge-ODC(II)). В спектрах фотолюминесценции стекол, полу-

ченных из α - кварца и стекол полученных из кварцевого сырья с небольшим содержанием фазы кристобалита (до 30 %), наблюдаются две полосы в области 390 нм и 302 нм. Полоса свечения в области 390 нм связана с триплет-синглетным (T_1-S_0) переходом, а высокоэнергетическая полоса с максимумом 302 нм связана с синглет-синглетным переходом (S_1-S_0) в центрах типа «кислородная вакансия» рядом с примесью германия в кварцевом стекле (Ge-ODC (II) – «germanium oxygen deficient center») [49-51]. В спектре поглощения и возбуждения полоса в области 240 нм связана с синглет-синглетным переходом с основного состояния $1A_1 (S_0)$ на возбужденное синглетное состояние $B_2 (S_1)$ [41]. Появление таких центров в исследуемых стеклах связано с сильно восстановительными атмосферными условиями при их изготовлении [51].

На рисунке 44 представлены спектры фотолюминесценции кварцевых стекол, полученных из кварца с различным соотношением фаз α - кварца и кристобалита в исходном сырье. В спектре стекла, полученного из α -кварца (спектр 1), полоса триплет-синглетного перехода при 390 нм является наиболее интенсивной. С ростом содержания фазы кристобалита (спектр 2- стекло получено из кварцевой крупки, содержащей 31% фазы кристобалита, спектр 3- 76% фазы кристобалита) наблюдается рост интенсивности полосы синглет-синглетного перехода Ge-ODC (II) центров при 302 нм. На рисунке 45 обобщены результаты исследования группы стекол, полученных из кварцевой крупки с различным соотношением фаз α -кварца и кристобалита и приведена зависимость соотношения интенсивностей триплетной и синглетной люминесценции Ge-ODC (II) центров от содержания фазы α -кварца в исходном сырье.

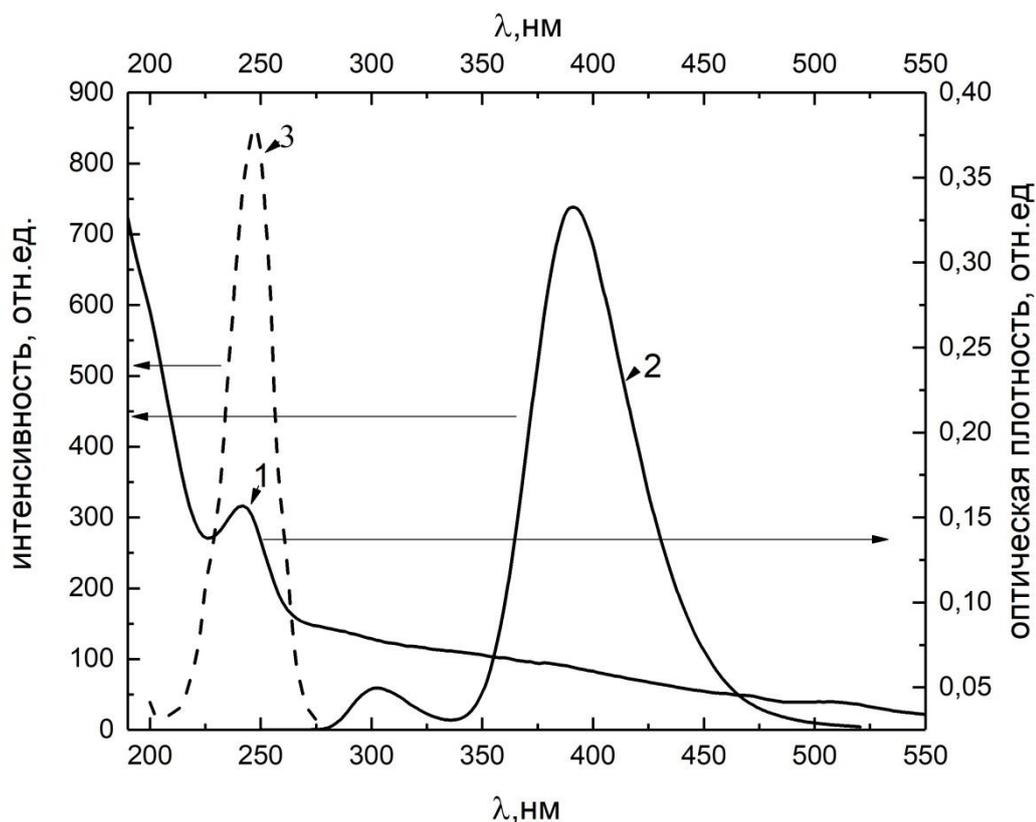


Рисунок 43 – Спектры поглощения- 1, фотолюминесценции-2 ($\lambda_{\text{возб}}$ -240 нм) и возбуждения- 3 ($\lambda_{\text{свеч}}$ -302 нм) кварцевого стекла, измеренные при комнатной температуре

На рисунке 44 (б) обобщены результаты исследования группы стекол, полученных из кварцевой крупки с различным соотношением фаз α -кварца и кристобалита и приведена зависимость соотношения интенсивностей триплетной и синглетной люминесценции Ge-ODC (II) центров от содержания фазы α -кварца в исходном сырье. Кроме того, представлены спектры возбуждения синглетной и триплетной люминесценции Ge-ODC центров в стекле, выплавленном из α -кварца (Рисунок 44 а (кривые 1, 2) и кристобалита (кривые 3, 4)). В результате проведенных исследований, можно сделать вывод о том, что наблюдаемые различия в интенсивностях синглетной и триплетной люминесценции, а также в спектрах возбуждения в кварцевых стеклах, свидетельствуют о том, что ближний порядок в стеклах полученных из кварцевой крупки с различным содержанием фазы α -кварца и кристобалита, отличается.

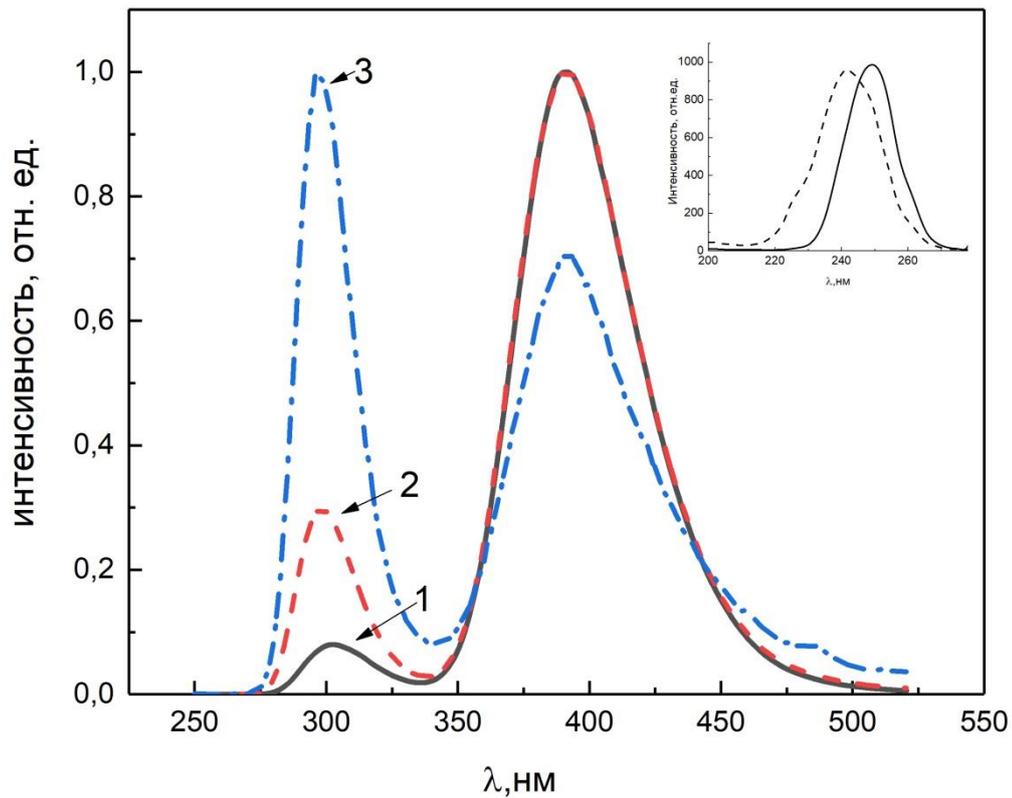


Рисунок 44 – Спектр фотолюминесценции кварцевого стекла, измеренный при комнатной температуре. 1-стекло получено из альфа-кварца ($\lambda_{\text{возб}}=240$ нм), 2- 30% кристобалита, 70%-альфа-кварца в исходном сырье ($\lambda_{\text{возб}}=240$ нм), 3-76% кристобалита, 24%- альфа-кварца в исходном сырье ($\lambda_{\text{возб}}=248$ нм). На вставке-спектр возбуждения стекла полученного из α -кварца (сплошная линия),стекла , полученного из исходного сырья с высоким содержанием кристобалита (от 70 %) ($\lambda_{\text{свеч}}=302$ нм)

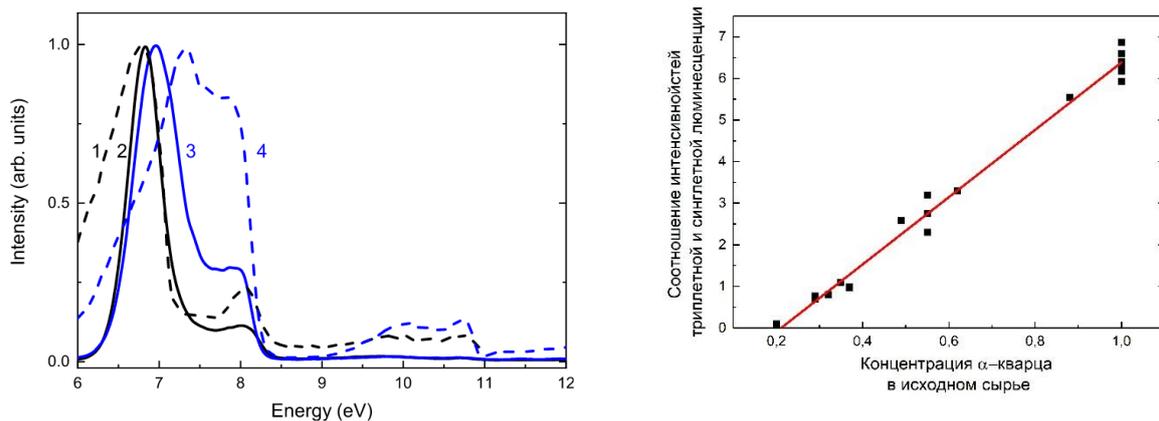


Рисунок 45 – Спектры возбуждения синглетной и триплетной люминесценции Ge-ODC центров в стекле, выплавленном из α -кварца (кривые 1, 2) и кристобалита (кривые 3, 4). Измерения проводились на синхротроне MAX IV, Лунд, Швеция (а); Зависимость соотношения интенсивностей триплетной и синглетной люминесценции Ge-ODC (II) центров от содержания фазы α -кварца в исходном сырье (б)

Таким образом можно говорить, что стекло наследует структуру исходной шихты. Люминесценция примесных центров Ge является чувствительной к изменению в ближнем порядке кварцевого стекла. Подобный эффект также наблюдался нами и в радиационно-облученных стеклах в работе [52], где было показано, что конфигурация E'- центров, определяемая методом ЭПР, в стеклах, изготовленных из кристобалита и α -кварца, существенно отличалась.

Легированное кварцевое стекло

Для наплава легированных европием и церием кварцевых стекол использовался температурный режим, представленный на рисунке 46.

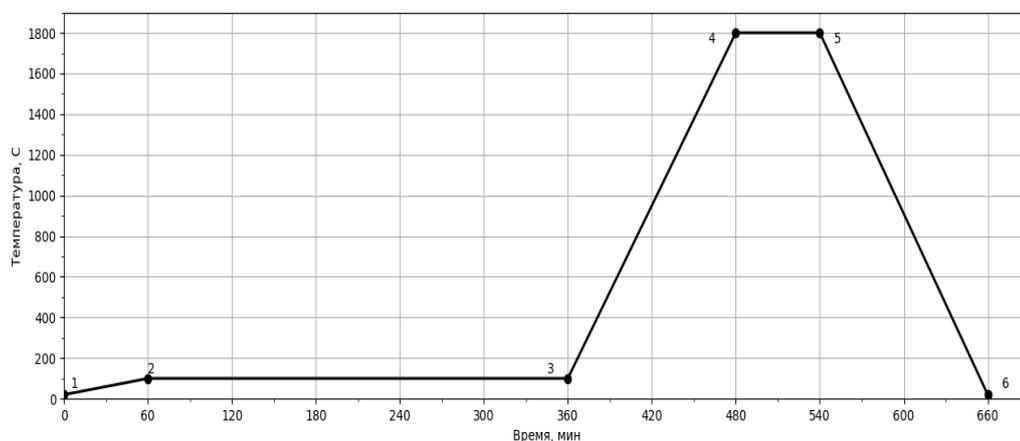


Рисунок 46 – График температурного режима наплава легированных кварцевых стёкол

В интервале 1-2 производился нагрев до 100°C в течение 1 ч. В интервале 2-3, который длился 5 часов, производилась сушка шихты от адсорбированной на поверхности крупки воды. Затем производился быстрый нагрев шихты до температуры плавления 1750°C (интервал 3-4), при этом продолжалась откачка камеры. После расплавления шихты, откачка камеры прекращалась и производился плавный напуск инертного газа до достижения давления 1 атм. и затем варка стекла при температуре 1750°C в течение 1 часа. Последний интервал – это естественное охлаждение установки без снятия давления в камере. Были получены стёкла, содержащие примеси, которые имеют видимую люминесценцию при возбуждении в УФ области (Рисунок 47). В церий содержащих кварцевых стёклах присутствует визуально наблюдаемая неоднородность распределения активатора. В дальнейшем эту неоднородность минимизируем использованием «мокрого» способа приготовления шихты.



Рисунок 47 – Фотографии люминесценции кварцевых стёкол.
Слева — церийсодержащее, справа – европийсодержащее

В стеклах, активированных церием, наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом в области 420–460 нм, связанная с переходами $5d-4f$ в ионах Ce^{3+} . Также в легированных стеклах наблюдается люминесценция ODC(II) центров при возбуждении в области 240 нм. На рисунке 48 представлены спектры поглощения стекол полученных из альфа-кварца (кривая 1) и кристобалита (кривая 2, прогрев крупки при $1500^{\circ}C$ в течение 6 часов). В стеклах, полученных из крупки кристобалита максимум полосы поглощения Ge-ODC (II) центров сдвинута в более длинноволновую область – в сторону поглощения Ce^{3+}

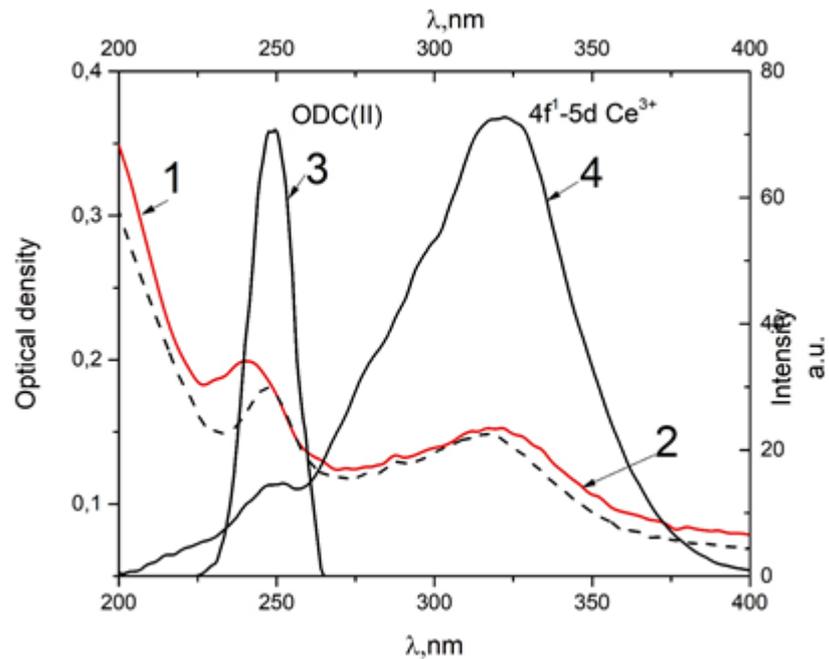


Рисунок 48 – Спектры поглощения (1,2), и возбуждения (3 ,4) кварцевого стекла, активированного Ce

На рисунке 49 представлены спектры фотолюминесценции и возбуждения кварцевого стекла, активированного Се. Спектры свечения кварцевых стекол, полученных из альфа-кварца (2) и кристобалита (3). Полоса возбуждения 320 нм. Спектр возбуждения (1) (Полоса свечения 450 нм). Фотолюминесценция характеризуется широкой полосой 420-450 нм (Свечение Ce^{3+}). Наблюдаются различия в структуре полосы свечения церия, а также – небольшой сдвиг максимума полосы свечения в спектре стекла из кристобалита в коротковолновую область (спектры 2 и 3). Также в спектре свечения Ce^{3+} в стекле из кристобалита – наблюдается перекрытие с полосой свечения триплетных переходов Ge-ODC (II) центров (спектр 4-синяя пунктирная линия).

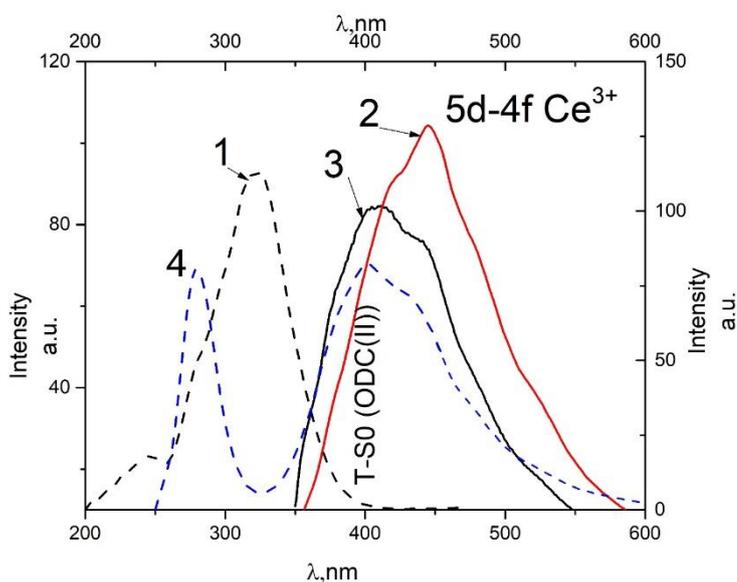


Рисунок 49 – Спектры фотолюминесценции и возбуждения кварцевого стекла, активированного Се

В спектрах фотолюминесценции наблюдаются полосы свечения Ge-ODC (II) центров –синглетный - 285 нм и триплетный -390 нм переходы. Полоса возбуждения -240 нм (Рисунок 50). Также, как для ODC (II)Ge -центров наблюдается различие как в структуре триплетной полосы свечения ODC (II) центров, так и различия в интенсивностях синглетной и триплетной люминесценции

Перенос заряда от собственных дефектов (ODC (II)) к примесным (Ce^{3+}) эффективнее наблюдается в стеклах, полученных из кристобалита, что возможно говорит о том, что эти материалы могут рассматриваться в качестве наиболее эффективного сцинтилляционного стекла чем, стекла, полученные из альфа-кварца.

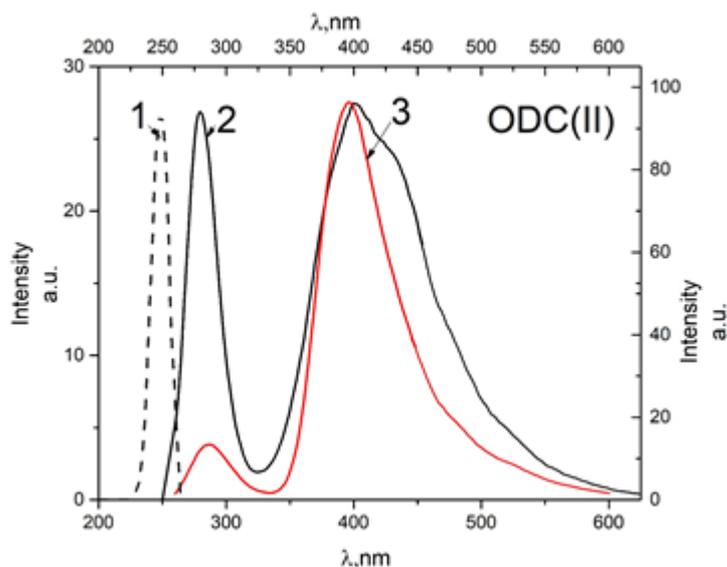


Рисунок 50 – Спектры фотолюминесценции и возбуждения Ge-ODC (II) центров. Спектр возбуждения -1 (Полоса свечения 280 нм) и фотолюминесценции - 2,3 (Полоса возбуждения 240 нм) кварцевого стекла, активированного Се. 2- стекло получено из кристоболита, 3-стекло получено из альфа-кварца

4.3 Мультикристаллический кремний

4.3.1 Структура мультикремния

Структура мультикристаллического кремния во многом обуславливает его электрические свойства. Макроструктура определяется, в первую очередь, геометрическими (размер, форма) и кристаллографическими параметрами зёрен (ориентация). Эти характеристики составляют основу всех современных исследований, направленных на установление взаимосвязи структуры и свойств мультикристаллического кремния. Однако, существующие традиционные методы исследования, включая анализ параметров ориентации зёрен методами дифракции электронов или рентгеновского излучения (EBSD/XRD), позволяют с высокой точностью исследовать параметры структуры на малых площадях, не превышающих 1 см^2 . Именно поэтому основные теории возникновения дефектов формируются на микроуровне, тогда как макроуровень остаётся неисследованным ввиду отсутствия системных подходов и соответствующих методов анализа. Однако, появление новых подходов к получению высокоэффективного мультикристаллического кремния (так называемого «high performance») и моноподобного (mono-like) диктуют необходимость контролировать средний размер зерна, преимущественную ориентацию и типы межзёренных границ во всём объеме слитков мультикремния, так как от этих параметров напрямую зависит качество получаемого материала. В рамках этой необходимости начали развиваться альтернативные методы характеристики макроструктуры, основанные на методах анализа с возможностью визуализации геометрических параметров структуры (оптическая

и инфракрасная микроскопии, фотолюминесценция и др.) и статистического анализа данных [53]. Наряду с анализом геометрических параметров активно развиваются подходы идентификации параметров ориентации, основанные на отражательных характеристиках текстурированных пластин мультикремния с привлечением технологий искусственного интеллекта [54].

Одним из важнейших результатов за 2022 год является разработка быстрого анализа параметров ориентации на сканированных изображениях текстурированных пластин мультикремния с помощью нейронной сети. Архитектура сети – многослойный перцептрон – идеально подходит для решения поставленной задачи в условиях ограниченного количества данных EBSD. Однако, данные EBSD были получены в достаточном количестве и включали в себя весь спектр вариантов кристаллографической ориентации для кристаллов с кубической гранецентрированной решеткой. Для этого был разработан специальный алгоритм кластеризации сканированных изображений пластин мультикремния, основанный на технологиях компьютерного зрения, благодаря которому были проанализированы все оттенки зёрен на изображениях и определены области, сопоставимые с размером площади анализа EBSD, в которых присутствуют зёрна со всеми имеющимися вариантами ориентаций на пластинах. Точность идентификации данной модели высокая, однако она может быть значительно улучшена за счёт модификации самой нейронной сети и подходов к подготовке исходных данных. На рисунке 51 представлены результаты тестирования модели.

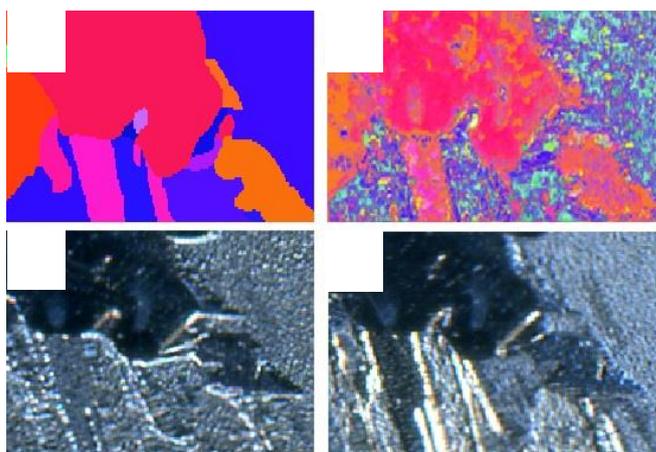


Рисунок 51 – Результаты обучения построенной нейронной сети на примере тестовой области: а – эталонное изображение ДОРЭ; б – результат обученной нейронной сети; в, г – сканированные изображения тестовой области при повороте на 0° и 180° , соответственно

Отражательная способность зёрен в зависимости от их параметров ориентации может быть использована как для общего анализа ориентации, так и для детального преци-

зионного исследования дефектов упаковки. Так, при сканировании полированной поверхности мультикремния методом электронной микроскопии в режиме обратно-рассеянных электронов зёрно-границная структура определяется за счёт выраженного контраста изображения, обусловленного эффектом каналирования электронов (уравнение Хоуи-Уиллана). Благодаря этому эффекту можно идентифицировать по контрасту изображения основной дефект упаковки – межзёрненные границы с решёткой совпадающих узлов (МГРСУ), как показано на Рисунке 52.

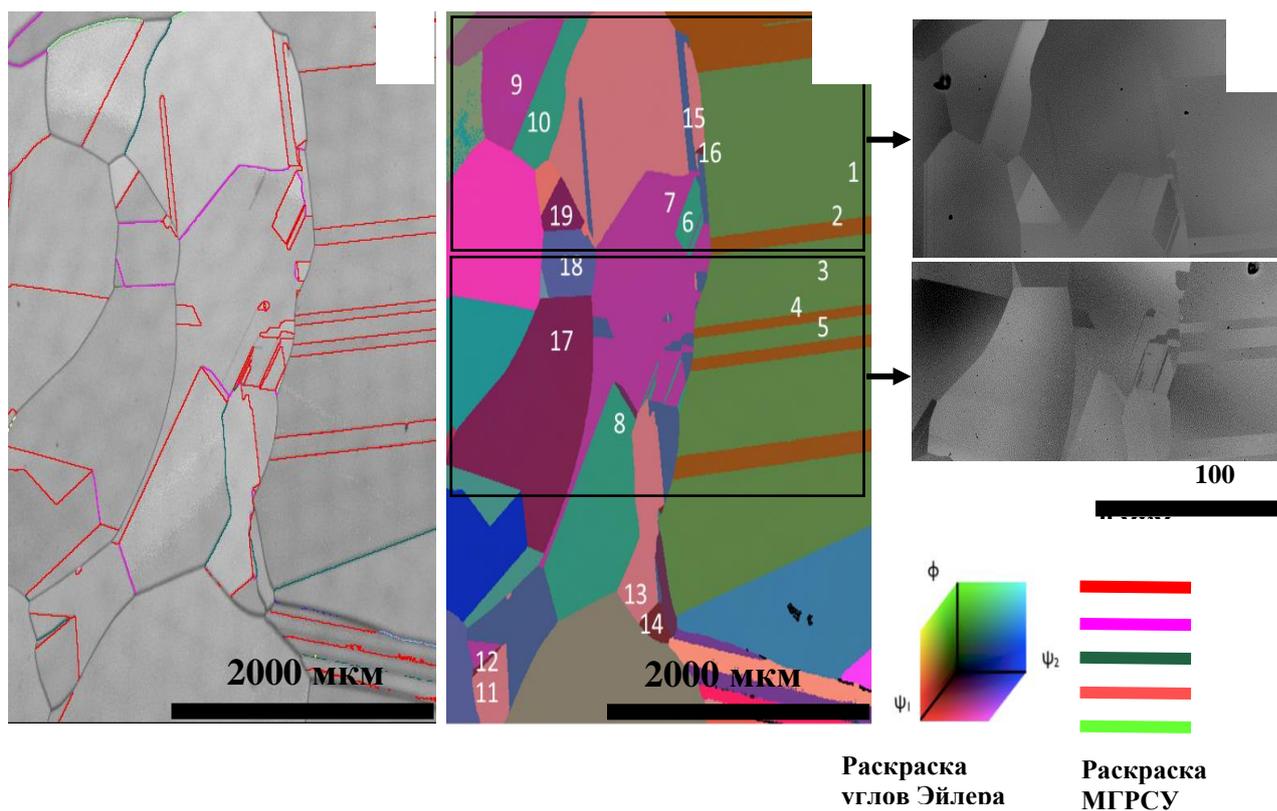


Рисунок 52 – Изображение фрагмента поверхности образца мультикремния 64Н: а – ДОРЭ карта межзеренных границ с решёткой совпадающих узлов (МГРСУ)**; б – ДОРЭ карта разориентации зерен по углам Эйлера*; в - контрастное СЭМ изображение в обратно-рассеянных электронах

Данный результат, полученный нами, крайне важен в контексте инженерии дефектов в мультикремнии и анализа их формирования в процессе направленной кристаллизации. Однако, проблема идентификации и диагностики специальных границ остаётся открытой, не смотря на очевидное развитие современных методов исследования. Суть проблемы заключается в том, что часть МГРСУ невозможно определить только методом ДОРЭ, с точки зрения данного метода их может в принципе не быть. При сопоставлении сканированных изображений пластин мультикремния, текстурированных с помощью щелочного травления для усиления контраста зёрен, с данными ДОРЭ установлено, что не все двойники на одном отдельно взятом скане видны – некоторые из них «сливаются» с

материнскими зёрнами по цвету на сканированном изображении, а на картах ДОРЭ от-лично видны и наоборот.

МГРСУ являются преобладающим типом границ в обычном мультикремнии по сравнению со случайными ($\Sigma > 59$). То есть процесс двойникования сопровождается нор-мальным рост кристаллов мультикремния. На Рисунок 53 представлены карты распре-деления диффузионной длины (а), специальных границ (б) и сканированные изображения двух смежных граней образца – поперечной и продольной (в). Согласно данным LBIC (Рисунок 53а) все специальные границы (включая некоторые $\Sigma 3$ границы) проявляют за-метную рекомбинационную активность. Следует отметить, что не все границы $\Sigma 3$ опреде-ляются методом ДОРЭ (Рисунок 53б), но при этом хорошо видны на сканированных изоб-ражениях граней образца (Рисунок 53в) и по характерному контрасту на картах LBIC (Ри-сунок 53а). Такие границы отмечены чёрными стрелками. Красными стрелками на сканах отмечены границы $\Sigma 3$, которые определяются методом ДОРЭ, но не проявляют выражен-ной рекомбинационной активности. Белыми стрелками на картах LBIC обозначены ре-комбинационно активные дефекты, которые не определяются методом ДОРЭ и не видны на сканах.

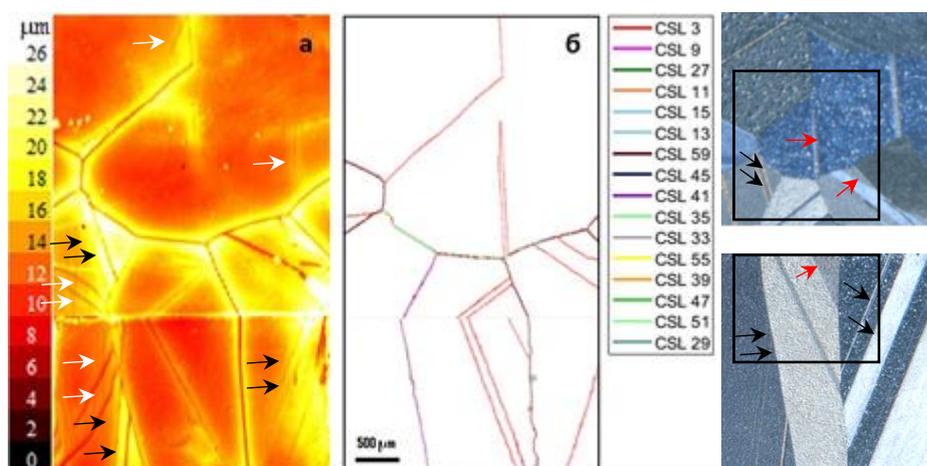


Рисунок 53 – Изображения смежных граней образца мультикремния р-типа, сверху – поперечная грань, перпендикулярная оси роста слитка, внизу – продольная, параллельная оси роста слитка: а – карты LBIC при 980 нм; б – MTEX карты специальных границ; в – сканированные изображения

Для детального анализа структуры граней и дефектов в них, образец подвергли химическому травлению. Оптические изображения травленной поверхности граней пред-ставлены на Рисунок 54

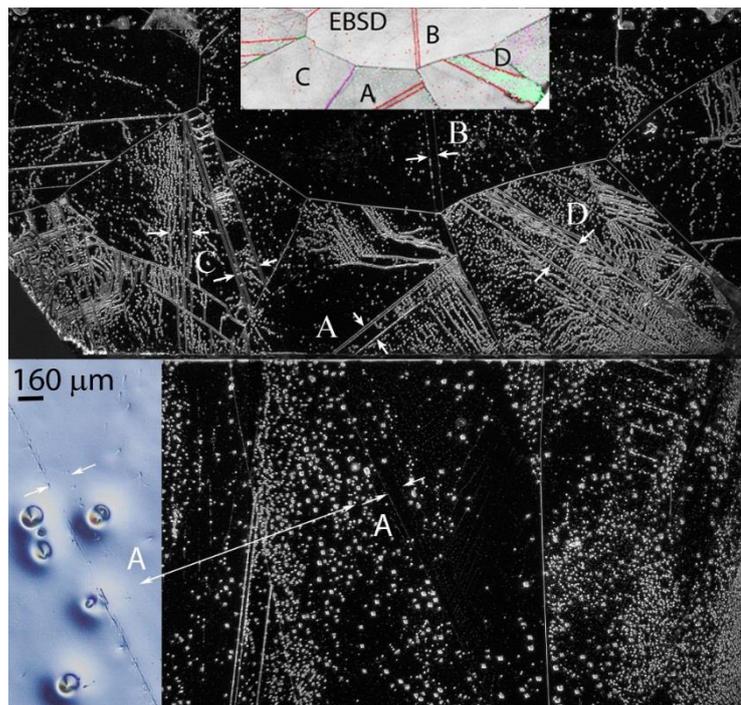


Рисунок 54 – Изображения оптической микроскопии травленной поверхности смежных граней р-типа образца мультикремния 77Н

Двойник «В» хорошо выявляется химией, хотя на его границах мало дислокаций, так как он расположен под большим углом к поверхности реза. На осевой поверхности границы двойника «А» химическим травлением выявляются исключительно благодаря очень мелким ямочкам и их линейному выстраиванию (светлопольное изображение - вставка на Рисунок 54в слева). Причем на одной границе дислокаций много, а на другой их чаще нет, или локально как на вставке очень мало. Такая же ситуация с травлением этого двойника «А» и на поперечном срезе, хотя обе границы (вернее их там 3) выявляются очень хорошо благодаря большому наклону плоскости ламели к поверхности. Нами выявлено, что данный тип границ, визуализируемый исключительно благодаря выстроенным в направлении следа плоскости ямкам травления, имеет деформационную. Установлено, что этот тип границ $\Sigma 3$ формируется скольжением Шоккли дислокаций (ШД) с малым вектором Бюргера $b=a/6\langle 112 \rangle$ (Рисунок 55).

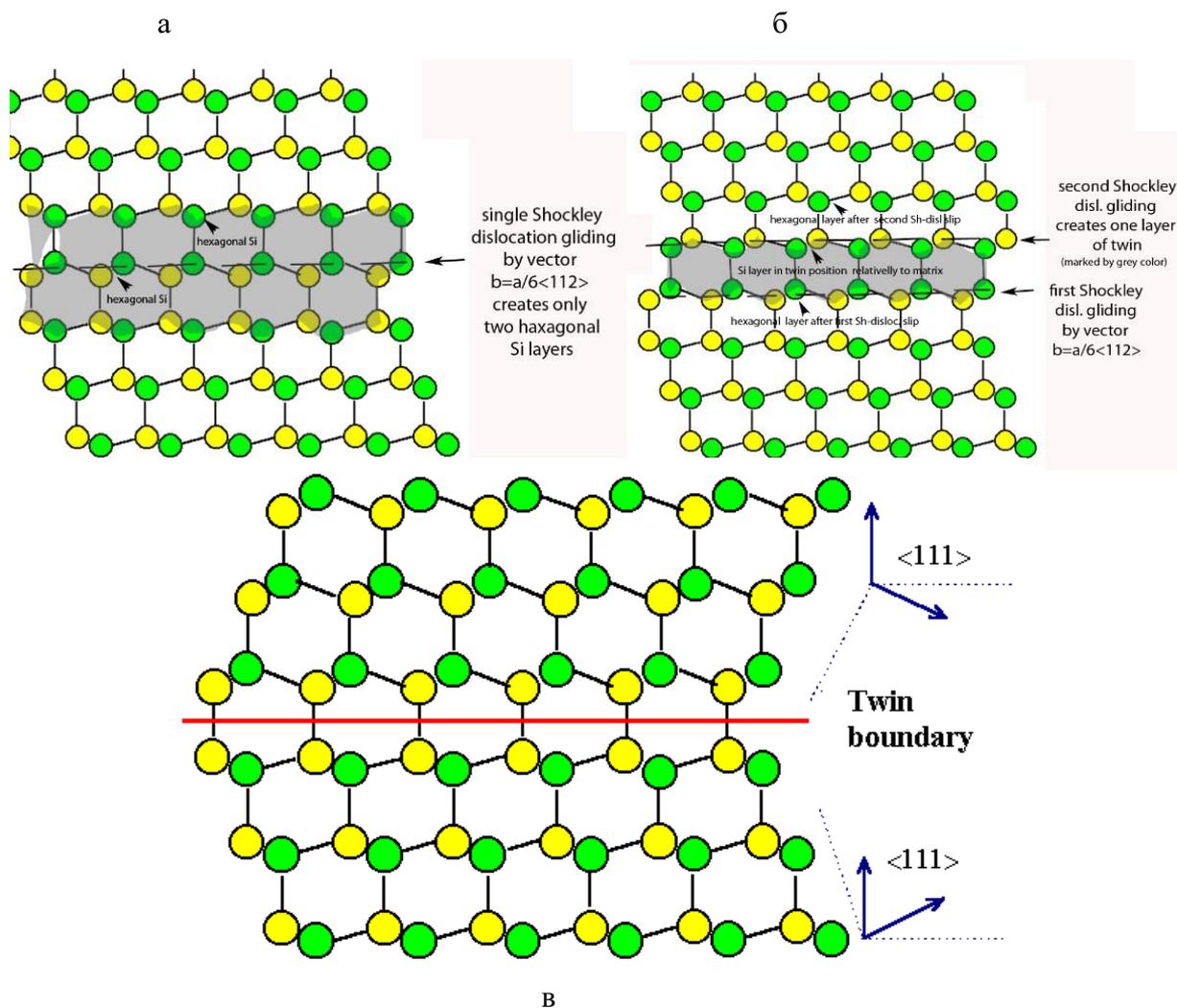


Рисунок 55 – Схематическое изображение процесса образования $\Sigma 3$ границы скользящими дислокациями Шоккли

Так, первое одиночное скольжение создаёт два гексагональных слоя (Рисунок 55а), а второе скольжение в ближайшем слое (он имеет гексагональную конфигурацию) снова трансформирует этот гексагональный слой в алмазный, но уже в двойниковой конфигурации относительно окружающей матрицы кремния (Рисунок 55б). Множественное скольжение дислокаций Шоккли по соседним плоскостям каждый раз добавляет по одному двойниковому слою к первому, в результате чего увеличивается толщина двойниковой ламели (Рисунок 55в).

Длинными стрелками показаны плоскости скольжения для одиночной и двух последовательных дислокаций (Рисунок 55в). Маленькими стрелками показаны слои, которые меняют свою структурную конфигурацию после прохождения дислокаций. Можно видеть, что одиночный слой двойника окружен двумя гексагональными слоями, то есть двойник всегда растёт между ними. Соответственно, от количества слоёв напрямую зависит, регистрируется ли сигнал ДОРЭ от границы $\Sigma 3$ или нет. Точно идентифицировать

деформационные двойники можно по картине травления и на сканированных изображениях пластин мультикремния. Такие прецизионные методы, как СЭМ, СТЭМ и ДОРЭ могут быть к ним нечувствительны. Наличием дислокаций Шоккли, в свою очередь, объясняется электрическая активность границ.

4.3.2 Электрическая активность границ

Природа электрической активности $\Sigma 3$ границ до сих пор является предметом споров и научных изысканий. Поскольку долгое время считалось, что дислокации не могут присутствовать в этих границах или взаимодействовать с ними ввиду упорядоченной структуры наиболее плотноупакованной их плоскости. Наиболее правдоподобной версией электрической активности $\Sigma 3$ границ традиционно считается участие их в тройных стыках МГРСУ ($\Sigma 3$ - $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ или $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ - $\Sigma 27a$), либо в стыках со случайными (R) границами. Таким образом нами определено, что в тройных стыках специальных границ типа $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ - $\Sigma 27a$, где наблюдается геометрическое нарушение кристаллографическое правило о совместности специальных границ зёрен в тройных стыках. Один из таких стыков, границы которого проявляют аномально высокую по сравнению с литературными данными электрическую активность, исследовали методом сканирующей трансмиссионной электронной микроскопии (СТЭМ). В области тройного стыка обнаружена высокая плотность дислокаций, связанных со специальными границами. Взаимодействие дислокаций с $\Sigma 3$ границей исследовали методом СТЭМ показано на Рисунок 56.

Дислокации присутствуют в одном из зёрен, образующих границу, в виде ячеистой дислокационной сетки и стопорятся в плоскости границы. Весь объем исследуемой фольги забит преципитатами с довольно большой объемной плотностью ($\sim 10^{15}$ см⁻³). Преципитаты в объеме фольги имеют контраст темных точек. Светлые точки являются ямками от вытравленных преципитатов на исходной поверхности фольги, на которой выявлялись границы. Явно видно, что распределение преципитатов в объеме материала довольно однородное и не наблюдается их связи с границами.

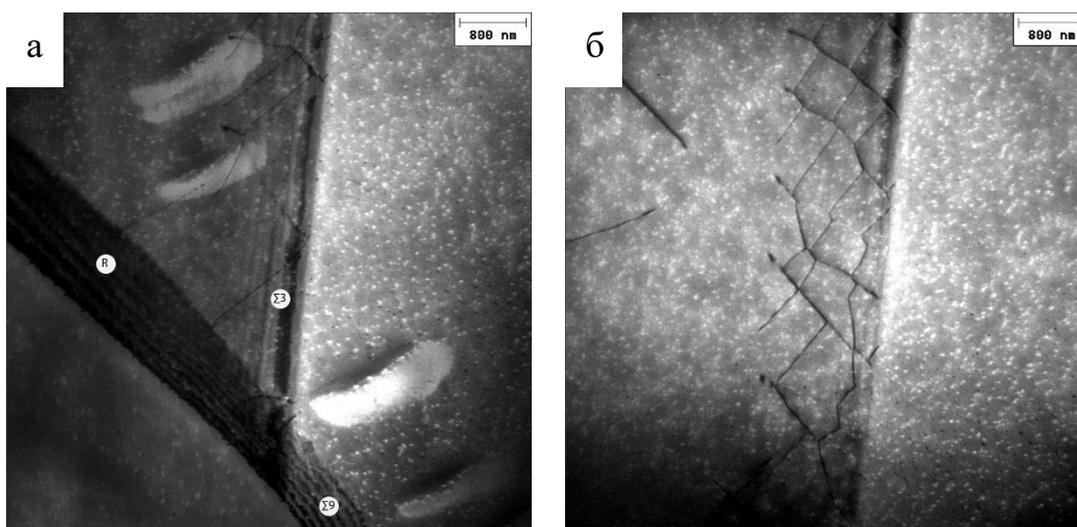


Рисунок 56 – СТЭМ изображения: а – тройного стыка МЗГ (R- Σ 3- Σ 9); б – границы Σ 3

Таким образом, электрическая активность Σ 3 границ в тройных стыках связана исключительно с присутствием в их плоскости дислокаций, но не примесных наноразмерных включений. Для более детального анализа типов и электрических свойств дислокаций в мультикремнии на основе металлургического кремния в области Σ 3 границ, не связанных с тройными стыками, были проведены исследования методами химического селективного травления (травитель Вдовина) и высокоразрешающего метода наведённого тока, индуцированного электронами (Рисунок 57).

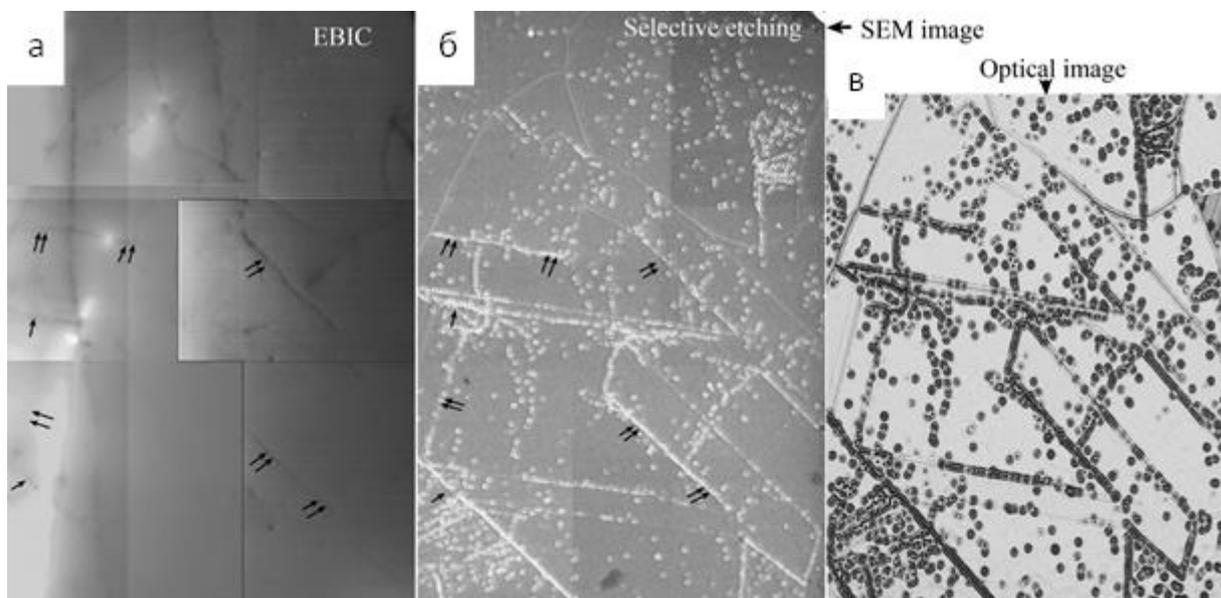


Рисунок 57 – Анализ области образца мультикремния с множественными Σ 3 границами из разных систем двойникования методами: а – наведённого тока, индуцированного электронами (EBIC); б – сканирующей электронной микроскопии; в – химического травления

Электрически активные Σ 3 границы с большой плотностью мелких ямочек, обозначены двойными стрелками, неактивные без ямок – одиночными стрелками. Причем

визуализируются как электрически активные только те участки границ, где мелкие ямочки почти или совсем сливаются, то есть их плотность составляет не менее $10E8 \text{ см}^{-2}$. Поскольку большая часть границ $\Sigma 3$, как видно на Рисунок 57, остаётся электрически нейтральной даже вопреки присутствию в них высокой плотности ямок травления, а активные границы имеют общие системы скольжения и совершенно точно дислокационную природу образования (состоят из дислокаций Шоккли), то разделение их на ростовой и деформационный типы вполне логично. Однако, двойникование как процесс релаксации напрямую связано с процессом направленной кристаллизации и распределением тепловых потоков, ответственных за градиент температуры и конвекцию в тигле с расплавом и растущим кристаллом мультикремния. В дальнейшем планируется провести комплексные исследования по выявлению уровня термонапряжений, ответственных за генерацию дислокаций и деформационных двойников.

4.3.3 Термоэлектрические преобразователи

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 (до 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.

В работе исследованы слитки мульткристаллического кремния, легированного фосфором до концентрации 0,4 ат. %, выращенные вертикальным методом Бриджмена в вакуумной электропечи РЕДМЕТ-10М. В качестве исходных материалов использован очищенный направленной кристаллизацией металлургический кремний (кремний плавки №873 от 1999 г., проведённой на ЗАО «Кремний», Иркутская область, г. Шелехов), кристаллический германий (ГДГ-50) в порошке фракции $\sim 1-10 \text{ мкм}$, кремний марки КЭФ-7 в порошке фракции $\sim 1-10 \text{ мкм}$ и фосфид кремния (SiP) кристаллический фракции 0,1-1 мм. Порошки кремния и германия получены измельчением в ступке карбида вольфрама.

Проблема легирования чистого кремния примесью фосфора с помощью SiP заключается в инконгруэнтной сублимации данной фазы при нагревании, т.е. в ее разложении с

образованием паров фосфора (P₂, P₄), которые уносятся из реактора до расплавления кремния.

Расчёты P-T диаграмма SiP были проведены в программном комплексе «Селектор». Так при давлении 0,2 бар сублимация SiP начинается с достижением температуры 1050 °С, а в условиях среднего вакуума (10⁻⁶ бар) – 610 0С. Еще более интенсивное разложение SiP имеет место выше отметки 1140 °С, для предотвращения которого уже требуется > 20 бар. При выращивании слитка в вакуумной электропечи сопротивления такие величины можно сравнить лишь с термическими напряжениями в формирующемся кристалле. С целью предотвращения неконтролируемой возгонки, температура жидкого растворителя была уменьшена до величин T < 1140 °С. Для того, чтобы образование расплава стало возможным уже при таких температурах, основываясь на T-X диаграммах бинарных систем Si-Ge и Si-P при давлении ~ 1 атм. (Рисунок 58) была сформирована шихта Si_{1-x}Ge_x, непрерывно подпитываемая чистым кремнием по мере роста температуры в интервале 938 °С – 1415 °С, заданном соответствующими температурами плавления чистых Ge и Si.

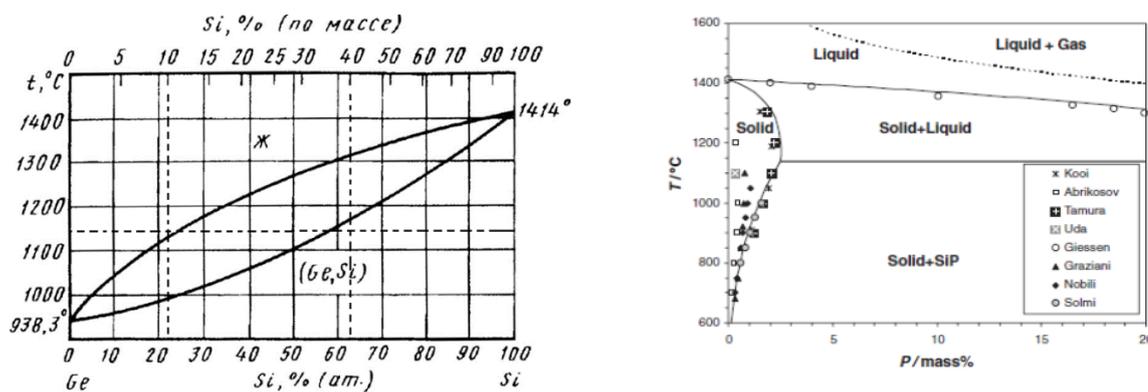


Рисунок 58 – Диаграммы Si-Ge [55] и Si-P [56]. Вертикальные пунктирные линии указывают на состав смесей №1 и №2. Горизонтальная пунктирная линия соответствует максимально допустимой температуре SiP

При различных условиях выращивания были получены слитки KPC199, KPC200 и KPC201 (Рисунок59).



Рисунок 59 – Сканированные изображения продольных распилов слитков (слева на право) KPC199, KPC200, KPC201

Фактическое содержание примесей в исходной загрузке: 1) слитка КРС199 - 8,43 вес.% германия и 1,74 вес.% фосфора; 2) слитка КРС200 - 17 вес.% германия и 3.6 вес.% фосфора. В состав исходной загрузки слитка КРС201 вошла половина КРС200 (центральный продольный распил) и равная ей масса нелегированного металлургического кремния (т.е. двойное разбавление).

Давление аргона в камере выращивания для всех трёх слитков составляло 0.2 атм. Температура выдержки (гомогенизации) расплава превышала температуру кристаллизации чистого Si на 50 °С. Скорость выращивания КРС199 – 2.2 мм/ч, КРС200 и КРС201 – 1.6 мм/ч. Скорость вращения тигля составляла 2 об/мин. Полный ход перемещения тигля в тепловом поле нагревателя до отключения нагрева при выращивании всех трёх слитков составил 4.1 см. Распределение удельного электрического сопротивления, а также примесей фосфора и германия по высоте слитков показано на рисунках 60-62, соответственно. Полуколичественный анализ распределения примесей был проведён на сканирующем электронном микроскопе TESCAN (ЦКП). Каждая точка на графике соответствует области анализа ~1 мм².

Можно 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 привело к наличию полостей и трещин (Рисунок 59,63,64) в кристалле. Из-за отсутствия раннего захвата «избыточной» части примесей в КРС200 и КРС201 температура кристаллизации была на несколько десятков градусов ниже, поэтому продвижение фронта кристаллизации за отведённое время получилось не полным.

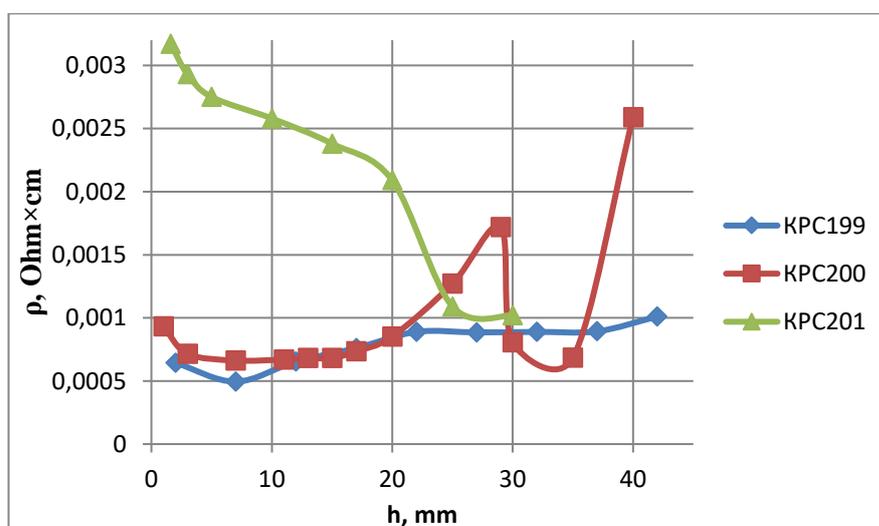


Рисунок 60 – Распределение УЭС в слитках

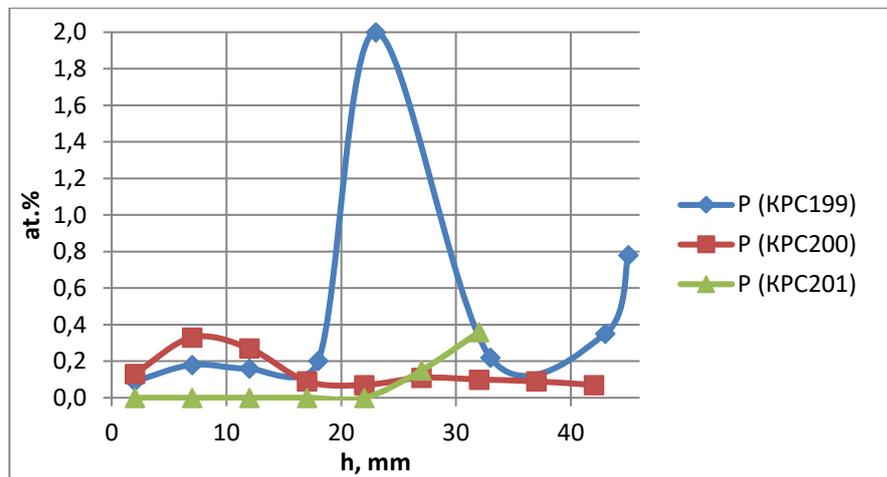


Рисунок 61 – Распределение фосфора в КРС199, КРС200, КРС201

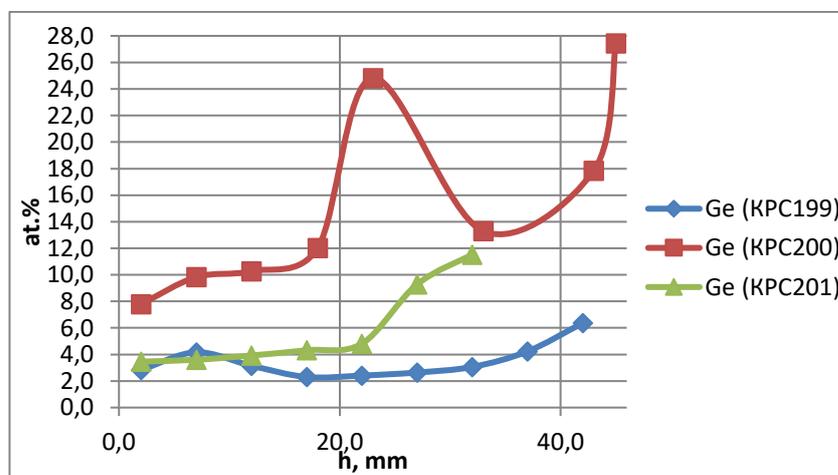


Рисунок 62 – Распределение германия в КРС199, КРС200, КРС201. Высота каждого слитка соответствует крайней точке на кривой распределения

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. Эти включения (тёмно-серые) приурочены к местам локализации германия (светлые области на Рисунок 63 и 64).

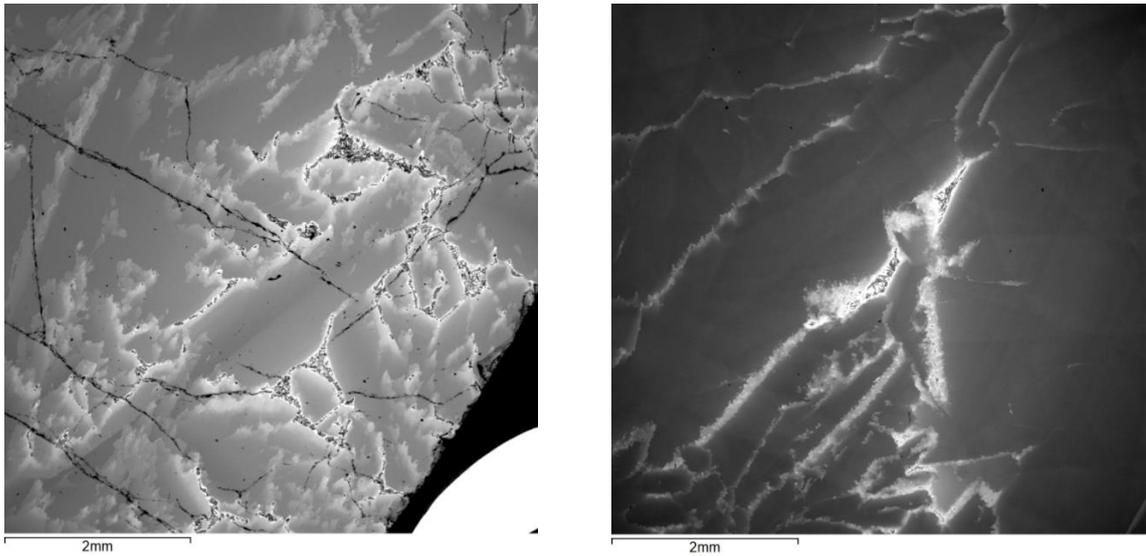


Рисунок 63 – Изображение во вторичных электронах участков областей захвата примесей в КРС200 (слева) и КРС201 (справа). Светлые области – места локализации германия, являющиеся оболочкой для находящихся внутри включений SiP (тёмно-серые)

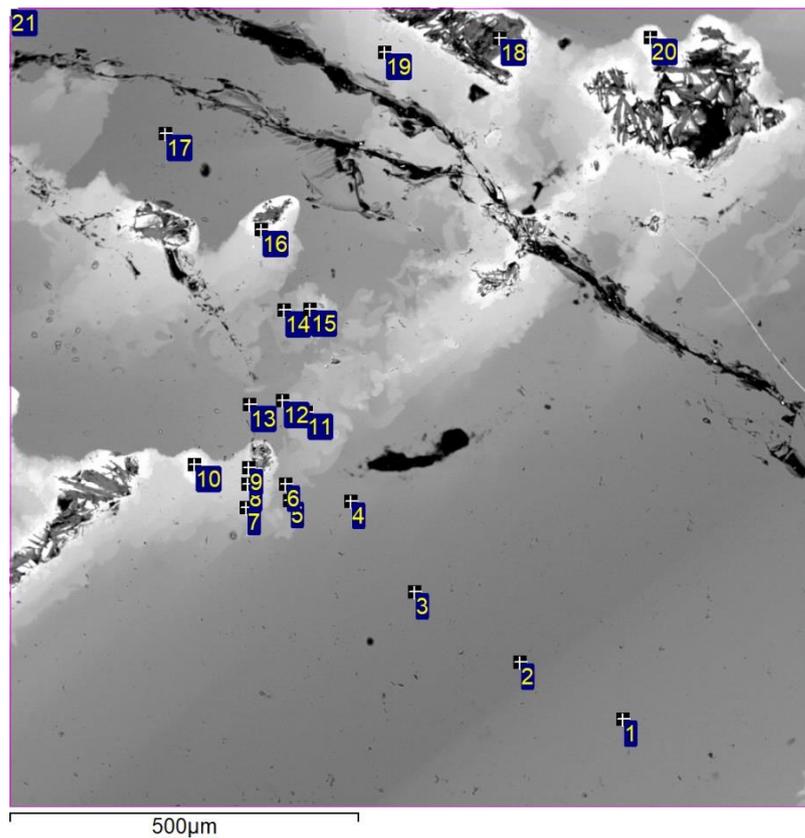


Рисунок 64 – Участок области КРС200 с точками/позициями для анализа хим. состава

Состав участков слитка, обозначенных на рисунке 64 приведен в таблице 16.

Таблица 16 – Состав слитка КРС200 в положениях указанных на Рисунок 64

№ точки на Рисунок 61	Si (ат.%)	Ge (ат.%)	P (ат.%)
1	80.95	18.14	0.28
2	85.56	13.7	0.31
3	83.28	15.99	0.3
4	76.79	22.3	0.53
5	70.78	28.27	0.55
6	65.63	33.59	0.78
7	61.55	37.03	0.82
8	56.62	42.23	0.77
9	48.32	50.37	0.99
10	31.7	66.44	1.85
11	64.97	33.9	0.69
12	71.41	27.63	0.53
13	76.11	23.09	0.46
14	70.95	28.1	0.52
15	61.13	37.76	0.72
16	20.46	78.46	0.68
17	83.16	16.55	0.3
18	41.76	9.73	47.25
19	57.04	41.76	0.8
20	22.61	77.07	0.31
21 (вся область)	71.91	24.82	2.01

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, т.е. содержащего в составе только атомы легирующей примеси [57].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении выделим наиболее важные результаты, полученные в 2022 году.

– Отработана методика выращивания кристаллов щелочных и щелочноземельных галогенидов, активированных двухвалентными ионами лантаноидов, в графитовых тиглях в вакууме, без использования кварцевых ампул методами Бриджмена и Чохральского. Выращены кристаллы BaBrI , легированные Yb^{2+} . Проведено исследование их спектров оптического поглощения и люминесценции. Световой выход при возбуждении рентгеновской трубкой с Pd анодом (60 кВ, 1 мА) составляет порядка 85 000 фотонов/МэВ в образцах, активированных 0, 1 мол.% Yb^{2+} . Выращены кристаллы плотных галоидов (CsI , BaBrI , SrBrI), активированные Sm^{2+} . Показано, что 5d состояние в кристаллах BaBrI находится выше по энергии, чем 4f состояния, поэтому имеет место кросс-релаксация возбуждений между этими уровнями, что приводит к появлению одновременно 5d-4f и 4f-4f люминесценции при комнатной температуре и затягиванию сцинтилляций.

– Показано, что кристаллы $\text{CdF}_2\text{-Yb}$, Er более эффективны чем $\text{SrF}_2\text{-Yb-Но}$ при освещении светом около 1000 нм. Высокая эффективность возбуждения видимого свечения светом 750-1020, 1450-1600 нм позволяет использовать $\text{CdF}_2\text{-Yb-Er}$ в качестве апконверсионного материала.

– Сделан вывод о том, что $\text{Cd}^+(\text{O}_h)$ и $\text{Zn}^+(\text{O}_h)$ центры в кубическом окружении неустойчивы в кристаллах щелочноземельных фторидов CaF_2 и SrF_2 в общем случае, так как их основное состояние локализовано в зоне проводимости, за исключением по крайней мере ионов Cd^+ центров в кристаллах BaF_2 .

– Выращены и исследованы монокристаллы иодида цезия с примесью двухвалентного самария. Измерены и интерпретированы спектры люминесценции при различных температурах, а также, определена температурная зависимость и энергия барьера между 4f и 5d оболочками ионов самария. Наличие излучательных $4f^55d^1\text{-}4f^6$ переходов самария при комнатной температуре предполагает быстрое время затухания люминесценции, а высокая плотность иодида цезия делают этот материал достаточно перспективным для дальнейшего изучения в качестве сцинтиллятора.

– Проводились комплексные исследования по определению природы окраски микропористых минералов. Установлена природа окраски в целом ряде перспективных силикатов, содержащих CO_3 -группу, которая связана с наличием анионных радикалов $(\text{CO}_3)^{\bullet-}$, звездочка обозначает неспаренный электрон.

– Разработаны теоретические основы принципиально нового неэмпирического метода встроенного кластера для высокоточных расчетов дефектов в ионных и ионно-ковалентных кристаллах. Данный метод основан на новом способе разбиения полной

энергии моделируемой системы, причем этот способ хотя и достаточно прост, но не встречается ни в одной известной нам статье по эмбедингу.

– Проведено моделирование ИК-спектров минералов карлтонита и фторкарлтонита. Установлено, что различие в ИК-спектрах карлтонита и фторкарлтонита в первую очередь обусловлено различиями в геометрии CO_3^{2-} и близлежащих ионов Ca^{2+} , вызванными замещением F- на OH-.

– Результаты расчета температур формирования различных типов кварцитов по геотермометру TitaniQ позволяют сделать заключение о многоэтапном процессе формирования тел кварцитов. Наиболее ранними являются сливные кварциты и силициты Урунгунурского участка, температуры образования которых соответствуют метаморфизму толщи. Белые мелкозернистые и суперкварциты имеют более высокие температуры образования, фиксирующие этап перекристаллизации кварца при наложении динамометаморфизма. Гигантозернистая хрусталевидная разновидность, скорее всего, является низкотемпературным жильным гидротермальным кварцем с более поздним временем образования. Предлагаемый метод комплексного исследования высокочистых кварцевых пород на основании данных флюидной системы и содержаний титана в кварце и титансодержащих минеральных включениях позволяет уточнять не только температуры образования, но и определять изменения давления путем решения обратной задачи.

– Несмотря на различия в содержаниях и соотношениях редкоземельных, редких и породообразующих элементов пространственная близость развития полей кварцевых жил Ундинской зоны допускает их формирование в результате общего тектономагматического процесса. Источниками вещества для кварцевых жил являлись магматические кислые породы, в том числе турмалиносодержащие, и кварциты для борщовочного участка и вулканогенно-осадочные среднего и основного составов для талангинского. В процессе син- или эпигенетических тектонических процессов кварцевые жилы испытали катаклаз, милонитизацию и перекристаллизацию. Кварцевые жилы талангуйского участка содержат примесей меньше чем жилы борщовочного участка и могут быть перспективными для выплавки оптических стекол. Вероятнее всего различия в элементных составах связано с процессом перекристаллизации с укрупнением зерна и сокращением количества трещин и межзерновых границ.

– В результате оптимизации режимов электроимпульсного дробления достигнут выход фракции 100-300 мкм на уровне 50 % для сливных кварцитов Восточного Саяна. При этом содержание переизмельченной фракции не превысило 21 % от общей массы кварцевого сырья. Для эффективной электроразрядной дезинтеграции кварцитов не требуется предварительное терморазупрочнение материала, что значительно упрощает технологию

скую схему получения кварцевого концентрата. Основным фактором, влияющим на выход необходимой фракции, является уровень зарядного напряжения высоковольтного накопителя. При этом величина разрядного тока не оказывает заметного влияния на эффективность дробления. Инструментальный анализ продуктов дробления показал незначительное загрязнение исходного чистого материала. При этом, в отличие от кварцевых агрегатов, полученных при механическом истирании, в кварцевых агрегатах, полученных при электроразрядном дроблении, флюидные включения не обнаружены.

– В кварцевых стеклах, полученных из кварцевых концентратов с различным содержанием фазы α -кварца и кристобалита в спектрах возбуждения и люминесценции наблюдаются существенные различия Ge-ODC (II). Это свидетельствует о том, что ближний порядок в стеклах, полученных из кварцевых концентратов с различным содержанием фазы α -кварца и кристобалита, отличается. Можно сделать вывод о том, что стекло наследует структуру исходной шихты. Более того, люминесценция примесных центров Ge является чувствительной к изменению в ближнем порядке кварцевого стекла и может быть использована как зонд при исследовании структуры стекла.

– Разработан подход быстрого анализа параметров ориентации на сканированных изображениях текстурированных пластин мультикремния с помощью нейронной сети. В тройных стыках специальных границ типа $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ - $\Sigma 27$ a, где наблюдается геометрическое нарушение кристаллографическое правило о совместимости специальных границ зёрен в тройных стыках.

– Вертикальным методом Бриджмена получен слиток с высокой термоэлектрической добротностью (0.49) на основе металлургического кремния высокой чистоты, легированный фосфором с низким содержанием германия ~5 ат.%. Полученный материал имеет потенциал к улучшению термоэлектрических свойств путём снижения фононной составляющей теплопроводности за счёт формирования мелкозернистой структуры.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bethe H. Termaufspaltung in Kristallen // *Annalen der Physik.*-1929.- Vol. 395, No 2. P. 133-208.
2. Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. - М.: ГИТТЛ, 1953.-456 с.
3. Merkh E. P., Plokker M. P., E. van der Kolk. The potential of transparent sputtered NaI: Tm²⁺, CaBr₂: Tm²⁺, and CaI₂: Tm²⁺ thin films as luminescent solar concentrators // *Solar Energy Materials and Solar Cells.*- 2021.- Vol. 223. - P. 110944.
4. ten Kate K. W., Krämer O M, van der Kolk E.. Efficient luminescent solar concentrators based on self-absorption free, Tm²⁺ doped halides // *Solar energy materials and solar cells .* - 2015.- Vol. 140. P. 115-120.
5. Radzhabov E., Kozlovsky V. Electron transfer between heterogeneous lanthanides in BaF₂ crystals // *Radiation Measurements.*- 2019.- Vol. 122. - P.63-66.
6. Pankratov V., Kotlov A.. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.- 2020.- Vol. 474. - P 3540 .
7. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package // *The Journal of chemical physics.*- 2020.- Vol. **152**. No 22. - P 224108.
8. CASSCF Calculations in ORCA (4.2): A Tutorial Introduction. Aravena D., Atanasov M., Chilkuri V., Guo Y., Jung J., Maganas D., Mondal B., Schapiro I., Sivalingam K., Ye S., et al. [Электронный ресурс]. – URL: <https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/dlxt/?cat=4>)
9. Frisch M. J. et.al. *Gaussian 03* .-2003.Gaussian, Inc., Wallingford CT.
10. Radzhabov E, Shendrik R, Pankratov V. *Journal of Luminescence.*- 2022.- Vol. **252**. P. 119271.
11. Petit V., Camy P., Doualan J-L, Portier X., and Moncorgé R. Spectroscopy of Yb³⁺:CaF₂: From isolated centers to clusters // *PHYSICAL REVIEW B.*- 2008. Vol. **78**. - P. 085131.
12. Fartas R., et.al. Near infrared and upconversion luminescence of Tm³⁺-Yb³⁺ codoped CdF₂ single crystals. *Journal of Luminescence.*- 2020.- Vol. 228. - P.117594.
13. Ляпин А. А., и др.. Ап-конверсионная люминесценция фторидных люминофоров SrF₂: Er, Yb при возбуждении 1.5 μm // *Оптика и спектроскопия .* - 2018.- N. 125(4). - С. 516.
14. Раджабов Е. А., Шендрик Р. Ю. Эффективная апконверсия в щелочно-земельных фторидах, активированных Yb³⁺-Ho³⁺. // *Изв. РАН. Сер.физ.* – 2019-. N. 83(3). - С. 360-364.
15. Stoneham A. M., and Sangster M. J. L.. Multiple charge-states of transition metal impurities // *Philosophical Magazine B.*- 1981.- Vol. 43.4. - P. 609-619

16. Егранов А.В., Шендрик Р. Ю., Сизова Т. Ю. Перенос заряда и центры F типа в щелочноземельных фторидах, активированных ионами Cd²⁺ или Zn²⁺ // Оптика и Спектроскопия.- 2020.- Vol. 128 . No.10. - P. 1462-1466.
17. Egranov, A.V., Radzhabov E.A., Ivashechkin V.F., Semenova M.A., Vasil'eva I.E. Radiation defects in CaF₂ and SrF₂ crystals doped with cadmium or zinc // Journal of Physics: Condensed Matter.- 2008.- Vol. 20 No. 46. - P. 465213.
18. Егранов А. В., Шендрик Р. Ю., Сизова Т. Ю., Козловский В. А. Являются ли фотохромные центры в щелочноземельных фторидах аналогами DX центров в полупроводниках. // ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, Т.83 (3). - С. 376-383.
19. 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. No2. - P. R3001-R3011.
20. Cheng Wei, et al. Enhancement in optical absorption of CsI (Na) // Nuclear Science and Techniques .- 2022.- Vol. 33.3. - P. 1-9.
21. Kappers L. A. et al. A tunneling model for afterglow suppression in CsI: Tl, Sm scintillation materials // Radiation measurements. – 2010. – Т. 45. – No. 3-6. – С. 426-428.
22. Gektin, A., et al. Europium emission centers in CsI: Eu crystal // Optical Materials.- 2013.- Vol. 35.12. -P. 2613-2617.
23. Drozdowski, Christopher H., Jafar Gharavi-Naeini, and Nathan A. Stump. Luminescence study of the samarium (II) sites in samarium: barium octaborate as differentiated by excitation wavelength and temperature // Applied Spectroscopy.- 2017.- Vol. 71.7.- P. 1684-1688.
24. Radzhabov E, Nepomnyashikh A. I. F and V_k centres in LaF₃, CeF₃ crystals. arXiv preprint arXiv:1510.07781.- 2015 Oct 27.
25. Gajdoš, M.,Hummer,K., Kresse G., Furthmüller J., Bechstedt F. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology // Phys. Rev.- 2006.- Vol. B73. P. 045112.
26. Togo, A.; Tanaka, I. First-principles phonon calculations in materials science. Scr. Mater. -2015.- Vol. 108.- P. 1–5.
27. Skelton J.M., Burton L.A., Jackson A.J., Oba F., Parker S.C., Walsh A. Lattice dynamics of the tin sulphides SnS₂ , SnS and Sn₂S₃: Vibrational spectra and thermal transport // Phys. Chem. Chem. Phys.- 2017 .- Vol. 19.- P. 12452–12465.
28. 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.

29. Волкова М.Г., Непомнящих А.И., Федоров А.М. Флюидные включения в «сливном» кварците Ока-Урикского блока (Восточный Саян) // Записки Российского минералогического общества.- 2019.- Т. 148. N. 3.- С. 94-101.
30. Козлов В.Д., Спиридонов А.М., Чокан В.М. Петролого-геохимические особенности и металлогеническая специализация гранитоидов Любавинско-Хапчерангского рудного района Центрального Забайкалья // Изв. Сиб. отд. Секции наук о Земле РАЕН. – 2008. – N. 7 (33). – С. 4-17.
31. Макрыгина В.А. Геохимия отдельных элементов: Учебное пособие / Отв. ред. В.С. Антипин. – Новосибирск.: Академическое издательство ГЕО. – 2011. – 195 с.
32. Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П., Лесников А.К., Лесников П.А., Паклин А.С., Сизова Т.Ю., Спиридонов А.М., Федоров А.М., Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю. Оптическое кварцевое стекло из кварцитов Восточного Саяна // Физика и химия стекла.- 2018.- Т. 44 (2).- С. 169-177.
33. Петрова З.И., Конева А.А., Макрыгина В.А. Геохимия кварцитов и кварцитосланцев Приольхонья и о-ва Ольхон // Геохимия. – 1995. – № 10. – С. 1448-1464.
34. Покровский Б.Г. Коровая контаминация мантийных магм (по данным изотопной геохимии) // Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук / Москва, 2001.
35. Поленов Ю.А., Огородников В.Н., Савичев А.Н. Редкоземельные элементы в кварцево-жильных образованиях Урала и их индикаторная роль // Литосфера.- 2013.- N 2.- С. 105-119.
36. Рутштейн И. Г., Богач Г. И., Винниченко Е. Л. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200 000. Издание второе. Серия Приаргунская. Лист М-50-III – Балей. Объяснительная записка. – М.: МФ ВСЕГЕИ, 2015.
37. Светова Е.Н., Светов С.А., Данилевская Л.А. Редкие и редкоземельные элементы в кварце как индикаторы условий минералообразования // Труды Карельского научного центра РАН .- 2012.- N 3. - С. 137–144.
38. Яловик Л.И., Татаринов А.В. Гранулированный кварц - новый прогнозируемый вид минерального сырья Читинской области // Известия вузов. Геология и разведка. – 2005. – N 2. – С. 49-53.
39. Evensen N.M., Hamilton P.J., O’Nions R.K. Rare-earth abundances in chondritic meteorites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1978. – V. 42. – P. 1199-1212.
40. Goëtze J. Chemistry, textures and physical properties of quartz -geological interpretation and technical application. *Mineralogical Magazine*. – 2009.- Vol. 73(4).- P. 645–671.

41. Goëtze J., Lewis R. (1994) Distribution of REE and trace elements in size and mineral fractions of high-purity quartz sands // *Chemical Geology*. -1994.-Vol. 114.- P. 43-57.
42. Lecumberri-Sanchez, P., Steele-MacInnis, M. & Bodnar, R. J. A numerical model to estimate trapping conditions of fluid inclusions that homogenize by halite disappearance // *Geochimica et Cosmochimica Acta*.- 2012.- Vol. **92**.- P. 14-22.
43. Magaritz M., Taylor H.P. jr. () Oxygen, hydrogen and carbon isotope studies of the Franciscan formation, Coast Ranges // *California. Geochim. Cosmochim. Acta* . – 1976. – Vol. 40. – P. 215-234.
44. McLennan S. M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2001. – Vol.2. Art. No. 2000GC000109.
45. Müller A., Ihlen P.M., Snook B., Larsen R., Flem B., Bingen B., Williamson B.J. The chemistry of quartz in granitic pegmatites of southern Norway: Petrogenetic and economic implications // *Econ. Geol.* - 2015. - Vol.110. - P. 1737-1757.
46. Schrön W., Schmädicke E., Thomas R. and Schmidt W. Geochemische Untersuchungen an Pegmatitquarzen // *Zeitschrift für Geologische Wissenschaften*,. – 1988. – Vol. 16.-P. 229-244.
47. Steele-MacInnis M., Lecumberri-Sanchez P. & Bodnar R.J. HOKIEFLINCS_H2O-NACL: A Microsoft Excel spreadsheet for interpreting microthermometric data from fluid inclusions based on the PVTX properties of H₂O-NaCl // *Computers & Geosciences*. – 2012.- Vol. 49.- P. 334-337.
48. Wark D.A., Watson E.B. TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer // *Contributions to Mineralogy and Petrology*.- 2006.- Vol. 152 (6).- P.743–754.
49. Skuja L. N. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // *Journal of Non-Crystalline Solids*. - 1998. - V. 239. - P. 16-48.
50. Trukhin A. N., Boukenter A., Ouerdane Y., Girard S. γ -ray induced GeODC(II) centers in germanium doped α -quartz crystal // *Journal of Non-Crystalline Solids*. - 2011. - V.357. - P. 3288–3291.
51. Amosov A.V., Rybaltovsky A.O. Oxygen-deficient centers in silica glasses: a review of their properties and structure // *Journal of Non-Crystalline Solids*. - 1994.- Vol.179.- P. 75-83
52. Mashkovtsev R. I., Nepomnyashchikh A. I., Zhaboedov A. P. , Paklin A. S. EPR study of the E' defects in optical glasses and cristobalite. // *A Letters Journal exploring the frontiers of Physics*.- 2021.- V. 133. No1.- P.14003.

53. Strauch T. et al. Analysis of grain structure evolution based on optical measurements of mc-Si wafers //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2018. – Т. 182. – С. 105-112
54. Kato H. et al. Estimation of Crystal Orientation of Grains on Polycrystalline Silicon Substrate by Recurrent Neural Network //IEEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering. – 2022. – Т. 17. – №. 11. – С. 1685-1687
55. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с., ил. (С. 799)
56. Tang K., Øvrelid E. J., Tranell G. and Tangsta M. A Thermochemical Database for the Solar Cell Silicon Materials. d. // Materials Transactions.- 2009.- Vol. 50. No. 8.- P. 1978-1984.
57. Liu Z. High-performance n-type Ge-free silicon thermoelectric material from silicon waste // ACS Applied Materials & Interfaces.- 2021.- Vol. 13.- P. 47912–47920.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Опубликованные статьи по проекту – 2022 г.

1. Garmysheva T., Nepomnyashchikh A. I., Shalaev A., Kaneva E., Paklin A., Chernenko K., Kozlova A. P., Pankratov V. Shendrik R. Luminescence of ODC(II) in quartz and cristobalite glasses // Journal of Non-Crystalline Solids.- 2022. –Vol. 575. –P. 121199. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121199 (ИФ = 3,531 Q1)
2. Kaneva E., Shendrik R. Radiation defects and intrinsic luminescence of cancrinite // Journal of Luminescence.- 2022. – Vol. 243.- P. 118628. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118628 (ИФ = 3,599 Q1)
3. Chukanov Nikita V., Zubkova Natalia V., Pekov Igor V., Shendrik Roman Yu., Varlamov Dmitry A., Vlgasina Marina F., Belakovskiy Dmitry I., Britvin Sergey N., Yapaskurt Vasilii O. and Pushcharovsky Dmitry Yu.. Sapozhnikovite, Na₈(Al₆Si₆O₂₄)(HS)₂, a new sodalite-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula // Mineralogical Magazine .- 2022.- Vol.86.-C49-59. doi:10.1180/mgm.2021.94 (ИФ = 2,062 Q2)
4. Финкельштейн А.Л., Дергин А.А., Непомнящих А.И., Амосова А.А., Чубаров В.М. Рентгенофлуоресцентное определение содержания бора в стеклах боратов лития. - 2022. – Т. 48 (1).- С. 10-15 DOI: 10.31857/S0132665122010048 (ИФ = 0,883 Q4)
5. Чуешова А. Г., Пещерова С. М., Павлова Л. А., Непомнящих А. И., Лудина Е. А., Якимов Е. Б., Феклисова О. В., Федина Л. И.. Влияние структурных параметров тройных стыков специальных границ зерен на их рекомбинационную активность // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования.- 2022.- Н. 3.- С. 3-9
6. Зимин М.Д., Жабоедов А.П., Колесников С.С., Непомнящих А.И. Изменение РСА индекса кристалличности высокочистого кварца на различных этапах обогащения и ДОРЭ-анализ структуры кварца // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования.-2022.- 3.- С. 3-9
7. Пещерова С.М., Чуешова А.Г., Зимин М.Д., Лудина Е.А., Павлова Л.А., Непомнящих А.И., Рыбьяков М.Ю., Довченко Л.К., Зубрицкий С.М. Влияние параметров разориентации зёрен в мультикристаллическом кремнии на формирование контраста изображения СЭМ // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. - 2022.- Н. 2.- С. 38-44. DOI: 10.31857/S1028096022020108 (англ. DOI: 10.1134/S1027451022010293)
8. Гармышева Т. Ю., Шендрик Р. Ю., Паклин А. С., Шалаев А. А., Канева Е. В., Непомнящих А. И.. Люминесценция кислородно-дефицитных центров в кварцевых стеклах // Физика и химия стекла.- 2022.- Т. 48.- Н 3.- С. 361–366. DOI: 10.31857/S0132665122030039

9. Пресняков Р.В., Пещерова С.М., Чуешова А.Г., Бычинский В.А., Непомнящих А.И. Взаимодействие примесей при выращивании mc-Si на основе UMG-Si // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология.- 2022.- Т. 12. N 1.- С. 15-29. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-1-15-29>

10. Sarychev M.N., Hosseney W.A.L., Zhevstovskikh I.V., Ulanov V.A., Shakurov G.S., Egranov A.V., Surikov V.T., Averkiev N.S., Gudkov V.V. Manifestation of the Jahn-Teller effect subject to quadratic problem in ultrasonic attenuation. Case study of CaF₂:Cr crystal with isovalent and aliovalent substitution // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2022.- V. 34.No 22. Article Number: 225401. DOI: 10.1088/1361-648X/ac533c (ИФ = 2,333 Q3)

11. Chukanov N.V., Vigasina M.F., Shendrik R.Yu., Varlamov D.A., Pekov I.V., Zubkova N.V. Nature and Isomorphism of Extra-Framework Components in Cancrinite-and Sodalite-Related Minerals: New Data // Minerals.- 2022.- V. 12. No 6. Номер статьи: 729. DOI: 10.3390/min12060729 (ИФ = 2,644 Q2 Q2 Q2)

12. Егранов А.В., Раджабов Е.А., Козловский В.А.. Оптические свойства щелочно-земельных фторидов и CdF₂ // Известия РАН.Серия Физическая .- 2022.- Т.86.- No 7.- С. 962-966. DOI: 10.31857/S0367676522070134

13. Bazarov B., Dorzhieva S.G., Shendrik R.Yu., Tushinova Yu.L., Bazarova T.T., Sofich D.O., Chimitova O.D., Bazarova J.G. Synthesis and luminescent properties of new double Ln₂Zr(WO₄)₅ (Ln = Tb, Dy) tungstates // Chimica Techno Acta. -2022. –Vol. 9 (2).-P. 20229205. DOI: 10.15826/chimtech.2022.9.2.05

14. Sarychev M.N., Hosseney W.A.L., Ulanov V.A., Egranov A.V., Surikov V.T., Zhevstovskikh I.V., Averkiev N.S., Gudkov V.V. Contribution of the distorted Jahn-Teller complexes to the elastic moduli in fluorite crystal //AIP Conference Proceedings. -2022. –Vol. 246610.-P. 030013. DOI: 10.1063/5.0088733.

15. Шалаев А. А., Непомнящих А. И., Паклин А. С., Шендрик Р. Ю., Гармышева Т. Ю. Синтез и оптические свойства кварцевых стекол, легированных церием и титаном // Физика и химия стекла.- 2022.- Т. 5.-С. 520-526.

16. Щепина Л. И., Шендрик Р. Ю., Межова Е. В., Иванов Н. А., Ружников Л. И. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ УРАНА, ВОЗБУЖДАЕМАЯ В ПОЛОСЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В НЕОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ LiF-UO₂ // Известия РАН.Серия Физическая. – 2022. -Т.86.- N. .-С. 967-971. DOI: 10.31857/S0367676522070134.

17. Pankratova V., Dunaeva, E. E., Voronina I. S., Kozlova A. P., Shendrik R., Pankratov V. Luminescence properties and time-resolved spectroscopy of rare-earth doped SrMoO₄ single crystals // Optical Materials. : X – 2022.- Vol.15. - P. 100169, doi: 10.1016/j.omx.2022.100169.

18. Chukanov N. V., Zubkova N. V., Schäfer C., Pekov I. V., Shendrik R. Y. Viganina M. F., Belakovskiy D. I., Britvin S. N., Yapaskurt V. O., Pushcharovsky D. Y., Bolotinaite (Na₆K□)(Al₆Si₆O₂₄)F·4H₂O, a New Sodalite-Group Mineral from the Eifel Paleovolcanic Region, Germany // *Mineralogical Magazine*. – 2022. –Vol. 86. –P.920-928.
19. Radzhabov E., Shendrik R. and Pankratov, V. Emission of Tm²⁺ in alkaline-earth fluoride crystals // *Journal of Luminescence*. – 2022. –Vol. 252. –P.119271. 10.1016/j.jlumin.2022.119271.
20. Сарычев М.Н., Хоссунни У. А.Л., Жевстовских И.В., Уланов В.А., Егранов А.В., Суриков В.Т., Аверкиев Н.С., Гудков В.В. Адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов Cu²⁺+F⁸⁻ в кристалле флюорита // *ЖЭТФ*. – 2022.-Vol. 162(4). С. 509-521. DOI: 10.31857/S004445102210008X. (M. N. Sarychev W. A. L. Hosseniy I. V. Zhevstovskikh V. A. Ulanov A. V. Egranov V. T. Surikov N. S. Averkiev & V. V. Gudkov. Adiabatic Potential Energy Surface of Jahn–Teller Cu²⁺+F^{–8} Complexes in a Fluorite Crystal // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. - 2022.- Vol. 135. P. 473–483. (09.12.2022) англ. DOI: 10.1134/S106377612210017X (ИФ = 1,111 Q4).
21. Пещерова С.М., Осипова Е.А., Чуешова А.Г., Колесников С.С., Рыбьяков М.Ю., Кузнецов А.А., Аршинский В.Л. Метод быстрой идентификации параметров ориентации мультикристаллического кремния // *Автометрия*. – 2022.- Т. 58, N 6. – С.54-63. DOI: 10.15372/AUT20220600.
22. Федоров А.М., Аюржанаева Д.Ц., Волкова М.Г., Макрыгина В.А., Мазукабзов А.М., Непомнящих А.И., Чачанагова О.И. Температуры образования разновидностей высококислых кварцитов Восточного Саяна // *ДОБРЕЦОВСКИЕ ЧТЕНИЯ: НАУКА ИЗ ПЕРВЫХ РУК*. Материалы Первой Всероссийской научной конференции, посвященной памяти выдающего ученого и организатора науки академика РАН Николая Леонтьевича Добрецова 1–5 августа 2022 г. Новосибирск, Россия. С. 338-341.
23. Федоров А.М., Непомнящих А.И., Макрыгина В.А. Высококачественное кварцевое сырье Восточного Саяна: геохимия, генезис и ресурсный потенциал // *Научно-практическая конференция «Актуальные проблемы поисковой геологии» Москва, ФГБУ «ВИМС», 22-24 ноября 2022.*

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Список исполнителей, задействованных в программе.

Научные сотрудники

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

Аспиранты

20. Шиндякин Е.В.	Инженер-исследователь
21. Уваров А.С.	Аспирант
22. Теренин С.Ю.	Младший научный сотрудник
23. Зарубин В.Ю.	Аспирант

Инженерно-технический персонал

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