
**Приоритетное направление II.7. ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ:
НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ, В ТОМ ЧИСЛЕ ФУЛЛЕРЕНЫ,
НАНОТРУБКИ, ГРАФЕНЫ, ДРУГИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ, А ТАКЖЕ
МЕТАМАТЕРИАЛЫ**

**Программа II.7.5. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ ДЛЯ
ПРИБОРОВ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ. ЭЛЕКТРОНИКА, ОПТИКА,
СИСТЕМЫ ПАМЯТИ, СЕНСОРЫ.**

**Проект II.7.5.9. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛНЫХ
ДЕТЕКТОРОВ, СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОПТИКИ: СИНТЕЗ, РОСТ И
СВОЙСТВА**

(научный руководитель проекта д.ф.-м.н. А.И. Непомнящих)

Блок I. Сцинтилляторы (отв. исполнители: д.ф.-м.н. Е.А. Раджабов, д.ф.-м.н. А.В. Егранов)

- **Процессы переноса энергии от решетки на d- и f-состояния редкоземельных ионов.**

Кристаллы, легированные редкоземельными ионами, можно рассматривать как перспективные материалы для сцинтилляторов или люминофоров для ламп. Механизм передачи энергии от решетки к редкоземельным ионам остается одним из нерешенных вопросов. Спектроскопические исследования в вакуумной ультрафиолетовой области являются одним из наиболее мощных методов для изучения механизмов передачи энергии.

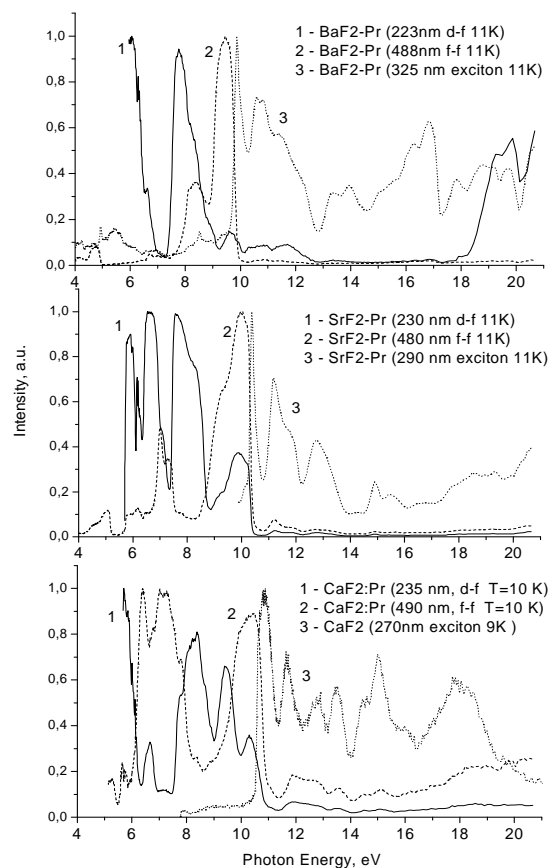


Рис. 58. Спектры свечения кристаллов CaF₂, SrF₂, BaF₂ с примесью 0,15 моль.% PrF₃.

Кристаллы были выращены в вакууме в графитовом тигле методом Стокбаргера.

Графитовый тигель содержит три цилиндрических полости диаметром 10 мм и длиной 80 мм, что позволяет выращивать до трех кристаллов одновременно с диаметром 10 и длиной 50 мм с различными концентрациями примеси.

Спектры свечения и возбуждения (Рис. 58 и 59), а также кинетика затухания кристаллов CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 и легированных на 0.15 моль.% PrF_3 изучались в области 2-24 эВ при 11 К. Измерения проводились на станции SUPERLUMI лаборатории HASYLAB в DESY (Гамбург, Германия). Кроме того, спектры излучения измерялись в ИГХ СО РАН солнечно - слепым ФЭУ142 с вакуумным монохроматором ВМ4 при возбуждении Кг (120 нм) или Хе (147 нм) разрядными лампами в качестве источников возбуждения.

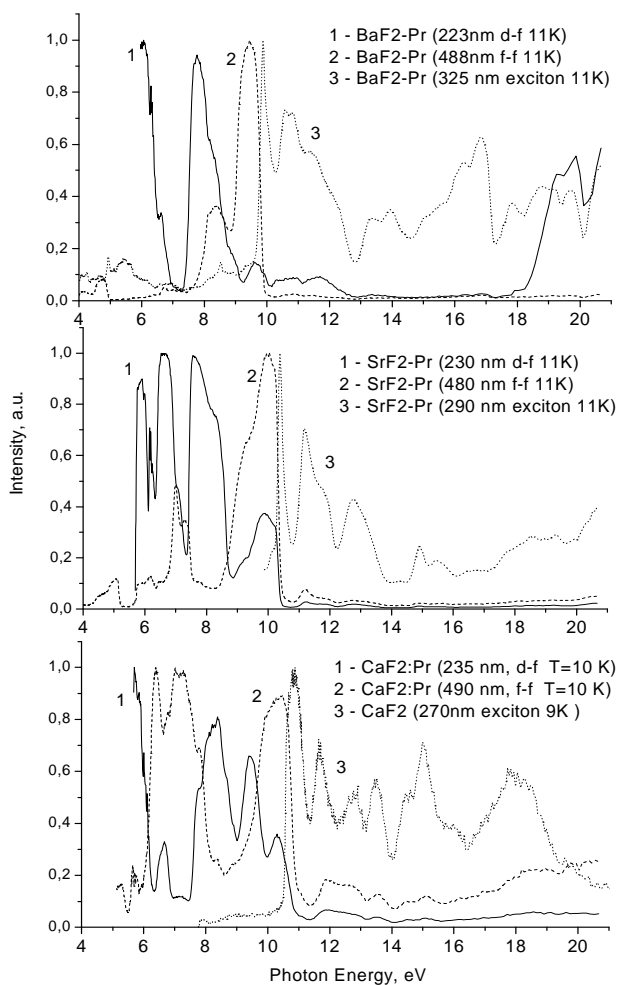


Рис.59. Спектры возбуждения 5d-4f и 4f-4f свечения ионов Pr^{3+} и экситонного свечения в кристаллах щелочно-земельных фторидов.

Спектры свечения, связанные с 5d-4f переходами в ионах Pr_3^+ показаны на рисунке (Рис.58). В спектрах свечения наблюдаются линии, обусловленные

переходами с нижнего 5d-уровня на различные 4f уровни ионов Pr^{3+} . Обычно 5d-4f линии излучения шире, чем 4f-4f линии, в связи с тем, что внешняя d оболочка взаимодействует с колебаниями решетки сильнее, чем внутренняя f оболочка. В каждой полосе излучения кристаллов CaF_2 -и BaF_2 с примесью 0.1 моль% PrF_3 проявляется явная нуль-фононная линия и добавочная сильная линия меньшей интенсивности, разделенные примерно на 430 см^{-1} и 390 см^{-1} , соответственно. В кристаллах SrF_2 такая структура отсутствует. Из дополнительных измерений кристаллов с меньшей концентрацией примеси следует, что тонкая структура 5d-4f-спектров излучения явно наблюдается при 78К в BaF_2 -0,01% PrF_3 , структура менее очевидна в CaF_2 -0,01% PrF_3 и полностью отсутствует в SrF_2 -0,01% PrF_3 .

Как известно из литературы, частоты продольных оптических фононов в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 при 5К, полученные из оптических спектров равны, 484, 397, 346 см^{-1} соответственно. Наблюдаемые нами в спектрах свечения локальные частоты (430 см^{-1} в CaF_2 и 390 см^{-1} в BaF_2) немного отличаются от фононных частот матриц. В кристалле CaF_2 локальная частота меньше кристаллической, а в кристаллах BaF_2 локальная частота больше кристаллической. Можно полагать, что в кристаллах SrF_2 локальная частота, активная в излучательных переходах, должна находиться между соответствующими частотами в CaF_2 и BaF_2 . Таким образом, локальная частота в SrF_2 -Pr, активная в излучательных переходах, должна быть близка к кристаллическим фононным частотам, и это, по-видимому, является причиной отсутствия фононных линий в спектрах свечения SrF_2 -Pr.

В спектрах возбуждения 5d-4f свечения Pr^{3+} в BaF_2 (Рис.59) обнаружен пик при 18 эВ совпадающий с пиком возбуждения кросслюминесценции (излучательных переходов с валентной зоны на основную зону бария). В кристаллах CaF_2 -Pr и SrF_2 -Pr, где нет кросслюминесценции, такой пик возбуждения отсутствует. Учитывая, что в BaF_2 -Pr есть перекрытие полос кросслюминесценции и возбуждения Pr свечения, а также то, что с ростом концентрации Pr идет постоянное уменьшение кросслюминесценции, можно считать доказанным, что в кристаллах BaF_2 наблюдается эффективная резонансная передача энергии

основно-валентных переходов к ионам Pr^{3+} . Оценки расстояния переноса возбуждения двумя независимыми методами (методом на основе теории Ферстера-Декстера по перекрытию спектров свечения донора и возбуждения акцептора и методом, основанным на уменьшении интенсивности свечения донора при увеличении концентрации акцептора) дают близкие величины 18-20 Å. В кристаллах CaF_2 и SrF_2 такого канала переноса возбуждения решетки ионам празеодима нет и, соответственно, выход Pr свечения значительно меньше, чем в кристаллах BaF_2 .

Таким образом, полученные экспериментальные результаты доказывают, что 5d-4f свечение ионов Pr^{3+} в BaF_2 эффективно возбуждается посредством резонансного переноса энергии основно-валентных переходов. Механизмы возбуждения в кристаллах CaF_2 и SrF_2 должны быть исследованы дополнительно.

- **Радиационно наведенные одновалентных примесные центры.**

Ранее в кристаллах фтористого кальция и стронция изучены центры $\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$, состоящие из восстановленных до одновалентного состояния примесных ионов и двух анионных вакансий и имеющих симметрию C_{2v} . Анионные вакансии являются собственными радиационными дефектами и в чистых кристаллах при рентгеновском облучении при комнатной температуре не образуются. Т.е. активация кристаллов примесью кадмия приводит к радиационному созданию и собственных радиационных дефектов. Однако, в кристаллах фтористого бария исследование спектров поглощения показало, что в отличие от других щелочноземельных фторидов при рентгеновском окрашивании при 300 К образуются примесные дефекты, имеющие кубическую симметрию O_h , а примесные центры с более низкой симметрией не регистрируются.

Исследование спектров свечения и возбуждения показало, что в кристаллах фтористого бария, активированного двухвалентными ионами кадмия, после рентгеновского окрашивания низкосимметричные $\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$ центры также создаются, но эффективность их создания почти на два порядка ниже, чем в кристаллах фтористого кальция и стронция.

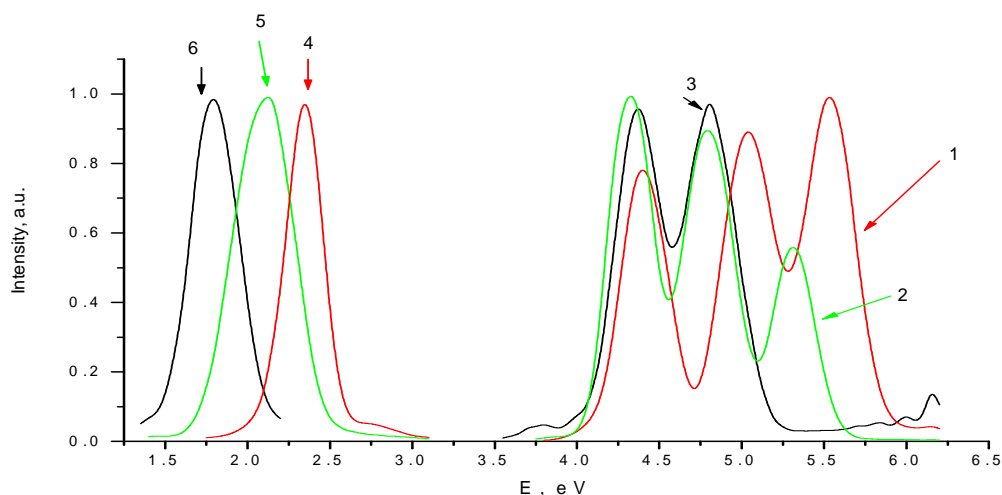


Рис. 60. Спектры свечения (4,5,6) и возбуждения (1,2,3) $\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$ центров в кристаллах CaF_2 (1,4), SrF_2 (2,5) и BaF_2 (3,6) при 80 К

На Рис. 60 показаны спектры свечения и возбуждения $\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$ в кристаллах фтористого бария при 80 К. Для сравнения приведены спектры аналогичных центров в кристаллах фтористого кальция и стронция. При комнатной температуре наблюдается одна полоса свечения с максимумом 1,9 эВ, при охлаждении до температуры жидкого азота интенсивность свечения увеличивается в несколько раз. При этом возбуждение в разных полосах приводит к небольшому сдвигу максимума полосы свечения – возбуждение в полосе с максимумом 4,8 эВ приводит к свечению 1,8 эВ, а возбуждение в низкоэнергетической полосе 4,4 эВ вызывает свечение с максимумом около 1,85 эВ. В кристаллах фтористого бария, в отличие от других щелочноземельных фторидов в спектрах возбуждения наблюдаются только две полосы, в то время, как в CaF_2 и SrF_2 для этих центров, имеется три полосы, при этом первая полоса имеет максимум около 4,4 эВ во всех щелочноземельных фторидах. Расщепление р-состояния на три уровня наиболее сильно в кристаллах фтористого кальция (постоянная решетки наименьшая) и ожидается минимальное в кристаллах фтористого бария, поэтому в кристаллах фтористого бария при температуре кипения жидкого азота возможно полного расщепления на три полосы может не наблюдаться. В этом случае необходимо использование более низких температур, при которых можно получить дополнительную информацию.

• **Развитие квантово-химических методов.**

Нами получен новый математический результат, который может быть кратко сформулирован следующим образом. Если $w(\mathbf{r}) > 0$ – произвольная весовая функция, а g_λ – ограниченные во всем пространстве решения уравнения, то

$$\Delta g_\lambda(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\lambda} w(\mathbf{r}) g_\lambda(\mathbf{r}),$$

причем собственные значения λ образуют дискретный спектр, а функции g_λ нормированы следующим образом:

$$\langle g_\lambda | g_{\lambda'} \rangle_w = \int w(\mathbf{r}) g_\lambda^*(\mathbf{r}) g_{\lambda'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{\lambda\lambda'},$$

то справедливо разложение

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_\lambda \lambda g_\lambda^*(\mathbf{r}) g_\lambda(\mathbf{r}'),$$

которое мы назвали λ -разложением, а функции g_λ - базисом λ -разложения.

Нами было построено несколько нетривиальных частных случаев данного разложения. Например, для весовой функции $w(r) = [r(r+1)^2]^{-1}$ λ -разложение имеет вид

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{l,n=0}^{\infty} \frac{4n!(2l+n+1)!(2l+1)}{[\Gamma(l+n+\frac{3}{2})]^2} \frac{l+n+1}{4(l+n+1)^2-1} \times$$

$$\frac{r^l}{(r^2+1)^{l+\frac{1}{2}}} P_n^{(l+\frac{1}{2})} \left(\frac{r^2-1}{r^2+1} \right) \frac{r'^l}{(r'^2+1)^{l+\frac{1}{2}}} P_n^{(l+\frac{1}{2})} \left(\frac{r'^2-1}{r'^2+1} \right) P_l(\cos \theta)$$

Здесь $P_n^{(\alpha)}(x) = \frac{(-1)^n}{2^n n!} (1-x^2)^{-\alpha} \frac{d^n}{dx^n} [(1-x^2)^{\alpha+n}]$ – полиномы Якоби, $\Gamma(x)$ – гамма-функция Эйлера, $P_l(\cos \theta)$ – полиномы Лежандра, а θ – угол между векторами \mathbf{r} и \mathbf{r}' . Эти математические результаты являются новыми и получены впервые.

Применение λ -разложения к вычислению двухэлектронных кулоновских и обменных молекулярных интегралов в методе Хартри-Фока немедленно ведет к алгоритму, схожему с методами RI (resolution of identity) и CD (Cholesky decomposition). Детальное описание и сравнение данных методов можно найти в работе *F. Weigend, M. Kattannek, R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. 130, 164106 (2009)*.

Существенное отличие предлагаемого нами алгоритма в том, что он позволяет полностью избежать вычисления двухэлектронных интегралов. В случае, если в расчете будут использоваться локализованные базисные функции, локализованные молекулярные орбитали, а также локализованный базис λ -разложения, данный алгоритм будет линейно масштабируемым и потенциально очень эффективным. Разумеется, необходимо провести тестовые расчеты, чтобы доказать это предположение.

Пока что результаты численного тестирования расчета двухэлектронных интегралов с помощью данного разложения показывают, что в достаточно большом диапазоне параметров базисных функций (орбитальная экспонента от 10^{-1} до 10^2 , расположение базисной функции в области быстрой сходимости разложения) точность 10^{-12} достигается при суммировании относительно небольшого числа членов ряда разложения.

Блок 2. Бериллиевые индиалиты (отв. исполнитель: к.г.-м.н. М.А.Михайлов)

- Ставилась задача разработать золь-гельную методику подготовки исходных композиций к синтезу конгруэнтно плавящихся бериллиевых индиалитов.

Бериллиевый индиалит (БИ) состава $Mg_{1,81}Be_{1,09}Al_{2,27}Si_{5,84}O_{18}$ (КП1), отнесённый на предварительном этапе исследований к конгруэнтно плавящимся (КП) твёрдым растворам, синтезирован твердофазно (ТФС) с использованием двух методов подготовки исходной смеси. **Первый** способ заключался в совместном осаждении компонентов из смеси водных растворов нитратов видообразующих элементов (Be, Mg, Al) растворами аммиака различной концентрации (**СО-метод**). **Второй** – золь-гель методика спиртового гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в среде растворов нитратов бериллия, магния и алюминия (**ЗГ-метод**).

При использовании **СО-метода** были получены мелкодисперсные опалесцирующие осадки, для которых устанавливались концентрационно-временные точки максимума плотности и максимального осаждения. Однако, уже при высушивании этих осадков ($T < 100$ °C) в них наблюдалась кристаллизация NH_4NO_3 ; в промывной жидкости обнаруживались Be, Mg, Al, а в

конденсате – Mg и Al. При ТФС высушенного осадка (*ксерогеля*) в интервале 825-1330 °С в образцах наблюдалось большое количество кристаллических фаз с преобладанием веществ, рентгенографически отнесенных к структурно различным формам SiO₂, а также проявились фазы иной конституции: со структурой петалита (ФСП), БИ и, возможно, как примесь, берилл. Поскольку максимальное количество БИ в конечном продукте СО-метода не превысило 30% даже после 21 часа изотермической выдержки при 1330 °С, СО-способ был признан неэффективным, а значит, нецелесообразным для цели проекта.

При использовании *ЗГ-метода* изначально (при тепловой обработке смеси прекурсоров при 60-70 °С) был получен плотный прозрачный гель (*аквагель*). ДТА последнего показал, что удаление из него всех летучих соединений (СО, СО₂, NO, H₂O) заканчивается при T < 700 °С, эндотермический эффект (с резкой неравноплечностью пика) проявился при 1348 °С. Температурная развёртка стадий ТФС *ксерогеля* (аквагеля, высушенного постепенно в интервале 95-500°С в течение 20 часов) показала резкое отличие этапов синтеза КП1^{ТФС}_{ЗГ} (Рис. 61а) – по составу участников (промежуточных фаз) и по интервалам их доминирования - от наблюдавшегося при ТФС БИ_{СТ} (стехиометрического БИ, Mg₂BeAl₂Si₆O₁₈, Рис. 61б [Михайлов и др., 2007]). Так, при постепенном увеличении температуры (в ходе ТФС) ксерогель состава КП1 трансформировался поэтапно. В низкотемпературной области (< 825°С) происходило преобразование рентгеноаморфной фазы: два размытых «горба» (с максимумами 2Θ ~25 и ~41°, Си-излучение) на дифрактограмме ксерогеля трансформировались (после часовой выдержки при 825 °С) в один (с максимумом 2Θ~24°). В процессе дальнейшего увеличения температуры началась бурная кристаллизация, и весь интервал выделения кристаллических фаз чётко подразделялся на три этапа (Рис. 61а): на *первом* (промежуточном, 825-970 °С) главенствовала фаза со структурой β-кварца (ФСКВ, d_n=3,42, 1,85, 4,45); на *втором* (промежуточном, 970-1150 °С) преобладала ФСП (d_n=3,69, 3,62, 3,51), а на *третьем* (конечном, 1150-1330 °С) основной фазой являлась БИ (d_n=2,97, 3,33, 3,09, 8,30, 4,04).

Подчеркнём, что при ТФС из нестехиометричного КП1 бериллиевый индиалит

обнаружен уже при 900 °С (т.е. на 275 градусов ниже, чем в случае ТФС БИ_{СТ}, рис. 4б), а конечный продукт (КП1^{ТФС}_{ЗГ}) является монофазным (практически нацело состоящим из БИ). Кристаллооптически выделения ФСКВ и ФСП несколько отличаются от наблюдавшихся в продуктах кристаллизации расплава БИ [Михайлов и др., 2007]. Отметим, что на промежуточных этапах ТФС выделяется лишь небольшое количество примесных фаз (~5%), среди которых идентифицирован лишь клиноэнстатит ($d_n=2,86, 2,53$). Таким образом, *ЗГ-метод* (в описанном варианте) является эффективным способом получения монофазного продукта, представленного только БИ состава КП1.

По данным ДТА максимум температуры плавления КП1^{ТФС}_{ЗГ} приходится на

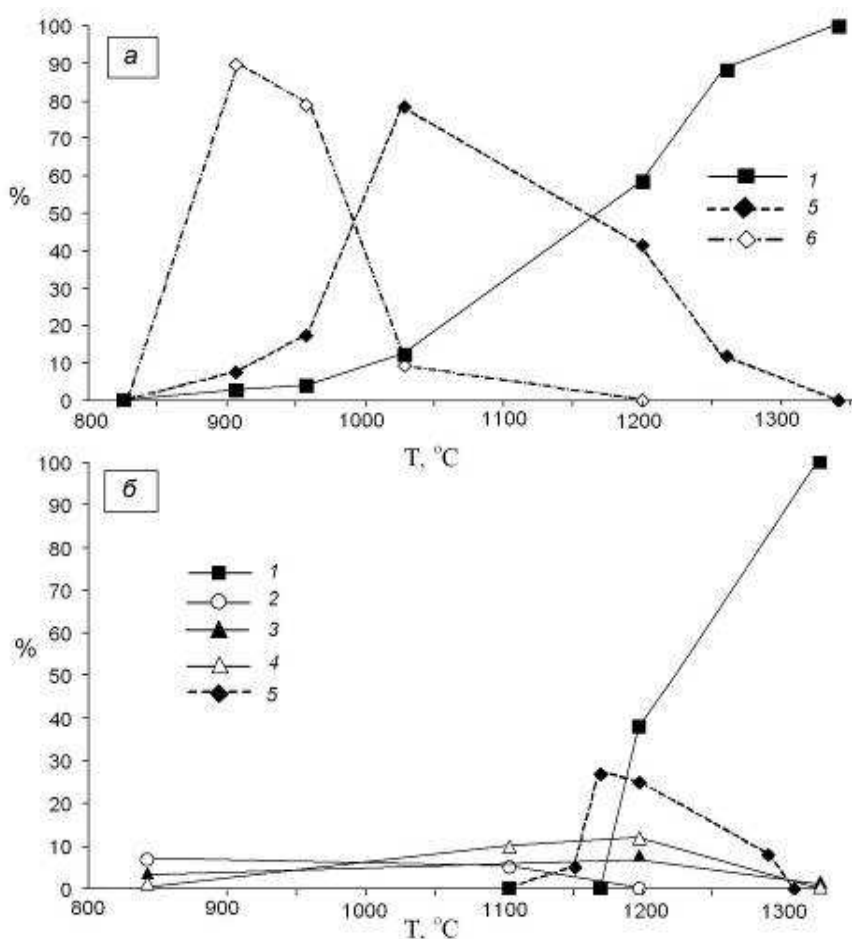


Рис. 61. Соотношение количеств кристаллических фаз при нагреве смесей (а) – нестехиометричного КП1 ($Mg_{1,81}Be_{1,09}Al_{2,27}Si_{5,84}O_{18}$); (б) – стехиометричного БИ_{СТ} ($Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$) Обозначение фаз : 1 – БИ, 2 – форстерит, 3- энстатит, 4 – хризоберилл, 5 – ФСП, 6 - ФСКВ

1364 °С. Это отличается от температуры плавления КП1^{ТФС}_{ОМ} (1371 °С), ранее полученной для состава КП1, синтезированного по *обычной методике* (путём ТФС смеси сухих оксидов Be, Mg, Al, Si, обогащённой хромом, 0.5 мас.% Cr₂O₃). Факт различия температур плавления КП1^{ТФС}_{ЗГ} и КП1^{ТФС}_{ОМ} диктует

необходимость определения состава $\text{КП1}^{\text{ТФС}}_{\text{ЗГ}}$ при дальнейших исследованиях. Отметим также, что на ДТА-кривой плавления $\text{КП1}^{\text{ТФС}}_{\text{ЗГ}}$ кроме пика, отвечающего плавлению БИ и составляющего 32,15 дж/г, наблюдался небольшой эндопик (1,78 дж/г) при 1277 °С. Последний, в соответствии с более ранней интерпретацией подобного явления при плавлении $\text{БИ}_{\text{СТ}}^{\text{ТФС}}$ [Михайлов и др., 2009], отнесен к плавлению промежуточной фазы (ФСП).

Таким образом, температурная развёртка стадий синтеза $\text{КП1}^{\text{ТФС}}_{\text{ЗГ}}$ показала, что формирование *основного объема* конечного продукта происходит путем преобразования: ФСКВ (вещества структурного типа β -кварца) \rightarrow ФСП (структурного типа петалита) \rightarrow БИ (структурного типа берилла), и лишь небольшая часть – за счет непосредственного преобразования ФСКВ \rightarrow БИ. Предположительно, валовые составы этих трех веществ (ФСКВ, ФСП и БИ) близки между собой и к композиции КП1 (т.е. являются четырехкомпонентными и состоят из полиэдров MgO_n , AlO_4 , BeO_4 , SiO_4). В таком случае, фазовое преобразование ФСКВ \rightarrow ФСП \rightarrow БИ на локальном уровне может быть представлено в виде схемы $\text{MgO}_4^{\text{ФСКВ}} + \text{AlO}_4^{\text{ФСКВ}} \rightarrow \text{MgO}_4^{\text{ФСП}} + \text{AlO}_4^{\text{ФСП}} \rightarrow \text{MgO}_6^{\text{БИ}} + \text{AlO}_4^{\text{БИ}}$, а трансформация ФСКВ \rightarrow БИ – как $\text{MgO}_4^{\text{ФСКВ}} + \text{AlO}_4^{\text{ФСКВ}} \rightarrow \text{MgO}_6^{\text{БИ}} + \text{AlO}_4^{\text{БИ}}$. Иными словами, в рамках реализованного варианта ЗГ-метода структурный тип петалита проявил значительно бóльшую склонность к преобразованию в БИ, нежели структурный тип β -кварца. Причем, судя по наличию эндопика в области 1277 °С, трансформация $\text{MgO}_4^{\text{ФСП}} + \text{AlO}_4^{\text{ФСП}} \rightarrow \text{MgO}_6^{\text{БИ}} + \text{AlO}_4^{\text{БИ}}$ происходит в жидкой фазе.

Блок 3. Кремний для солнечной энергетики (отв. исполнитель д.ф-м.н. А.И.Непомнящих)

- Ставилась задача изучить кинетику карботермического восстановления кремния, и экспериментально изучить процессы рафинирования кремния в расплаве.

На базе установки Редмет 10 был собран тепловой узел, позволяющий работать при температуре до 2000 °С в инертной атмосфере или вакууме. В качестве нагревателя, используемого в построении теплового узла, был выбран графитовый

нагреватель типа «Ромашка», который позволил получить нужный градиент температур. Температура измерялась косвенным методом вольфрам-рениевой термопарой. Шихта засыпалась в тигли из стеклоуглеродного материала. В процессе исследования кинетики протекания реакции восстановления кремния в первую очередь анализировалось поведение исследуемого кварцита в интервале температур от 800 до 2000 °С. Было установлено, что кварцит месторождения Бурал-Сарьдаг в данном интервале температур имеет три конденсированных фазовых состояний: кварц, кристобалит, расплав. Основной фазой в кварците месторождения Бурал-Сарьдаг является кварц, который в интервале температур до 1300 °С сохраняет свой цвет и форму. При выдержке в течение 30 минут при температуре 1400 °С кварц переходит в кристобалит. Кристобалит сохраняет свою форму вплоть до 1500 °С. При более высокой температуре крупка кристобалита начинает спекаться, переходя в расплав при 1650 °С. При увеличении скорости нагрева в интервале температуры от 1300 °С до температуры плавления кварца образуется расплав переменной вязкости без перехода в фазу кристобалита. Дальнейший нагрев приводит к образованию расплава.

При взаимодействии кварцита с углеродом, при стехиометрическом составе шихты или избытке углерода образования расплава не происходило. Фазовый переход из кварца в кристобалит протекал независимо от стехиометрического состава шихты, в тех же температурных интервалах, что и без использования углерода. Образование расплава кварцита протекало только при недостатке углерода и его полном переходе в карбид кремния.

Карбид кремния начинал образовываться при температуре свыше 1450 °С. На Рис 62. представлена рентгенограмма образца, полученного при температуре 1500 °С без выдержки на температурной полке. Основной минерал в пробе – карбид кремния $d = 2,51(\text{Å})$, в примеси кварц $d = 3,34$. Так же имеются несколько слабых отражений, которые, скорее всего, принадлежат кристобалиту. При температуре 1600 °С исследуемый образец в течение 10 минут полностью переходил в карбид кремния, т.е. скорость образования карбида кремния в

несколько раз выше скорости фазовых переходов кварцита месторождения Бурал-Сарьдаг.

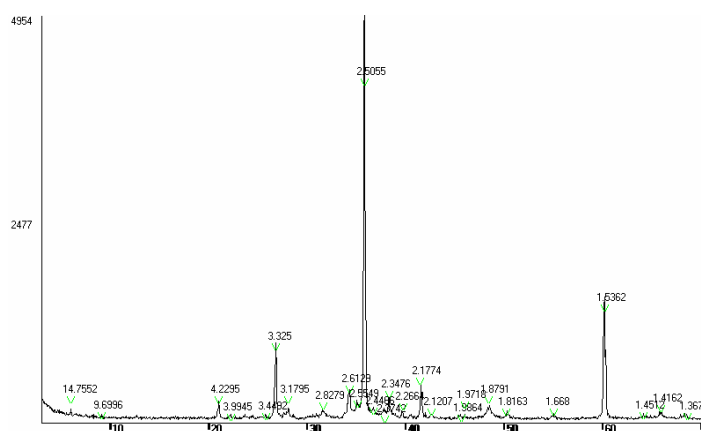


Рис 62. Рентгенограмма пробы полученной при температуре 1500 °С

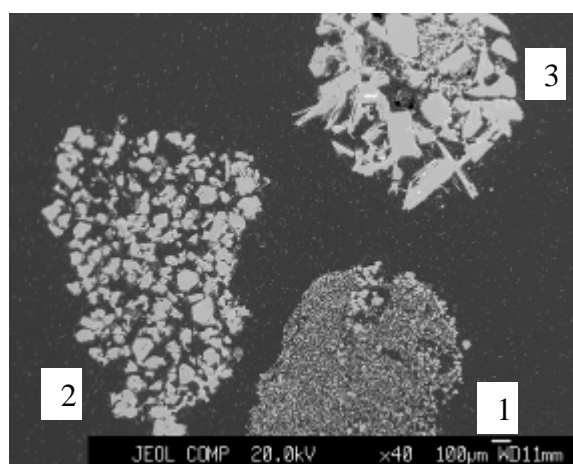


Рис.63. Фотография образцов карбида кремния, полученного при разных температурных режимах, во вторичных электронах

В связи с этим обстоятельством нами были проведены исследования по анализу роли температурных режимов на процесс восстановления кремния. Было установлено, что при выдержке в течение 30 минут на определенных температурных полках, получается не только разный состав продуктов реакции на выходе (Табл. 7), но и разная текстура карбида кремния (Рис.63).

На Рис.63. представлена фотография сделанная на микронзонде JXA 8200, во вторичных электронах трех образцов полученных при разных режимах нагрева, при увеличении температуры до 1500° С. В качестве основных технических характеристик были взяты температурные полки и скорость нагрева. В 1 категории без выдержки на температурных полках образуется наиболее мелкозернистая текстура карборунда со средней плотностью (1 на Рис.63), затем в температурном интервале от 600 до 1200 °С с выдержкой на температурной полке 800 °С образуются средние зерна карборунда, характеризующиеся наличием больших пустот между зернами и, как следствие, низкой плотностью (2 на Рис. 63). Самые большие зерна карборунда образовывались в температурном интервале от 1200 до 1400 °С с выдержкой на температурной полке 1300 °С (3 на Рис. 63). Интересным является то, что в промежутках между

крупными зернами располагаются мелкодисперсные зерна. Посмотрим на схему образования кремния при условиях плавного нагрева без отработки температурных полок гранулированного углеродистого материала. При достижении температуры 1900 °С образуется гранула карбида кремния, состоящая из мелких зерен карбида кремния с высокой плотностью, но при этом без образования кремния. Очень важным является обратить внимание на высокую пористость материала (Рис. 64). При этом материал сохраняет свою форму и равномерность текстуры.

Таблица 7 Интенсивностей основных линий трех образцов и условия их получения

№ образца	Интенсивности линий			Примечание
	SiC d=2,51 (Å),	SiO ₂	Si d=3,13 (Å),	
1	4900	930	-	Плавное повышение температуры до 2000°С без температурных полок
2	2700	400	1450	Плавное повышение температуры до 2000°С с температурной полкой на 1300 °С
3	2300	1000	680	Плавное повышение температуры до 2000°С с температурной полкой на 800 °С

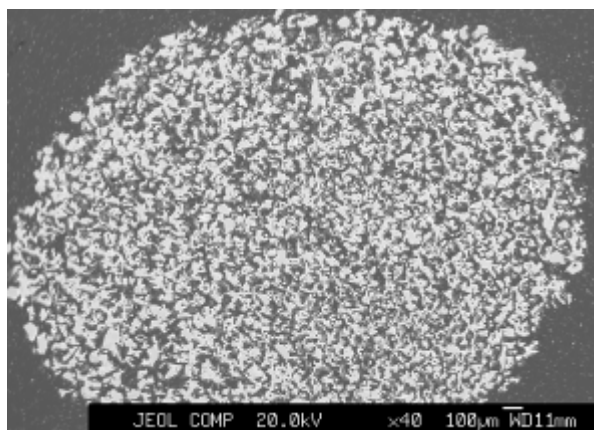


Рис.64. Фотография образца карбида кремния, полученного при температурной полке 800°С

В сравнении с вышеприведенным случаем, образование кремния в гранулах при режимах температурных полок от 600 до 1200 °С имеет отличительную черту. В образцах, полученных при выдержке на температурной полке 800 °С наблюдалась мелкодисперсная фракция карборунда, соответствующая ранее проведенным экспериментам, единственное отличие – на краях полученных гранул наблюдается образование крупных блоков карборунда (Рис. 65). На

фотографии видно, что края гранул при данном режиме нагрева получаются более пористые, а основная масса представляется более плотной, мелкодисперсной текстурой карборунда. При использовании тех же режимов

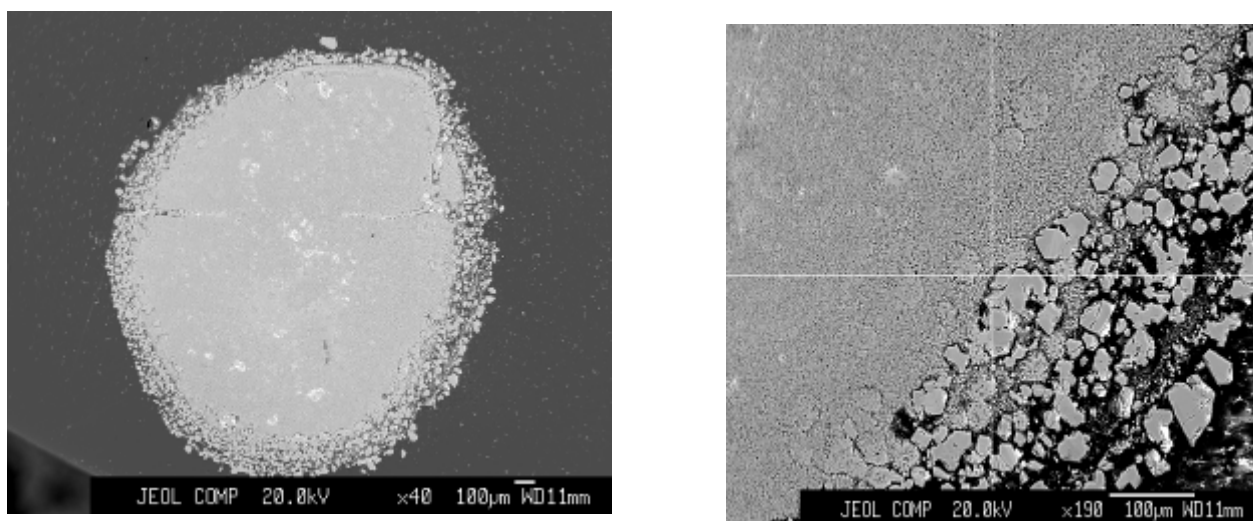


Рис. 65. Фотография образца карбида кремния, полученного при температурной полке 800°C. проведена плавка с получением кремния. Общая текстура полученных образцов не имела значимых отклонений от предыдущего эксперимента, образование кремния протекало в малых количествах, что соответствовало данным РФА и имело, как правило, хаотический порядок разброса по объему образцов, на некоторых образцах, имевших трещины, образование кремния протекало вдоль трещин. Особый интерес вызывают образцы, отобранные из верхних слоев шихты, где восстановление протекало скорее всего, за счет газовой компоненты (Рис. 66). На этой фотографии различаются три фазы: черной области, находящейся внутри гранулы, соответствует пироуглерод, серая область соответствует карбиду кремния и светлая область соответствует кремнию. Исходя из полученных данных, можно предположить, что карбид кремния образуется, начиная с поверхности гранулы в глубь образца. Объяснение образования кремния в настоящий момент при данных режимах плавки является затруднительным, но скорее всего процесс образования кремния протекает в областях, содержащих крупные блоки с мелкой фракцией между ними.

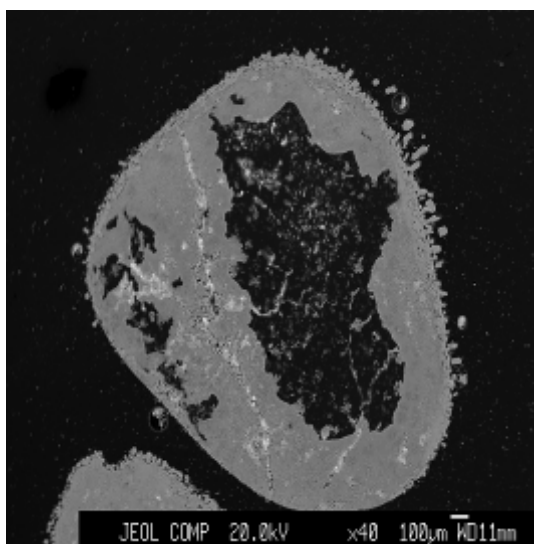


Рис. 66. Фотография образца карбида кремния, полученного при температурной полке 800°C в верхних слоях шихты

Уже на этапе визуального осмотра образцов были заметны существенные отличия. Только при этом режиме нагрева был получен расплав кремния. Результаты РФА указывают на более интенсивное взаимодействие диоксида кремния с продуктами плавки именно при этом режиме нагрева. Образцы гранулированного пироуглерода, при выдержке на температурной полке 1300 °С, образовывали более плотную и крупноблочную текстуру с мелкодисперсной фракцией между блоками карбида кремния. Карбид кремния, также, как и в первом случае, образовывался, начиная от поверхности гранулы к ее центру (Рис. 67). Образование кремния, зачастую приобретает направленную схему образования – от края гранулы к ее середине, как правило, протекающая в мелкодисперсной компоненте, находящейся между крупными блоками.

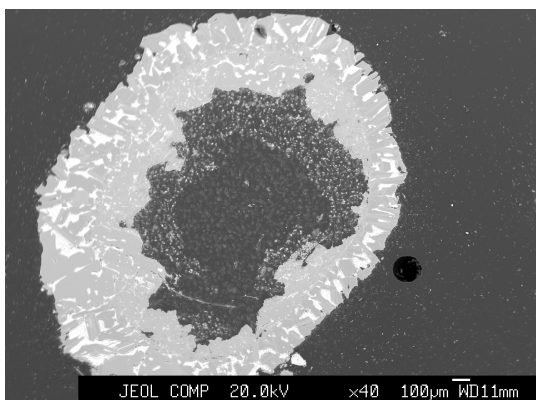


Рис. 67. Фотография образца полученного при температурной полке 1300°C в верхних слоях шихты

Для сопоставления данных, полученных на резистивном нагревателе с электродуговым способом восстановления кремния, который наиболее обширно применяется в промышленности, были проведены анализы конденсированных

фаз, полученных на лабораторной электродуговой печи, путем заморозки продуктов реакции. Проведена модернизация электродуговой установки для карботермического получения кремния (Рис. 68). В тиристорно-диодном

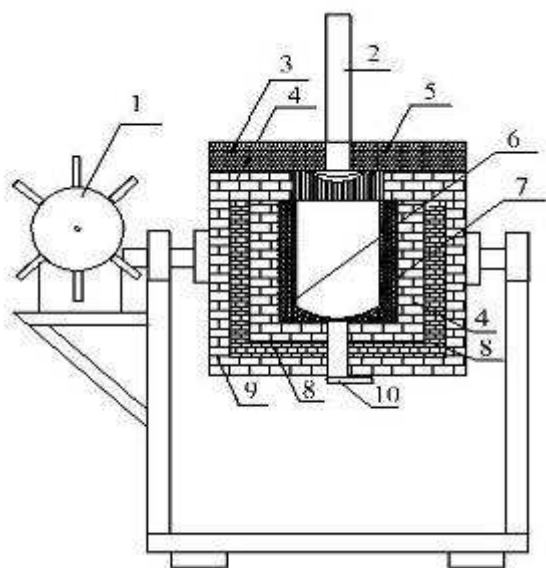


Рис. 68. Электродуговая печь для получения кремния: 1- поворотный механизм, 2- электрод верхний, 3- крышки загрузочного люка, 4-кирпич мулитовый, 5-изложница, 6-тигель графитовый, 7- набивка, 8- кирпич шамотный, 9- кирпич высокотемпературный, 10- электрод нижний

преобразователе произведена замена силовых выпрямительных диодов Д143-1000 на Д253-2000. Для расширения пределов измерения выпрямленного тока произведена замена шунта 75 ШСМ-1000А на 75ШСММЗ - 2000А и измерительного прибора. Увеличено сечение силовых соединительных кабелей. Для охлаждения силового трансформатора и 3-х реакторов применена система принудительной приточно-вытяжной вентиляции. Результаты модернизации силовой установки позволили увеличить на полученном комплекте оборудования величину выпрямленного тока с 500 до 1300 А (при выходном напряжении на дуге, равном 50 В) и обеспечить поддержание заданных температурных режимов работы дуговой печи.

В модернизированной печи проведена опытная плавка и выплавлено порядка 5 кг кремния. Причем температура расплава кремния была достаточно высокая, что позволило нам вылить кремний через носик в изложницу.

Из области нижнего слоя слитка был отобран ряд образцов, сохранивших внешнюю текстуру древесного углерода (Рис. 69). На Рис. 70 и 71 представлены продольный и поперечный распил образца № 1а. Серые области относятся к



Рис. 69. Внешний вид образца № 1а

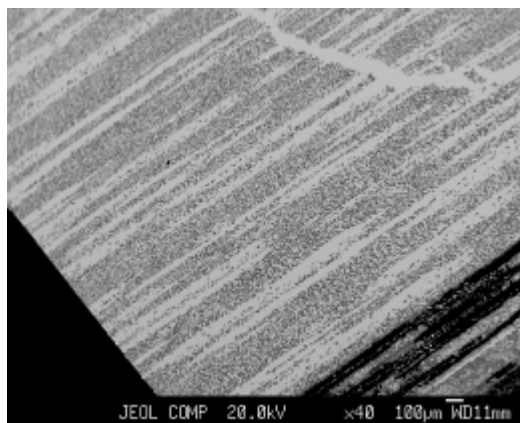
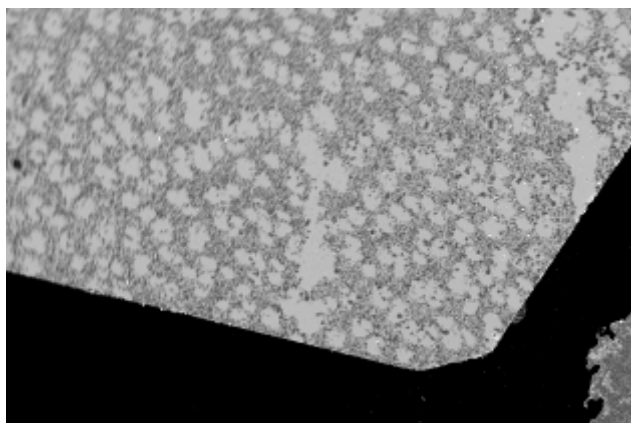


Рис. 70. Поперечный распил образца № 1а.

Рис. 71. Продольный распил образца № 1а.

карбиду кремния, светлые области – кремний. Кремний по объему образца распределен равномерно. Образование кремния с такой текстурой, связано с первоначальным образованием крупнокристаллических блоков в форме некой ячейки, а мелкодисперсных кристаллитов карбида кремния внутри этих ячеек. Полученные результаты объясняют механизм образования кремния из карбида кремния. На поверхности углерода, скорее всего под действие газовой составляющей, содержащей диоксид кремния, начинает образовываться карбид кремния. В зависимости от технологических параметров его образование может происходить в крупноблочную текстуру с областями между крупноблочной текстурой занятыми мелкозернистой фракцией, и в мелкую текстуру. Области мелкой текстуры имеют низкую реакционную способность, как и области, содержащие только крупные блоки. Основной процесс восстановления протекает в зонах со смешанной текстурой. Однако, в первую очередь восстанавливается мелкая фракция областей со смешанной текстурой.

- **Теоретическое исследование межзеренных границ в кристаллическом кремнии.**

Значительное влияние на электронные свойства мультикремния оказывают межзеренные границы. Существующие модели, как например теория рекомбинации на глубоких центрах Шокли-Рида, базируются на макроскопическом описании электронов и дырок в виде экспериментально определяемых концентраций данных носителей заряда. При этом наличие того, или иного типа границ, структур этих границ учитывается подгоночными параметрами, что ограничивает применимость построенных таким образом моделей. Из таких моделей не следует никакой оценки влияния на рекомбинацию конкретного типа границы или даже определенной геометрии границы.

На сегодняшний день считается, что на рекомбинацию носителей заряда в поликремнии оказывает влияние состояние в запрещенной зоне материала. В результате появляются мелкие уровни и глубокие центры, на которых происходит захват и рекомбинация не основных носителей заряда. Считается, что состояния в запрещенной зоне образуются из-за оборванных связей, примесей, искажения связей. Чтобы оценить вклад каждого из вышеперечисленных состояний, требуется знание геометрии границы. Однако, несмотря на широкие исследования в данном направлении, не все возможные границы изучены. Наиболее исследованными являются наклонные симметричные границы из-за своей простой геометрии. Наклонные асимметричные, скрученные границы имеют на порядок более сложную структуру и потому менее изучены.

Нами начаты теоретические работы по изучению электронно-колебательных состояний на границе зерен. В результате планируется получить количественную оценку рекомбинации носителей заряда на граничных состояниях межзеренных границ.

Были сформулированы следующие задачи:

1. Поиск равновесной конфигурации разных типов границ в кремнии.

2. Расчет колебательного спектра границ.
3. Расчет электронной структуры получившихся границ.

Первая задача решается в два этапа. Во-первых выбирается тип границы для исследования (наклонная симметричная или асимметричная, скрученная). Для исследования были выбраны следующие типы границ: наклонная симметричная и наклонная асимметричная. Первый тип был выбран для того, чтобы при расчете электронной структуры была возможность сравнить модели с большим набором экспериментальных данных. Далее из геометрических соображений строится начальная структура границы. Два кристаллита ориентируются относительно друг друга так, чтобы получить выбранный тип границы. Полученную модель нужно оптимизировать так, чтобы энергия границы была минимальна.

Для начала для поиска структур границ был выбран метод симуляция отжига, основанный на молекулярной динамике. Для этого была скомпилирована программа GULP (<https://projects.ivec.org/gulp/>). Особенности этой программы – наличие метода молекулярной динамики и потенциала Терсоффа, наиболее часто используемого для расчетов свойств кремния. Рассчитывалось поведение системы в течение 20 нс, температура изменялась от 1300 К до 600 К. Хочется заметить, что для физического мира скорость падения температуры $3 \cdot 10^{10} \text{ К/с}$ характеризует скорее закалку, нежели отжиг. Для нашей системы получилось то же самое. Произошла закалка, и атомы вдоль границ сформировали аморфную структуру. Для полноценного отжига в разумные сроки возможностей используемого суперкомпьютера оказалось недостаточно.

Тогда был выбран следующий метод – генетический алгоритм. Для его реализации была написана программа, косвенно использующая GULP для расчета энергии системы. На данный момент построены структуры 6 границ, представленные на Рис. 72.

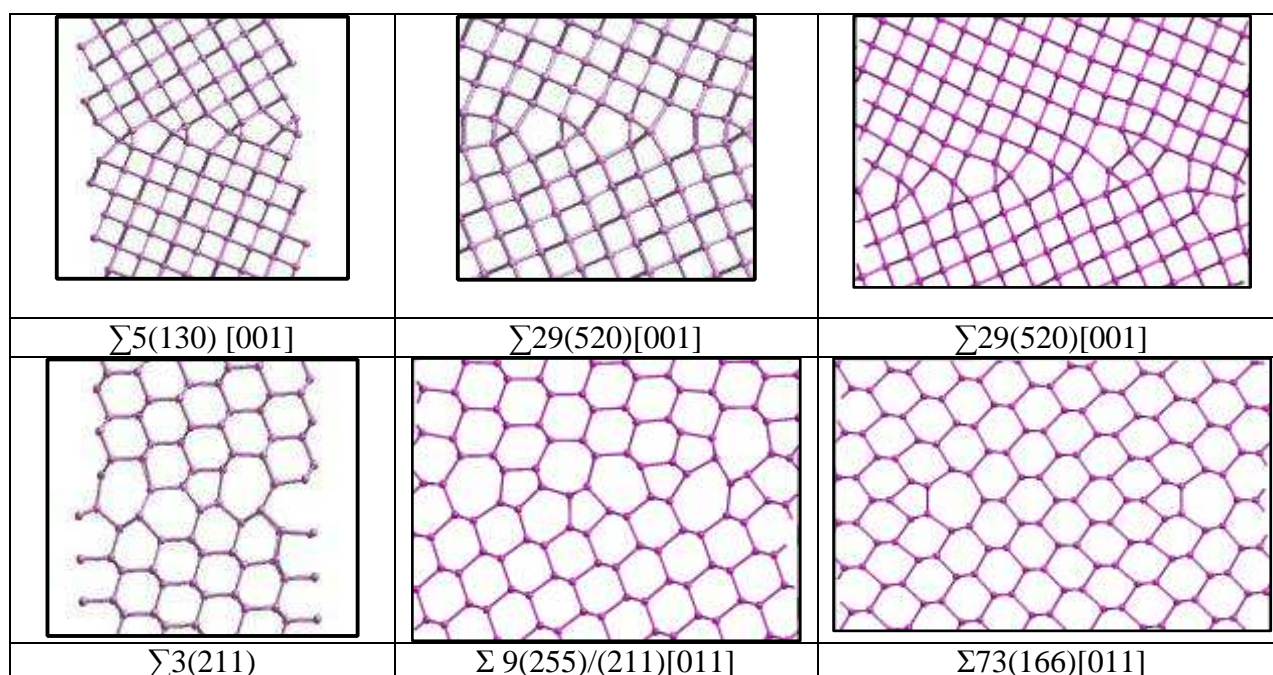


Рис. 72. Пространственная структура рассчитанных межзеренных границ

Эти границы не имеют разорванных связей, поэтому предположительно сами границы не могут создавать глубокие уровни в запрещенной зоне, ответственные за рекомбинацию носителей заряда.

Кроме того, были рассчитаны колебательные моды этих границ. Найдено, что границам соответствуют высокочастотные локальные колебания с частотой выше 536 см^{-1} (Рис. 73).

Для второй задачи метод решения известен. Нужна программа, способная из первых принципов рассчитать электронную структуру. Кроме этого, она должна считать большие системы, порядка 2000 атомов. Под эти критерии подошла программа SIESTA (<http://www.icmab.es/siesta>). Возникающие трудности при работе с ней имеют технический характер и устранимы, что, конечно, требует определенного времени. На сегодняшний день основные усилия направлены на преодоление этих трудностей.

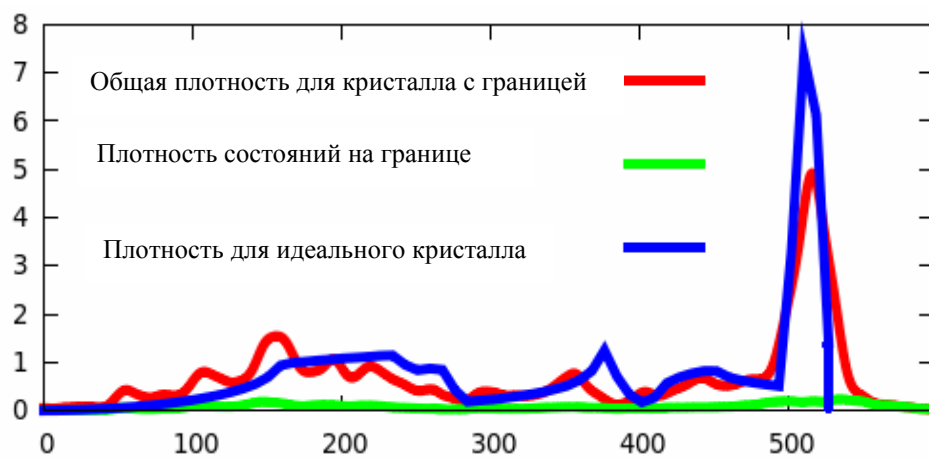


Рис. 73. Плотность фононных состояний для границы $\Sigma 73(166)[011]$.