

**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
ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ДЕТЕКТОРОВ, СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОПТИКИ:
СИНТЕЗ, РОСТ И СВОЙСТВА**

(Per. № 01201055603)

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

Блок 1. Сцинтилляторы (отв. исполнители: д.ф.-м.н. Е.А. Раджабов, д.ф.-м.н. А.В. Егранов)

• **Оптические и сцинтилляционные характеристики кристаллов редкоземельных галоидов. Провести расчеты Re^{3+} дефектов во фторидных материалах.**

Излучение с 5d на 4f уровни редкоземельных ионов в ионных кристаллах интенсивно исследовалось в последние десятилетия. Для большинства ионов свечение наблюдалось в области вакуумного ультрафиолета (длины волн менее

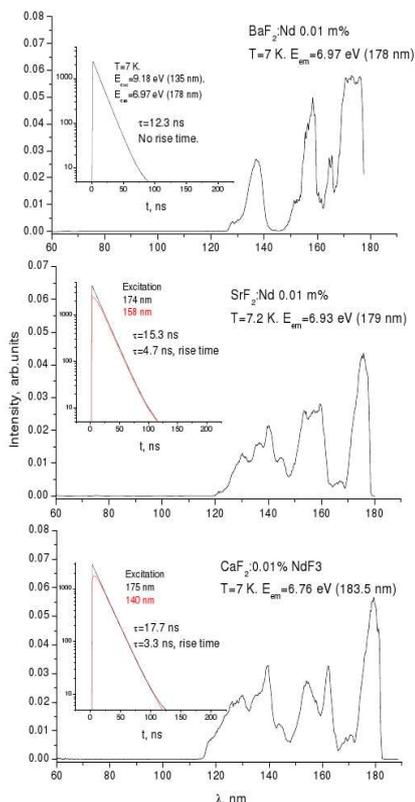


Рис. 68 Спектры возбуждения кристаллов щелочноземельных фторидов с примесью NdF₃. На врезках показаны кривые затухания свечения ионов неодима.

200 нм) и может быть применено для разработки лазеров, сцинтилляторов и люминофоров с квантовым выходом больше единицы.

Нами исследованы спектры излучения в области вакуумного ультрафиолета кристаллов щелочно-земельных фторидов (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) с примесью ионов редких земель (Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Tm). Кристаллы CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 с добавлением необходимого количества MeF_3 выращены методом Стокбаргера в графитовых тиглях в вакууме. Для каждого случая выращены кристаллы с концентрацией примесей редкоземельных фторидов от 0.01 до 10 молярных %.

В кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 с примесями редкоземельных ионов обнаружены полосы свечения в области вакуумного ультрафиолета от 120 до 200 нм. Основные полосы свечения хорошо описываются переходами с нижайшего возбужденного 5d состояния на различные уровни 4f оболочки ионов редких земель [Раджабов, Просекина, 2011].

Время затухания ионов Nd^{3+} находится в интервале 12-18 нс (Рис. 68). Обнаружено нарастание свечения Nd^{3+} в кристаллах SrF_2 и CaF_2 при возбуждении в полосах 120-160 нм, что, очевидно, связано с переносом электрона с высоких состояний на нижнее возбужденное состояние. Обнаружено что свечение ионов Nd^{3+} и Tm^{3+} не возбуждается в области межзонных переходов (Рис. 68).

Впервые обнаружено свечение ионов самария в вакуумной ультрафиолетовой области во всех трех матрицах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . Наблюдались две полосы свечения 170-175 нм и 190-195 нм. Первая полоса приписана переходам $5d-^8H_j$, вторая полоса – переходам $5d-^6F_j$.

Подробно исследовано свечение Ho^{3+} , ранее не изученное в этих матрицах. Поскольку число электронов в ионе Ho^{3+} больше 7, то каждое возбужденное состояние может быть как высокоспиновым, так и низкоспиновым. Полосы разделены на 3500 см^{-1} за счет обменного взаимодействия. Две основные полосы свечения (около 168 и 182 нм) приписаны переходам с 5d на 5I_8 и 5I_7 уровни.

Отсутствие возбуждения 5d-4f свечения ионов неодима и туллия в области межзонных переходов и малая величина световыхода при рентгеновском возбуждении указывают на неэффективность электронно-дырочного механизма

переноса возбуждения в кристаллах щелочно-земельных фторидов.

Проводилось исследование температурных зависимостей рентгенолюминесценции и кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в области 80-300 К. Были измерены температурные зависимости рентгенолюминесценции и кривые ТСЛ области 5d-4f свечения ионов празеодима и свечения экситонов. В ТСЛ наблюдалось несколько пиков в области температур от 100 до 250 К. Эти пики связаны с освобождением дырок из дырочных ловушек – V_k , V_{kA} и V_{kA}' центров (Рис. 69, сплошная линия).

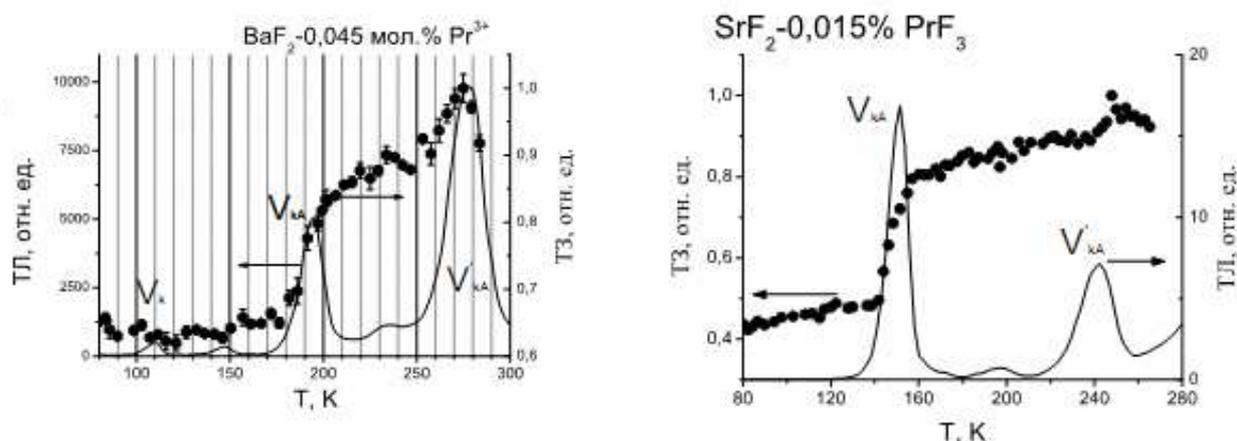


Рис. 69. Термолюминесценция (ТЛ) (сплошная линия) и температурная зависимость нормированной интенсивности рентгенолюминесценции (ТЗ) (черные точки) в кристаллах $BaF_2-0,015$ мол.% Pr^{3+} в полосе 229 нм. $SrF_2-0,015$ мол.% Pr^{3+} в полосе 232 нм.

При охлаждении от комнатной температуры наблюдается резкий спад интенсивности рентгенолюминесценции в области пиков ТСЛ: в BaF_2-Pr^{3+} в области 180-210 К, в SrF_2-Pr^{3+} – в области 125-150 К, в CaF_2-Pr^{3+} в области 220-240 К (Рис. 69). При сравнении интегральной кривой ТСЛ и нормированной на разность температурной зависимости рентгенолюминесценции в области 5d-4f свечения ионов Pr^{3+} наблюдалось хорошее совпадение этих двух кривых. Таким образом, можно сделать вывод о том, что дырочные центры захвата принимают участие в рекомбинационном процессе при рентгеновском возбуждении.

Возможно два механизма последовательного электрон-дырочного захвата. В первом случае сначала происходит захват электрона на ионе празеодима с образованием центров Pr^{2+} , далее дырка из валентной зоны может быть захвачена ионом Pr^{2+} , с образованием возмущенного иона Pr^{3+*} и последующей

рекомбинацией – «быстрый» последовательный электрон-дырочный захват. В другом случае дырка из валентной зоны сначала автолокализуется с образованием V_{KA} и V_{KA}' центров, и лишь потом, вследствие разрушения этих центров, она попадает на ион Pr^{2+} . Такой процесс называется «задержанным» электрон-дырочным захватом. Наличие второго механизма передачи возбуждения привело к появлению медленной компоненты в свечении празеодима длительностью несколько десятков микросекунд при околокомнатных температурах. Время затухания медленной компоненты зависит по экспоненциальному закону от температуры. Энергия активации, вычисленная из этих температурных зависимостей, близка к энергии активации пиков ТСЛ, связанных с V_{KA} центрами в этих кристаллах. Таким образом, обнаруженная медленная компонента свидетельствует в пользу механизма последовательного электрон-дырочного захвата.

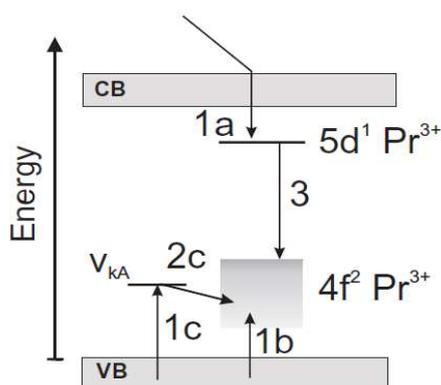


Рис. 70. Схема процессов последовательного электрон-дырочного захвата в кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами Pr^{3+} .

Описанные выше процессы приведены на схеме (Рис. 70). Представлена запрещенная зона кристалла щелочно-земельного фторида, активированного ионами Pr^{3+} . Уровни f и d находятся в запрещенной зоне кристалла. Сначала происходит захват электрона ионом Pr^{3+} (Рис. 70, 1а) с образованием центра Pr^{2+} . Далее ион Pr^{2+} может захватить «горячую» дырку (1b) с последующей излучательной рекомбинацией (3), такой процесс происходит, в частности при низких температурах – «быстрый» последовательный электрон-дырочный захват. При более высоких температурах реализуется другой механизм – когда дырка сначала попадает в дырочный V_{KA} или V_{KA}' центр (1с), а затем освобождается оттуда (2с) с последующей излучательной рекомбинацией на ионе Pr^{2+} (3).

Квантово-химическими методами расчета проведено изучение геометрии и оптических свойств ионов церия и празеодима в окружении с разной симметрией.

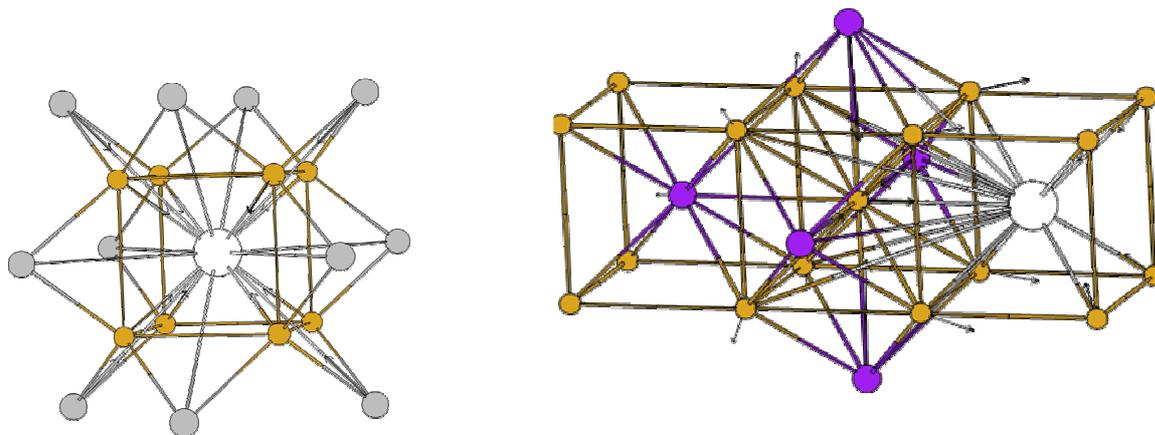


Рис. 71. Кластеры с симметрией O_h (слева) и с симметрией C_{4v} (справа). Стрелками показано направление смещений в результате оптимизации геометрии основного состояния.

Для расчетов спектров поглощения были использованы кластеры как с симметрией O_h , так и с симметрией C_{4v} (Рис. 71). Сначала была оптимизирована геометрия основного состояния. Направления смещения ионов в результате оптимизации показаны на Рис. 71. Для фторида бария междуузельный ион фтора и ион редкоземельного элемента сдвинулись друг от друга на значительное расстояние. Поэтому мы можем говорить о том, что дефекты с симметрией C_{4v} нестабильны в этой матрице. Данный факт подтверждается тем, что в спектре поглощения кристаллов фторида бария, активированных ионами редких земель, наблюдаются только две главных полосы, соответствующих расщеплению кубическим кристаллическим полем.

Расчеты показали, что смещения междуузельного иона фтора и активатора больше для иона церия, чем для иона празеодима, поэтому можно ожидать, что расщепление e_g уровня будет больше также для иона церия.

На Рис. 72 представлены рассчитанные спектры поглощения. Видно, что для иона в тетрагональной симметрии наблюдаются 4 полосы. Эти полосы соответствуют расщеплению e_g и t_{2g} уровней кристаллическим полем низкой симметрии. Расщепление e_g уровня для иона церия значительно больше, чем для иона празеодима. Оба спектра, рассчитанные для кубических и тетрагональных центров лежат в одной области.

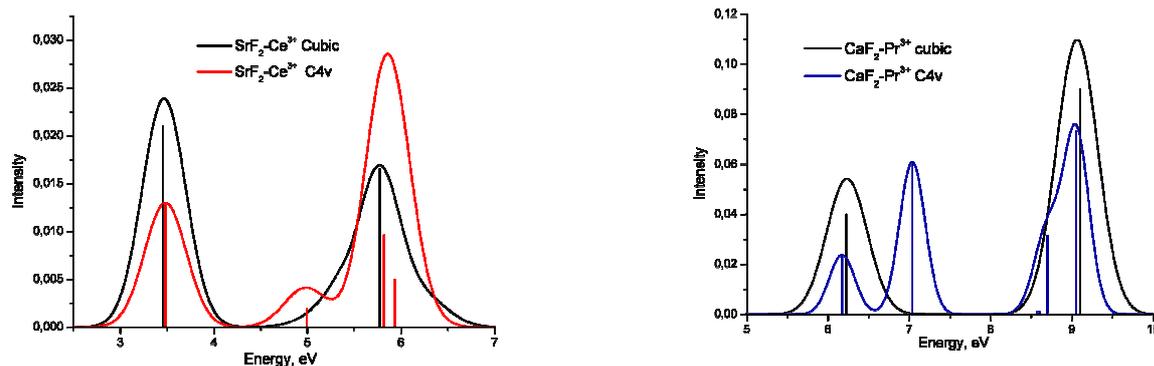


Рис. 72. Рассчитанные спектры поглощения для кристаллов щелочно-земельных фторидов, активированных ионами Ce^{3+} (слева) и Pr^{3+} (справа).

• **Теоретическое исследование автолокализации электронных возбуждений в кристаллах щелочно-земельных фторидов.**

Для установления параметров различных конфигураций экситонов, а также для проверки гипотезы об автолокализации электрона необходимо было сначала провести предварительную работу по изучению влияния метода расчета, размеров квантового кластера и используемого базисного набора на результаты расчета исследуемых систем, иными словами, осуществить калибровку метода. Для этой задачи были выбраны два объекта – V_k -центр и F-центр. Во-первых, их рассчитанные параметры очень чувствительны к деталям метода расчета. Во-вторых, они представляют собой соответственно, характерный дырочный и электронный дефекты. Важно убедиться, что и дырочная, и электронная компонента экситонов или других связанных с ними дефектов корректно описываются в нашем расчете.

В Табл. 11 приведены сверхтонкие параметры V_k -центра в зависимости от деталей расчета. Было рассмотрено два гибридных функционала плотности – B3LYP и PBE0, два кластера разного размера и ряд базисных наборов, такие как 6-31G, Def2, cc-pVDZ и cc-pVTZ. Также мы изучили влияние модели оболочек на полученные результаты.

Был сделан вывод о том, что сочетание B3LYP/6-31G с моделью оболочек является оптимальным. Парадоксальный на первый взгляд факт, что базисы cc-pVDZ и cc-pVTZ, обладающие большим размером и более высоким качеством по

сравнению с 6-31G, дают худшие результаты, находят свое объяснение. Дело в том, что эти базисы оптимизированы для применения с коррелированными методами, но не с методами функционала плотности.

Таблица 11

Параметры СТВ V_k -центра в зависимости от кластера, метода расчета и базисного набора

Кластер	Модель оболочек	Базисный набор	Функционал	$A_{1,G}$	$A_{2,G}$	$B_{1,G}$	$B_{2,G}$
Ca_6F_{12}	нет	6-31G	BHHLYP	666,8	-48,4	62,8	-11,3
		сс-pVDZ		693,2	-60,2	57,9	-10,7
		сс-pVTZ		652,2	-198,7	46,2	-18,8
	да	6-31		715,9	-42,6	63,4	-10,2
		сс-pVDZ		733,6	-54,6	56,7	-9,3
		сс-pVTZ		684,4	-185,8	43,0	-15,7
		6-31G	PBE0	821,1	-37,9	39,5	-3,3
		сс-pVDZ		793,7	-30,9	31,2	-1,9
		сс-pVTZ		649,9	-199,6	52,6	-20,1
$Ca_{14}F_{28}$	да	6-31G	BHHLYP	957,2	41,2	11,7	-1,3
		Def2		927,7	116,3	45,2	3,1
		сс-pVDZ	PBE0	740,5	-22,1	96,2	31,2
		сс-pVTZ		670,5	-186,1	85,9	-36,7
Экспериментальные данные [Song, Williams, 1993 ⁵⁶]				899,9	48,5	15,1	<4

Для F-центра было принято решение избавиться от специального базиса на самом F-центре (на вакансии), чтобы иметь возможность сравнивать энергии конфигураций дефектов, имеющих и не имеющих в своем составе F-центр. Это возможно только при полном тождестве базисных наборов в обоих расчетах. Функцию описания электронной плотности локализованного в вакансии электрона при этом должны взять на себя базисные орбитали соседних катионов. Систематическая проверка показала, что базис 6-31G для иона кальция следует дополнить d-орбиталью с экспонентой 0.07 – это дает наименьшую полную энергию F-центра и одновременно наилучшее согласие его рассчитанных параметров СТВ с экспериментальными.

Для проверки возможности автолокализации электрона в кристалле CaF_2 были промоделированы следующие объекты: электрон проводимости, автолокализованный электрон (который можно рассматривать как F-центр и

⁵⁶ Song A.K.S., Williams R.T., *Self-trapped excitons* // Springer-Verlag, 1993

междоузельный ион фтора в ближайшем соседстве), а также F-центр с междоузельным ионом фтора во втором соседстве. Все три объекта рассчитывались в достаточно большом кластере $\text{Ca}_{22}\text{F}_{44}$. В кластерных расчетах нет возможности корректно рассчитать электрон проводимости – в любом случае речь пойдет об электроне, локализованном в квантовом кластере. Его энергия будет отличаться от уровня дна зоны проводимости на величину, обусловленную двумя противоположными по знаку вкладами – его кинетической энергией и энергией поляризации кластера и решетки. Оценить эти вклады довольно затруднительно. Можно только проверить их зависимость от размера кластера.

Рассчитанные дефекты показаны на Рис. 73. Выигрыш в энергии при автолокализации электрона составляет 0.97 эВ. Эта величина превосходит такой же выигрыш, рассчитанный нами в кластере $\text{Ca}_{16}\text{F}_{33}$ без модели оболочек, который составлял около 0.3 эВ. Причина, по-видимому, как раз в той трудно оценимой ошибке в энергии электрона проводимости, обусловленной главным образом его кинетической энергией. Что более парадоксально – такой стабильный и достоверно существующий дефект, как F-центр с междоузельным ионом фтора во втором соседстве (Рис. 73, слева), имеет на 0.23 эВ более высокую полную энергию, чем автолокализованный электрон.

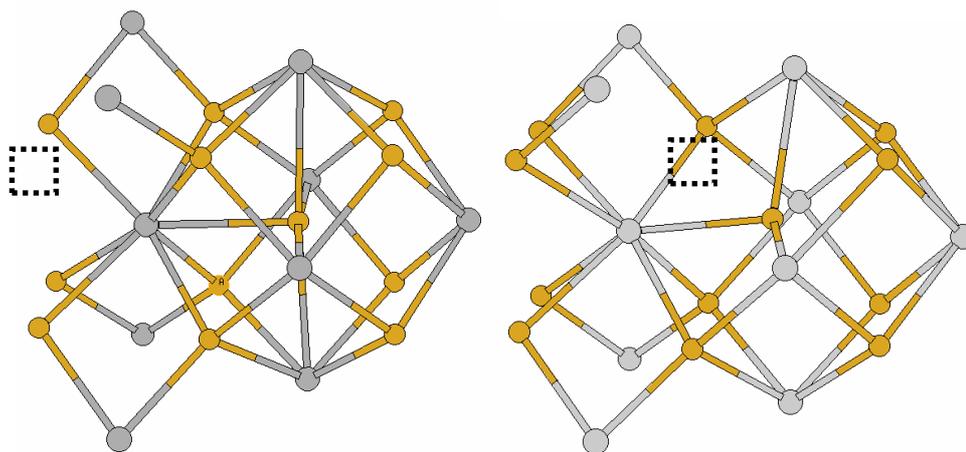


Рис. 73 F-центр с междоузельным ионом фтора (слева), автолокализованный электрон (справа). Пунктирный квадрат показывает положение вакансии

- **Радиационно наведенные одновалентных примесные центры.**

Продолжено изучение центров, связанных с одновалентным состоянием

кадмия (Cd^+) в кристаллах фтористого бария, имеющих симметрию ниже, чем кубическая (O_h). Изучены спектры поглощения и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) этих центров.

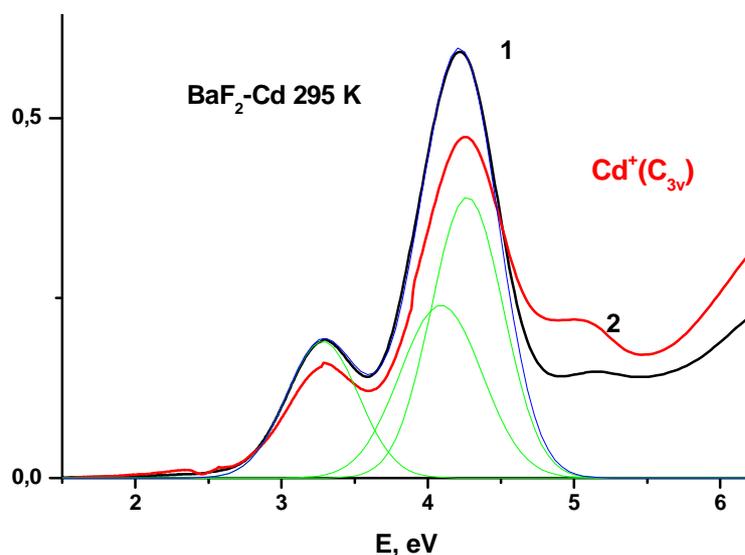


Рис. 74. Спектры поглощения кристаллов $\text{BaF}_2\text{-Cd}$ облученных рентгеновским излучением при 295 К (1) с последующим обесцвечиванием светом 3.7 эВ (2)

В спектрах поглощения (Рис. 74) кристаллов $\text{BaF}_2\text{-Cd}$ (в которых возможно образование центров одновалентного кадмия с низкой симметрией – в большинстве кристаллов образуются только кубические центры), облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре наблюдаются две полосы поглощения с максимумами при 3.28 и 4.27 эВ с примерным соотношением интенсивностей 1:2. По аналогии с результатами, полученными для кристаллов фтористого кальция и фтористого стронция, эти полосы приписаны Cd^+ центрам, имеющим в своем составе анионную вакансию. При этом симметрия центра понижается до C_{3v} ($\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$), что и определяет наличие двух полос поглощения. Полученные центры оптически обесцвечиваются при освещении во вторую полосу поглощения с максимумом при 4.27 эВ, при этом увеличивается более высокоэнергетическое поглощение в районе 5.0 эВ, связанное с образованием кадмиевых центров, имеющих еще более низкую симметрию. При оптическом возбуждении последних наблюдается свечение.

Наличие в составе $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ центров анионной вакансии подтверждается исследованием спектров ЭПР этих кристаллов. В спектрах ЭПР в направлении внешнего магнитного поля $\langle 100 \rangle$ наблюдается девять линий, связанных с

кубической симметрией одновалентного иона кадмия (Рис. 75). Это указывает на то, что ион кадмия находится в центре куба и окружен восемью эквивалентными ядрами фтора. Кроме этого, при 77 К удается разрешить две группы состоящих из восьми линий, что объясняется существованием двух типов центров, связанных с одновалентным состоянием кадмия, у которых в ближайшем окружении отсутствует одно ядро фтора. Из спектров поглощения (по интегральному поглощению всех полос) видно, что концентрация кадмиевых центров в кубическом окружении приблизительно в три раза меньше концентрации центров с симметрией C_{3v} . Однако в спектрах ЭПР сигнал от кубических центров значительно превалирует над сигналом от центров с более низкой симметрией, что указывает на значительное изменение времени спин-решеточной релаксации. Непонятно пока, по какой причине. В направлении $\langle 100 \rangle$ по отношению к внешнему магнитному полю центры с симметрией C_{3v} расположены под одним углом и становятся эквивалентными, даже если будут смещены от центра куба. Расщепление между линиями для центров с симметрией C_{3v} близко к тому, что наблюдается для кубических центров, что указывает на незначительное изменение в ближайшем окружении при удалении одного иона фтора. Это является неожиданным результатом.

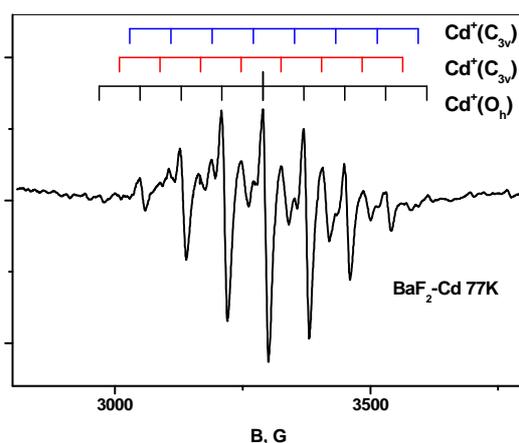


Рис. 75. Спектр ЭПР $Cd^+(O_h)$ и $Cd^+(C_{3v})$ центров в кристаллах BaF_2-Cd

Исследование температурной зависимости спектров поглощения также указывает на наличие двух типов центров с симметрией C_{3v} отличающихся температурной устойчивостью.

Блок 2. Бериллиевые индиалиты

- Провести кристаллизацию бериллиевых индиалитов, обогащенных ионами хрома, из собственных расплавов и оценить свойства полученных кристаллов.

Исследована кристаллизация бериллиевого индиалита (БИ) двух *нестехиометричных* составов: $Mg_{1,824}BeAl_{2,334}Si_{5,833}O_{18}$ (Мр2) и $Mg_{1,78}Be_{1,09}Al_{2,28}Si_{5,85}O_{18}$ (КП1) - из собственных расплавов методом Штебера в нейтральной атмосфере (Ar, графитовый тигель) и в воздушной среде (Pt/Rh-тигель).

Методом дифференциально-термического анализа (ДТА) выявлено равенство температур плавления обеих композиций: $T_{пл.} = 1371^{\circ}C$. Установлено радикальное различие фазовых составов конечных слитков, подчеркнутое введением примеси Cr_2O_3 (0,5 мас.%) в исходную шихту (БИ^{ТФС}, т.е. полученную твердофазно). Так, в *атмосфере Ar* синий (при закалке) расплав композиции Мр2:Cr (N=1.544) рождает болотно-зеленый БИ (No=1.545, Ne=1.5435) (Рис. 76а). В такой же атмосфере из прозрачного дымчато-серого Cr-содержащего расплава БИ_{КП1}^{ТФС} состава $Mg_{1,76}Cr_{0,01}Be_{1,08}Al_{2,39}Si_{5,77}O_{18} \cdot Na_{0,03}$ (N=1.544) сформировался сероватый БИ_{КП1} (No = 1.545, Ne= 1.543) (Рис. 76б,в).

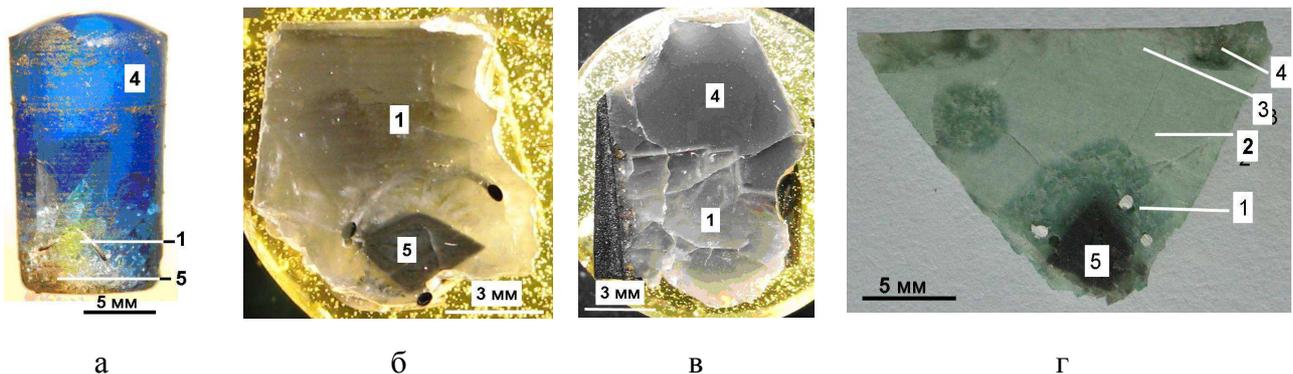


Рис. 76. Вид слитков, полученных при кристаллизации из собственного расплава БИ двух составов: а) Мр2:Cr, атмосфера Ar; б-в) КП1, атмосфера Ar; г) КП1:Cr, воздушная атмосфера. 1 – БИ; 2 – ФСКВ1+ФСР; 3 – ФСКВ2; 4 – расплав; 5 - затравка

Последняя фаза образовала индивид, состоящий из двух монокристаллических блоков состава $Mg_{1,75}Be_{1,08}Al_{2,47}Si_{5,79}O_{18}$. Здесь выявлены включения примесного берилла трех морфологических типов (Рис. 77а), который неожиданно оказался также бесхромистым: $(Al_{1,73}Mg_{0,27})(Be_{2,68}Al_{0,35}$

$\text{Si}_{5.97}\text{O}_{18}$. Таким образом, экспериментально доказано, что в *атмосфере Ar* для обоих составов (Мр2 и КП1) можно подбором условий сохранить строение расплава, отвечающее структуре БИ. Соответственно, на локальном уровне этот расплав состоит в основном из полиэдров MgO_6 , AlO_4 , BeO_4 и SiO_4 . Дополнительной особенностью расплава в *атмосфере Ar* является обособление малой части алюминия в виде AlO_6 совместно с BeO_4 и SiO_4 в виде берилла.

В *воздушной* атмосфере из болотно-зеленого Cr-содержащего расплава БИ_{КП1}^{ТФС} образовался зональный слиток БИ_{КП1}^{расплав}: на 2-мм темно-зеленом слое БИ (Рис. 76г) состава $\text{Mg}_{1.79}\text{Cr}_{0.01}\text{Fe}_{0.01}\text{Be}_{1.06}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{5.83}\text{O}_{18}\cdot\text{Na}_{0.07}$ ($N_g=1.547$, $N_p=1.544$) (Рис. 77б), нарощем на затравку, сформировался микрозернистый макроскопически светло-зеленый (Рис. 76г) агрегат метастабильных фаз: 85% ФСКВ1 (фазы со структурой β -кварца состава $\text{Mg}_{1.79}\text{Fe}_{0.01}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.22}\text{Si}_{5.88}\text{O}_{18}\cdot\text{Na}_{0.03}$ - $\text{Mg}_{1.64}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.24}\text{Si}_{5.95}\text{O}_{18}\cdot\text{Na}_{0.02}$, $N_g=1.540$, $N_p=1.537$, индивиды $\sim 0,1$ мм) + 15% ФСП (фазы со структурой петалита, индивиды $\sim 0,005$ мм) (Рис. 77в). Выше этой зоны образовался слой (Рис. 76г) более крупных (до 0,4 мм) дендритовидных, в основном, аллотриоморфных (Рис. 77г) зерен ФСКВ2 $\text{Mg}_{1.74}\text{Cr}_{0.01}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.34}\text{Si}_{5.81}\text{O}_{18}\cdot\text{Na}_{0.07}$ ($N_g=1.547$, $N_p=1.544$), сосуществующих с расплавом $\text{Mg}_{1.72}\text{Cr}_{0.01}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.27}\text{Si}_{5.87}\text{O}_{18}\cdot\text{Na}_{0.06}$ ($N=1.546$). Изредка на границе с расплавом наблюдаются индивиды ФСКВ2 с гексагональным сечением (Рис. 77д), представляющие собой закономерно сросшиеся дендриты. Во всех кристаллических зонах слитка БИ_{КП1}^{расплав} в воздушной атмосфере выделяется как примесь высокохромистый (до 30 мас.% Cr_2O_3) хризоберилл (Рис. 77б,в) уникального состава $(\text{Be}_{1.003}\text{Si}_{0.007})(\text{Al}_{1.444}\text{Cr}_{0.540}\text{Mg}_{0.006}\square_{0.01})\text{O}_4$ размером 3-15 μm . Основной особенностью этого слитка является *изменение фазового портрета расплава* в процессе кристаллизации, на локальном уровне описываемое схемой: $(\text{MgO}_6, \text{AlO}_4, \text{BeO}_4 \text{ и } \text{SiO}_4)^{\text{БИ}} \rightarrow (\text{MgO}_4, \text{AlO}_4, \text{BeO}_4 \text{ и } \text{SiO}_4)^{\text{ФСКВ}} + (\text{MgO}_4, \text{AlO}_4, \text{BeO}_4 \text{ и } \text{SiO}_4)^{\text{ФСП}}$. Дополнительной особенностью расплава КП1 в *воздушной* атмосфере является обособление малой части алюминия в виде AlO_6 совместно с BeO_4 в виде хризоберилла.

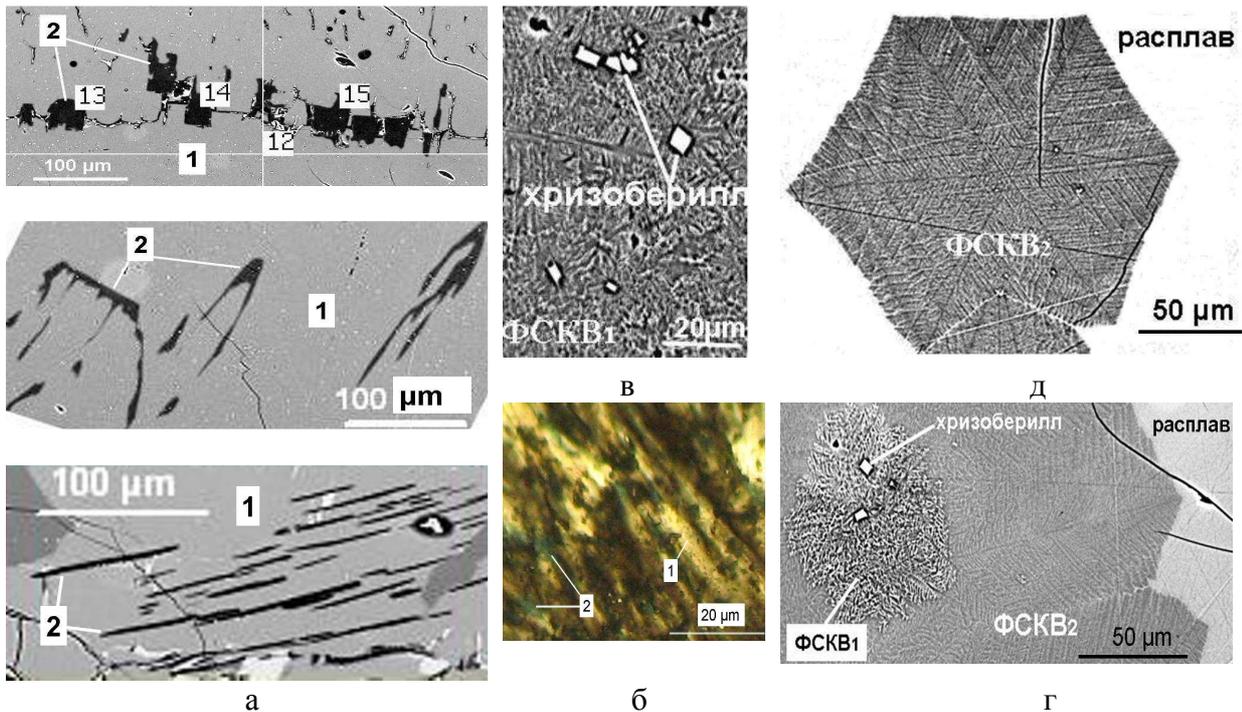


Рис. 77. Вид главных фаз и включений по данным РСМА и кристаллооптики: а) монокристалл БИ (1) с аксессуарным бериллом (2); (12-15) – точки анализа; б) «перистый» поликристалл БИ (1) с включениями хризоберилла (2); в) агрегат метастабильных ФСКВ1 и ФСП с включениями хризоберилла; г) дендриты ФСКВ2, выросшие на ФСКВ1, и секториальный индивид ФСКВ2 гексагонального облика, сосуществующие с расплавом.

Радикальное различие по цвету представленных выше расплавов позволяет предположить разницу локальной симметрии кислородного полиэдра хромофора (CrO_x) в этой макроскопически аморфной среде, вероятность вариаций валентности иона Cr, несхожесть общих структур расплавов (стекол), куда встраиваются CrO_x -комплексы, в разных окислительно-восстановительных условиях, специфичность каждого расплава по взаимодействию катионов Cr^X между собой.

Итак, зафиксированный экспериментально факт значительного различия фазовых портретов *надликвидусных* областей над БИ разного состава говорит о неоднородности поля формирования этого соединения из собственного расплава на фазовом и локальном уровнях. В расплаве над составами бериллиевых индиалитов ряда БИ_{СТ} – Mn_2 ($C_{\text{BeO}} = 1$ форм. ед.) выше расплава со структурой БИ (по T^0) преобладают ассоциации из тетраэдров BeO_4 , MgO_4 , AlO_4 и SiO_4 , отвечающие структуре петалита, инкрустированные примесными островками с

AlO₆-содержащими фазами типа сапфирина [Михайлов и др., 2007⁵⁷, 2010⁵⁸], а при обогащении прекурсора Al₂O₃ и BeO (до C_{BeO}= 1.09 форм. ед.) с обеднением по SiO₄ расплав со структурой БИ склонен (при пониженной вязкости в *воздушной* атмосфере) к развалу на два вида каркасов: типа β-кварца (ФСКВ) и петалита (ФСП) – с включениями других AlO₆-фаз (берилла либо хризоберилла в зависимости от redox-условий).

Блок 3. Кремний для солнечной энергетики

- Изучить влияние условий выращивания блоков мультикремния на его дефектность, структуру межзеренных границ и распределение примесей.

Для отработки режимов роста проводились эксперименты по выращиванию мультикремния с различными скоростями перемещения тигля в тепловом поле (Рис. 78). Прочие факторы, такие, как осевой температурный градиент порядка 5 °С/см, вращение тигля – 1об/мин, масса 1 кг и тип исходного сырья, оставались неизменными. Материалом тиглей служил стеклоуглерод, который практически не реагирует с жидким кремнием и не ограничивает продолжительность процесса.

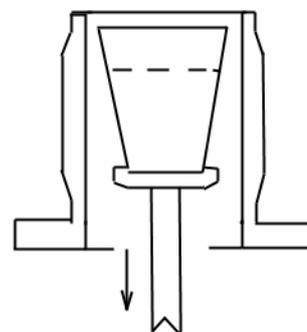
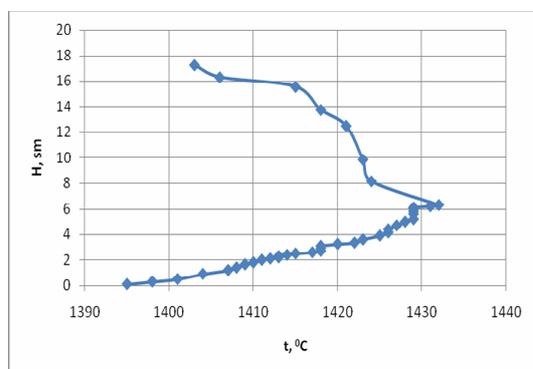


Рис. 78. Осевой температурный профиль пустого тигля в тепловом поле нагревателя. Точки, лежащие ниже 6 см, измерены на дне тигля при его рабочей скорости перемещения.

Элементный анализ проб кремния проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре высокого разрешения с двойной фокусировкой Element 2 (Finnigan MAT, Германия).

В Табл. 12-14, соответственно, приведены исходный состав, результаты

⁵⁷ Михайлов М.А., Демина Т.В., Мамонтова С.Г., Богданова Л.А. О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы MgO-BeO-Al₂O₃-SiO₂ // ЗРМО, 2007, спец. вып., с. 199- 213.

⁵⁸ Михайлов М.А., Демина Т.В. Кристаллизация бериллиевого индиалита из собственного расплава в окислительных условиях.// Кристаллография, 2010, Т. 55, № 4, С. 718–725.

последующего определения концентраций характерных примесей в трёх слитках, выращенных при разных скоростях, эффективные коэффициенты распределения примесей. Кристалл «А» получен со скоростью роста 5 мм/ч. Для кристалла «В» скорость роста составляла 10 мм/ч, для «С» – 15 мм/ч. На Рис. 79 в логарифмическом масштабе построены кривые распределения этих элементов в направлении кристаллизации кремния.

Таблица 12

Содержание примесей в рафинированном кремнии [$N \times 10^{-4} \%$]

Элемент	Al	Fe	Mg	Ca	Ti	Mn	Ni	Cu	Zr	B
Концентрация	175	850	11	27	70	35	37	8	30	12

Таблица 13

Распределение примесей металлов вдоль оси роста кристалла [$N \times 10^{-4} \%$]

	Элемент	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Zr		
		Предел обнаружения	2,0	0,2	0,03	1	0,2	0,04	
«А»	Содержание примесей в пробах от разных частей слитка	4	0,2	0,03	4	0,2	0,05		
		5	<ПО	<ПО	5	0,2	0,05		
		2	0,3	0,03	4	0,2	0,04		
		<ПО	<ПО	<ПО	2	0,3	< ПО		
		<ПО	0,6	0,03	4	0,6	< ПО		
		<ПО	<ПО	<ПО	2	0,4	< ПО		
		3	<ПО	<ПО	3	0,4	< ПО		
		4	0,9	0,04	5	0,8	< ПО		
		4	0,2	0,03	5	0,5	< ПО		
				165	6,9	61	1524	75	77
«В»	Содержание примесей в пробах от разных частей слитка	2	0,006	0,004	0,1	0,3	0,006		
		2	0,02	0,02	0,9	0,8	0,02		
		5	0,07	0,02	1,2	0,9	0,01		
		5	0,03	0,02	1,1	0,15	0,02		
		8	0,02	0,1	3,3	0,24	0,14		
				92	5,9	53	1414	40	75
				188	9,7	96	2353	74	126
		6	0,3	4,5	99	3,3	4,6		
		8	0,05	0,2	5,4	1,1	0,3		
		12	0,02	0,23	5,0	0,45	0,3		
		5380	143	1665	34709	1472	1559		
«С»	Содержание примесей в пробах от разных частей слитка	16	1	0,2	5	0,2	0,07		
		< 16	< 1	< 0,2	< 5	0,2	< 0,07		
		< 16	< 1	< 0,2	< 5	0,2	0,07		
				18	1	10,0	290	7,3	19,3
				16	1	7,9	177	5,9	14,0
		< 16	< 1	1,1	20	0,8	1,5		
		< 16	< 1	0,1	15	0,3	0,05		
				26	1	8,6	189	7,1	11,2
				834	30	296	6103	324	442
		< 18	< 1	< 0,2	< 23	0,3	< 0,1		
< 18	< 1	< 0,2	< 23	0,2	0,1				

По данным химического анализа образцов можно заключить, что в кристаллах «В» и «С» произошел срыв нормального роста и захват примесей фронтом кристаллизации, что свидетельствует о возникновении концентрационного переохлаждения.

Анализируя кристалл «А», отметим, что в процессе его роста произошла эффективная очистка сырья от металлических примесей. Верхняя часть слитка толщиной около 10 мм, где концентрации примесей превосходят их концентрации в основной части в десятки и даже в сотни раз, может быть механически от неё отделена.

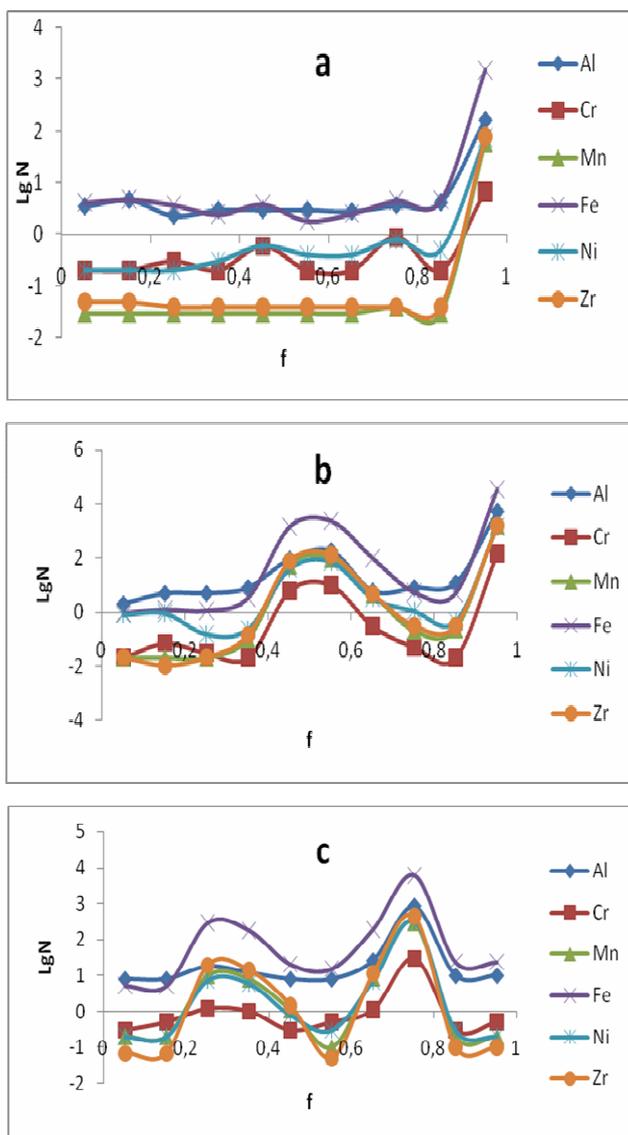


Рис. 79. Распределение концентрации примеси [$N \times 10^{-4}$ %] при увеличении доли закристаллизовавшегося кремния f при скоростях роста 5 (а), 10 (б) и 15 мм/час (с).

При получении мультикремния методом Стокбаргера из металлургического рафинированного кремния необходимо учитывать высокое содержание примесей. При относительно высоких скоростях роста

для сырья такого качества возникает концентрационное переохлаждение, которое резко снижает качество кристалла. Поэтому необходимо снижать скорость кристаллизации.

С другой стороны, использование кварцевых тиглей требует как можно более высоких скоростей роста, во избежание заражения кристалла кислородом ($k_0 > 1$), так как даже защитный слой нитрида кремния на внутренней стенке тигля не предохраняет полностью от взаимодействия расплава кремния с кварцем. Экспериментальным путем была определена оптимальная скорость выращивания мультикремния из сырья металлургического сорта в тиглях из стеклоуглерода, которая в нашем случае составила 5-6 мм. Оптимальной считается скорость роста, при которой происходит формирование необходимой столбчатой текстуры с одновременной эффективной очисткой сырья.

Таблица 14

Эффективные коэффициенты распределения примесей для слитков А, В и С

Элемент	«А»		«В»		«С»	
	k_{eff}^*	k_{eff}^{**}	k_{eff}^*	k_{eff}^{**}	k_{eff}^*	k_{eff}^{**}
Fe	0.002	0.0015	0.002	0.0005	0.005	0.006
Cr	-	0.15	-	0.001	-	0.25
Al	0.008	0.08	0.02	0.005	0.06	0.11
Mn	0.0015	0.005	0.0006	0.0001	0.007	0.007
Ni	0.006	0.03	0.005	0.01	0.005	0.005
Zr	0.0015	0.005	0.0005	0.001	0.002	0.001

(k_{eff}^* - исходная концентрация взята из таблицы 2, k_{eff}^{**} - исходная концентрация взята как среднее по распределению).

- Проведены исследования химического состава и морфологии поверхностей поперечных распилов кристалла мультикремния из металлургического рафинированного сырья. Образцы вырезаны через равные по высоте кристалла расстояния, исследования проводились с помощью металлографического микроскопа МИМ-8 и РСМА (рентгеноспектрального микроанализатора) во вторичных и обратно-рассеянных электронах. Исследовались поверхности образцов до и после металлографического

травления (травитель Дэша – 7,5 минут, образцы погружались и вынимались из травителя практически одновременно).

- В процессе исследования удалось установить следующее.
 - Контраст изображения зеренно-границной структуры поверхности в режиме обратно-рассеянных электронов связан с кристаллографической разориентацией зерен. Действительно, соседние области зерен отличаются по интенсивности цветности, а границы смены контраста изображения на полированной поверхности являются границами зерен общего типа. Изображение травленной и полированной поверхностей мультикремния показано на Рис. 80.

Таким образом, по контрасту изображения можно определять степень разориентации соседних зерен, для этого необходимо провести ряд рентгеновских измерений по методу Лауэ.

- Проведены исследования примесных включений на полированных и травленных поверхностях МК, исследованы составы и особенности локализации включений. Произведена классификация включений по составам (процентное соотношение элементов во включениях от образца к образцу неизменно) и по характеру локализации на поверхности.

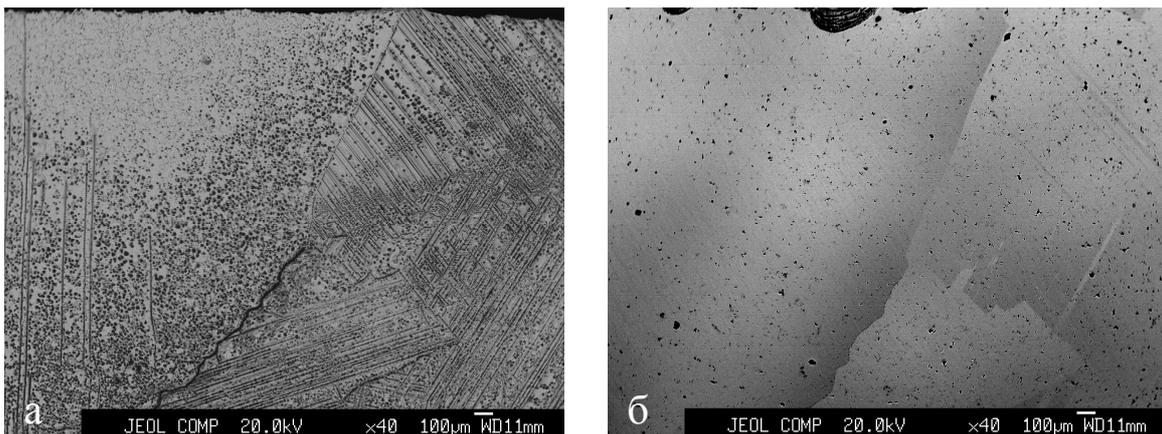


Рис. 80. Изображения ($\times 40$) в обратно-рассеянных электронах поверхности МК а) после селективного травления, травитель Дэша; б) полированной алмазной пастой.

- Определены особенности внутреннего строения зерен – размеры и плотность ямок травления от образца к образцу различны. Исследованные

образцы мультикремния отличаются друг от друга не только морфологией поверхности после травления, но и концентрациями примесей. Установлена качественная зависимость размеров и плотности ямок травления (ячеек) от концентрации примесей в образцах.

○ Проведены исследования областей срыва фронта кристаллизации: в этих областях включения можно наблюдать на границах зерен ОТ (границы обрыва) и в тройных стыках границ зерен, как показано на Рис. 81а. Также установлено, что в процессе травления включения, присутствующие на поверхности образцов, легко растворяются и покидают поверхность (Рис. 81б).

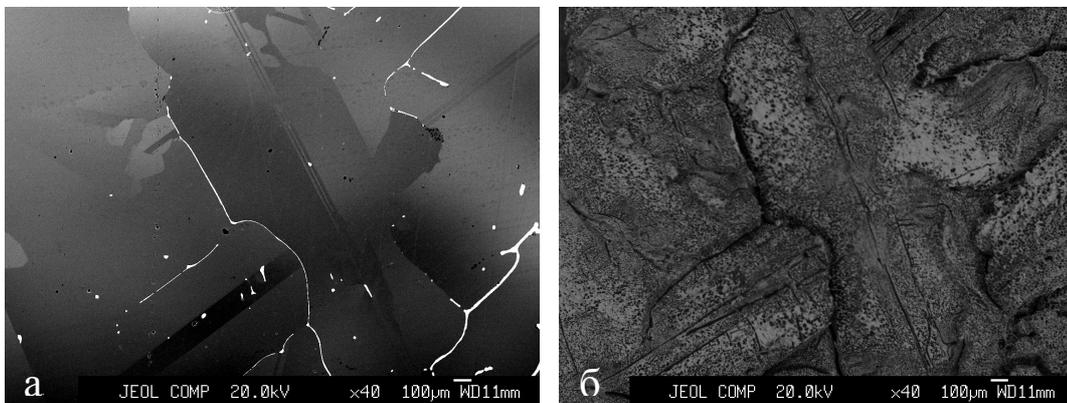


Рис. 81. Поверхность образца 10 кристалла Крс 9 в обратно-рассеянных электронах (область концентрационного переохлаждения) до (а) и после (б) кислотного травления.