
ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Приоритетное направление VII.67. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ ЛИТОГЕНЕТИЧЕСКИХ, МАГМАТИЧЕСКИХ, МЕТАМОРФИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ.

Программа VII.67.3. Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов

(координаторы д.ф.-м. н. профессор А.И.Непомнящих и

*Проект 67.3.3. Комплексное исследование структуры, оптических,
электрофизических характеристик и разработка методов выращивания
кристаллических материалов с прогнозируемыми свойствами
(научный руководитель д.ф.-м. н. профессор А.И.Непомнящих)*

Блок 1. Твердотельные детекторы (отв. исполнитель д.ф.-м.н. Е.А. Раджабов).

- Продолжено исследование кристаллов фтористого кадмия – уникальных широкозонных кристаллов ($E_g \sim 8\text{эВ}$), которые при добавлении трехвалентных катионов приобретают полупроводниковые свойства. Кристаллы CdF_2 , обладая высокой плотностью и отсутствием плоскостей спайности, имеют хорошие возможности для применения в качестве сцинтилляторов и лазерных материалов. Кристаллы обладают значительным сродством к электрону (около 4 эВ), что приводит к отсутствию d-f люминесценции Re^{3+} и невозможности восстановления ионов редких земель (кроме европия) до двухвалентного состояния. Оптические спектры Re^{3+} в этих кристаллах исследованы значительно слабее чем в близких по структуре щелочноземельных фторидах. Для нашего исследования кристаллы CdF_2 с примесями трехвалентных ионов Ce, Pr, Nd, Eu, Ho, Tm, Mn, Tb, Yb с молярными концентрациями 0.01, 0.1, 1 % выращены методом Стокбаргера в графитовых тиглях в вакууме.

Закончена обработка результатов исследований оптических спектров лантаноидов в кристаллах фтористого кадмия. Измерены световыходы свечения редкоземельных ионов при возбуждении рентгеновским излучением. Среди измеренных кристаллов CdF_2 с примесями (Pr, Nd, Eu, Ho, Tb, Tm, Yb, Ga, In, Mn) кристаллы CdF_2 с примесями Pr^{3+} , Tb^{3+} или Mn^{2+} имеют наибольший световыход (Рис. 1). Отсутствие люминесценции с $^5\text{D}_3$ ионов тербия указывают

на то, что этот уровень находится вблизи дна зоны проводимости, что позволяет оценить расстояние от основного уровня $4F_6$ до низа зоны проводимости равным 3.3 эВ.

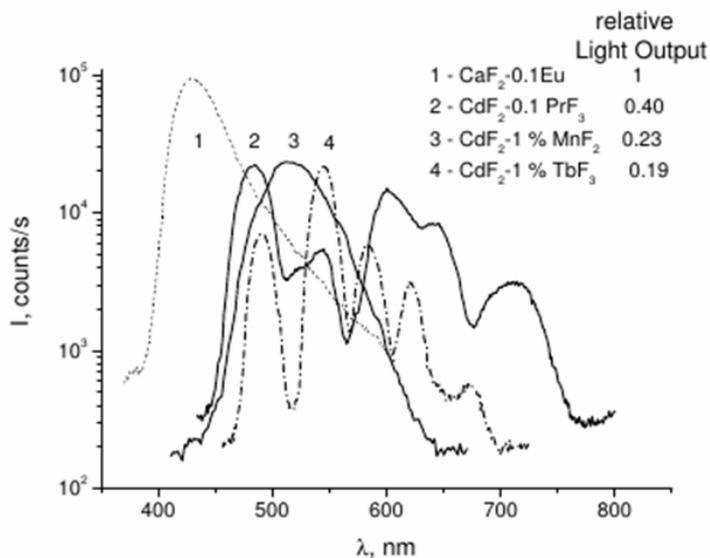


Рис. 1. Спектры свечения кристаллов фтористого кадмия при рентгеновском возбуждении.

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- первые возбужденные 5d состояния ионов Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} попадают в зону проводимости кристалла фтористого кадмия;
- среди прочих редкоземельных ионов ионы Pr^{3+} , Tb^{3+} или Mn^{2+} показывают наибольший световыход внутриконфигурационного f-f свечения около 6000-10000 фот/Мэв;
- быстрое (наносекундное) при комнатной температуре свечение беспримесных кристаллов фтористого кадмия обусловлено потушенной экситонной эмиссией.

Исследована тонкая структура спектров поглощения ионов Ce^{3+} , Pr^{3+} и Tb^{3+} в области 4f-5d переходов. При низких температурах в спектрах поглощения появляется слабо выраженная структура, в отличие от узко-линейчатых спектров в кристаллах фторидов Ca, Sr, Ba (Рис. 2). Спектры Ce^{3+} , Pr^{3+} и Tb^{3+} в CdF_2 можно рассматривать как на $60-75\text{ см}^{-1}$ уширенные спектры поглощения этих ионов в щелочноземельных фторидах. Уширение связано с автоионизацией электрона с локального $5d(e_g)$ уровня на энергетически вырожденные состояния зоны проводимости кристалла CdF_2 .

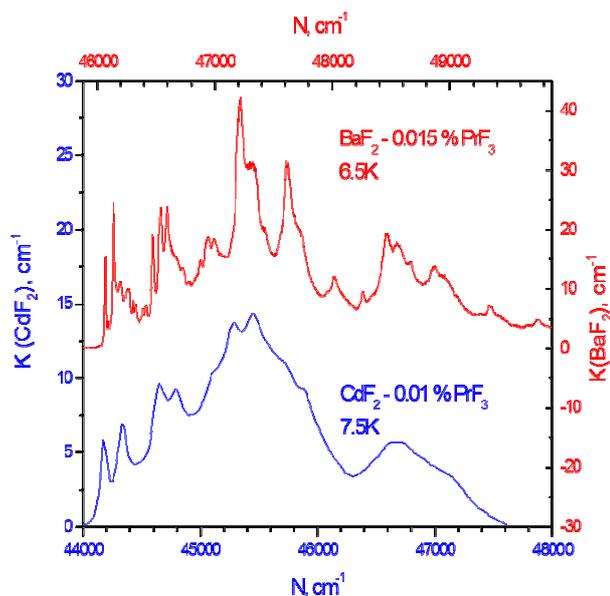


Рис. 2. Спектры поглощения ионов празеодима Pr^{3+} в кристаллах фтористого кадмия и бария при низких температурах. Узкие линии поглощения Pr^{3+} в BaF_2 уширяются в кристаллах фтористого кадмия за счет взаимодействия $5d$ состояний празеодима с вырожденными по энергии состояниями зоны проводимости.

Принципиальная разница между измеренными $4f$ - $5d$ спектрами поглощения редкоземельных ионов в CdF_2 и в щелочноземельных фторидах в том, что спектры в CdF_2 не содержат узких линий. Спектры поглощения ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} в кристаллах щелочноземельных фторидов на длинноволновом крае состоят из набора узких линий. Спектры CdF_2 и щелочноземельных фторидов с примесями Ce^{3+} , Pr^{3+} и Tb^{3+} становятся похожими при уширении линий в кристаллах щелочноземельных фторидов гауссовым фильтром с шириной полосы 60 - 75 см^{-1} . Само по себе уширение линий поглощения не является доказательством того, что уровень, на который происходит переход, находится в зоне проводимости. Уширение возникает также вследствие неомогенности кристалла, например, при введении примесей. Более того, процесс автоионизации в зону проводимости может иметь место только в случае, если взаимодействие между локальными возбужденными состояниями и континуумом зоны проводимости велико. Для d -состояний редкоземельных ионов, попадающих в зону проводимости, резонанс Фано наблюдается, однако вследствие того, что вероятность перехода на локальные состояния значительно превышает вероятность перехода на непрерывные состояния зоны проводимости, наблюдается только симметричное Лоренцево уширение вместо известного асимметричного профиля Фано, который наблюдается при сравнимых вероятностях переходов. Обнаружено уширение $4f^{10}$ - $4f^9 5d$ линий поглощения ионов Tb^{3+} в ряду кристаллов CaF_2 - SrF_2 -

$\text{BaF}_2\text{-CdF}_2$ (Рис. 3). Следовательно, положение уровня $5d(e_g)$ иона Tb^{3+} последовательно смещается в зону проводимости в кристаллах SrF_2 , BaF_2 , CdF_2 . В то же время по оценкам уровень $5d(e_g)$ иона Tb^{3+} в CaF_2 и BaF_2 должен находиться ниже дна зоны проводимости на 1.2-2.1 эВ. Разница вызвана тем, что в простой модели не учитывается обменное взаимодействие. С учетом поправки примерно в 1 эВ на расщепление низкоспиновых и высокоспиновых состояний становится понятно, что и в простой модели состояние $4f^75d^1(\text{LS})$ иона Tb^{3+} в решетке BaF_2 , SrF_2 должно попадать в зону проводимости и переходы на него будут уширены, что и наблюдается в эксперименте.

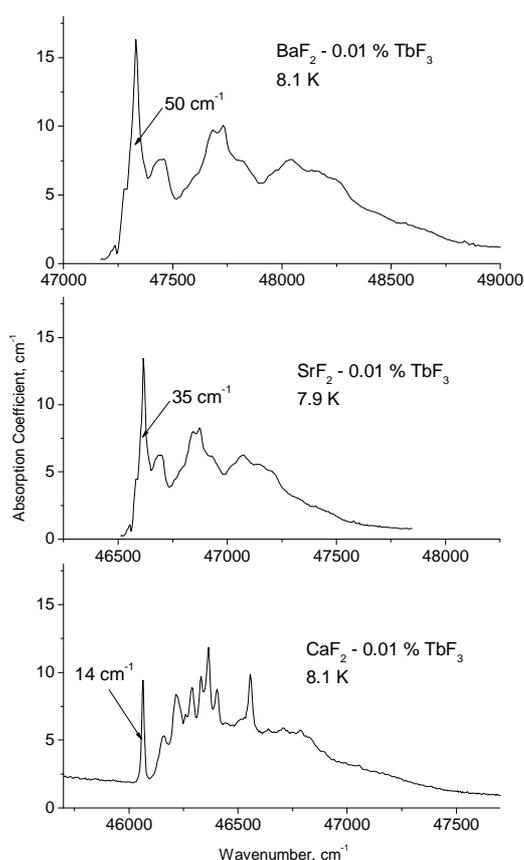


Рис. 3. Спектры поглощения ионов Tb^{3+} в кристаллах щелочноземельных фторидов.

Изучались спектры поглощения радиационно-наведенных двухвалентных ионов церия и празеодима в кристаллах щелочноземельных фторидов (Рис. 4). Впервые неэмпирическими квантово-механическими методами проведен расчет спектров поглощения ионов двухвалентного празеодима в кристаллах CaF_2 . Теоретически рассчитанный спектр достаточно хорошо согласуется с экспериментально измеренными спектрами. После рентгеновского облучения

кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ в течение получаса при комнатной температуре в спектре поглощения появляются широкие полосы с энергиями 0.4 эВ, 1.1 эВ, 1.8 эВ, 2.4 эВ, 2.7 эВ и 3 эВ. При температуре 10 К тонкая структура у данных полос не наблюдается. Наиболее отчетливо они видны в спектре поглощения кристалла $\text{CaF}_2\text{-0.1 mol. \% Pr}^{3+}$, в кристаллах с большими концентрациями данные полосы также наблюдаются на фоне интенсивных полос f-f поглощения ионов Pr^{3+} .

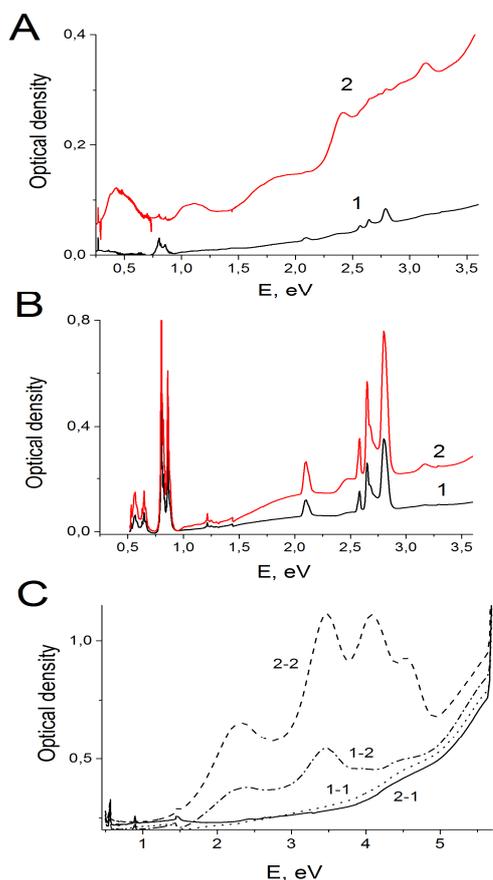


Рис. 4. Спектры поглощения кристаллов $\text{CaF}_2\text{-0.1 mol.\% Pr}^{3+}$, $\text{CaF}_2\text{-1 mol.\% Pr}^{3+}$ и $\text{BaF}_2\text{-0.1 mol.\% Pr}^{3+}$ (кривые 1-1 и 1-2) и 1 mol.% Pr^{3+} (кривые 2-1 и 2-2). Спектры поглощения необлученных кристаллов соответствуют кривым 1, 1-1, 2-1, спектры поглощения облученных образцов показаны кривыми 2, 2-1, 2-2.

После рентгеновского облучения кристаллов $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ длительностью 30 минут при температуре кипения жидкого азота в спектрах поглощения появляется ряд широких полос с энергиями 2.15, 3.4, 4, 4.5 эВ. В спектре поглощения облученных кристаллов $\text{BaF}_2\text{-0.1 mol. \% Pr}^{3+}$ оптическая плотность этих полос ниже, чем в облученном такое же время кристалле $\text{BaF}_2\text{-0.3 mol. \% Pr}^{3+}$. Также измерялись спектры поглощения облученных кристаллов $\text{BaF}_2\text{-0.05 mol.\% Pr}^{3+}$, в этих кристаллах оптическая плотность появляющихся полос еще ниже. В кристаллах $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ в результате облучения дополнительных полос практически не наводится.

Радиационные процессы в кристаллах щелочноземельных фторидов

Исследованы радиационные процессы в кристаллах щелочноземельных фторидов, активированных рядом катионных примесей. Известно, что кристаллы щелочноземельных фторидов (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) достаточной чистоты радиационно устойчивы при комнатной температуре. Однако активация щелочноземельных фторидов некоторыми катионными примесями приводит к увеличению радиационной окрашиваемости кристаллов с эффективностью, сравнимой с эффективностью радиационного окрашивания щелочно-галогидных кристаллов, при этом в некоторых случаях создаются дефекты и в анионной подрешетке (анионные вакансии, α – центры), что не совсем обычно, так как в неактивированных кристаллах они не создаются. Тем не менее, вопрос о том каким образом катионная примесь способствует образованию дефектов в анионной подрешетке, ранее не рассматривался. В результате наших исследований в течение последних лет удалось разделить влияние катионных примесей на радиационное дефектообразование на два существенно различных процесса:

1. Центры, включающие в себя примесный ион и анионную вакансию, образуются при температурах выше начала движения анионных вакансий. В этом случае образование анионных вакансий происходит за счет распада автолокализованного экситона, а избыточный заряд примеси способствует разделению собственных радиационных дефектов пар. Ранее были исследованы температурные зависимости образования $(\text{F}_{2\text{A}})^+$ - центров по реакции: $\text{F}_{\text{A}}(\text{Na}) + \alpha \rightarrow (\text{F}_{2\text{A}})^+$, в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , активированных натрием, и $\text{Cd}^+(\text{C}_{3\text{v}})$ - центров в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , т.е. центров, имеющих в своем составе анионную вакансию. Образование анионных вакансий при этом происходит в окрестности заряженного примесного иона. Эффективность процесса образования анионных вакансий уменьшается в ряду CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , и в кристаллах BaF_2 обычно образуются Cd^+ - центры только в кубическом окружении. Однако электрические поля, которые создают заряженные дефекты, определяются распределением примеси по кристаллу. При низкой концентрации обычно реализуется случайное распределение примеси, и электрические поля характеризуются распределением

Холтсмарка (Holtsmark). При таком распределении примеси $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ создаются в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и не создаются в кристаллах BaF_2 , по-видимому, из-за увеличения постоянной решетки и как следствие уменьшения напряженности электрического поля (Рис. 5). Неравномерное распределение примеси будет создавать области с более высокой напряженностью электрического поля по сравнению со случайным распределением и в этом случае в кристаллах BaF_2 также начинают создаваться $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ -центры, имеющие в своем составе анионную вакансию. Такая ситуация, т.е. сильно неравномерное распределение примеси, как правило, реализуется в крупных кристаллах фтористого бария, в которых и создаются $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ -центры. Увеличение концентрации примеси, из-за ограниченности числа узлов, приводит к постепенному переходу от случайного распределения примеси к равномерному. При равномерном распределении, в силу симметрии, электрическое поле, создаваемое заряженными центрами везде равно нулю, и разделение пар не происходит (Рис. 5). Как результат, в кристаллах SrF_2 , активированных цинком, при концентрации примеси выше 1 % образуются $\text{Zn}^+(\text{O}_h)$ - центры только в кубическом окружении.

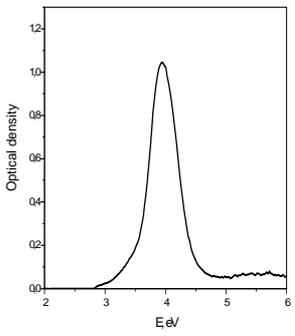
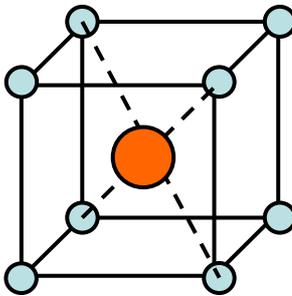
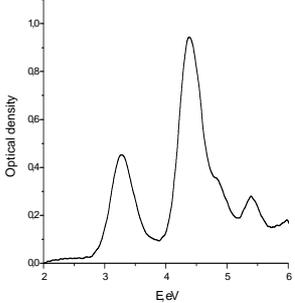
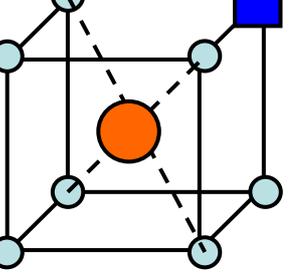
		<p>Случайное распределение примеси по кристаллу реализуется в небольших по размеру кристаллах (random)</p>	<p>После радиационного окрашивания при 300 К образуются Cd^+ только в кубическом окружении $\text{BaF}_2 \text{Cd}^+(\text{O}_h)$</p>
		<p>Неравномерное распределение примеси по кристаллу реализуется в крупных кристаллах (non-uniform)</p>	<p>При 300 К образуются Cd^+ центры по соседству с анионной вакансией в кристаллах фтористого бария $\text{BaF}_2 \text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$</p>

Рис. 5. Влияние распределения примеси Cd^{2+} на дефектообразование в кристаллах BaF_2

2. Центры, включающие в себя примесный ион и анионную вакансию, образуются при 77 К, и образование их не связано с термоактивационным процессом движения анионных вакансий. Этот случай реализуется в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , активированных рядом редкоземельных ионов (La, Ce, Gd, Tb и Lu) и Y. Ранее нами было высказано предположение, что образование фотохромных PC^+ -центров, включающих в себя примесный ион и анионную вакансию, связано с конфигурационной неустойчивостью возбужденного состояния трехвалентного примесного иона, захватившего электрон. То есть, химическая неустойчивость двухвалентных соединений для этих ионов приводит к образованию PC^+ -центров, вместо двухвалентных ионов в щелочноземельных фторидах.

И хотя второй тип процессов происходит значительно реже, чем первый, он не ограничивается только образованием фотохромных центров. Предварительные результаты и литературные данные указывают на то, что такие процессы возможны в кристаллах щелочноземельных фторидов, активированных ионами переходных металлов – кобальтом и никелем. В кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Co}$ создаются дефекты, включающие в свой состав анионную вакансию и примесный ион, при 77 и 300 К. Более сложные центры образуются в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Ni}$ после радиационного окрашивания при 77 К. С одной стороны, надежно установлено, что восстановленный примесный ион Ni^+ переходит во внецентровое положение. С другой стороны, при 77 К образуются два типа таких центров. Один, из которых испытывает возмущение со стороны дополнительного радиационного дефекта, природа которого пока не установлена.

Блок 2. Бериллиевый индиалит (отв. исполнитель к.г.-м.н. М.А. Михайлов)

• **Создание фазовых портретов твердофазных взаимодействий в ксерогелях ряда композиций системы БИ-К-Б с примесью хрома**

Установлено кардинальное отличие последовательности фазообразования при твердофазном синтезе бериллиевого индиалита (БИ) в золь-гель (ЗГ) методе (Рис. 6 а, в, д) по отношению к керамическому (окс, Рис. 6 б, г) для трёх составов системы «бериллиевый индиалит–кордиерит–берилл»: стехиометричного $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (Mр0) и нестехиометричных $\text{Mg}_{1,81}\text{Be}_{1,09}\text{Al}_{2,27}\text{Si}_{5,84}\text{O}_{18}$ и

$Mg_{1,75}Be_{1,00}Al_{2,47}Si_{5,76}O_{18}$ (КП1 и Мр3, соответственно). Так, во всех трех композициях нагрев золь-гель прекурсора приводит в основном к сокристаллизации последовательно преобразующихся друг в друга соединений: фазы со структурой кварца (ФСКВ), фазы со структурой петалита (ФСП) и БИ – уже на ранних стадиях синтеза (850-900°C). Причём, ФСКВ и ФСП последовательно проходят через максимумы своего проявления (~900 и 1050-1100°C, соответственно) при постоянном увеличении доли БИ, который в конечном продукте (выше 1340°C) остаётся практически единственной фазой. Подчеркнём, что в промежуточных ассоциациях фаз доли примесей (энстатита и кхмаралита = Ве-сапфирина) увеличиваются по мере отклонения состава композиции от стехиометрии БИ: от 1% (Мр0ЗГ) до 33% (Мр3ЗГ при 0.5% Cr_2O_3).

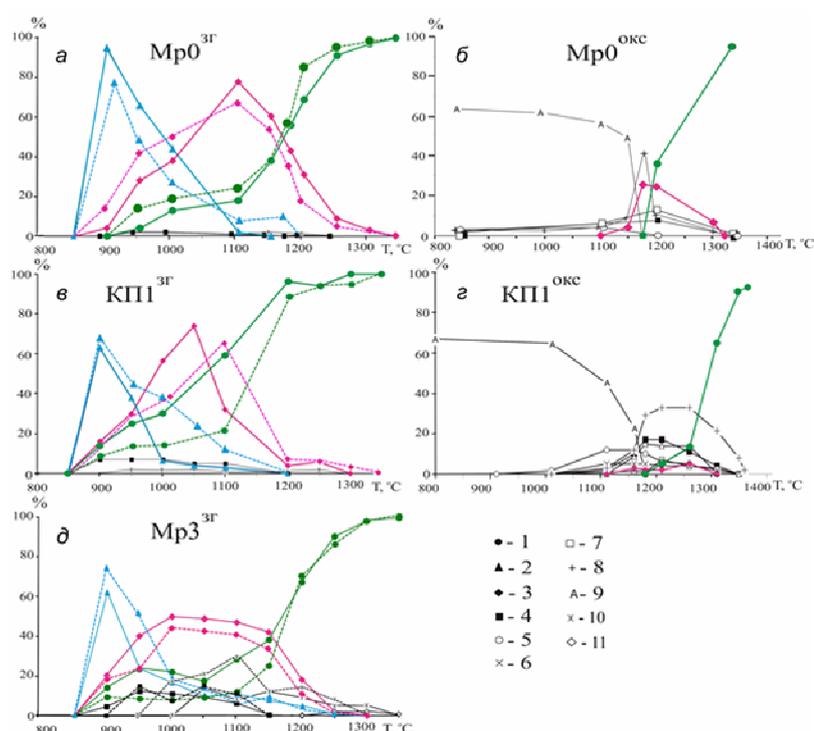


Рис. 6. Соотношение фаз в слитках, полученных по золь-гель (а, в, д) и керамической (б, г) методике.
 1 – БИ, 2 – ФСКВ, 3 – ФСП, 4 – энстатит, 5 – форстерит, 6 – шпинель, 7 – хризо-берилл,
 8 – кристобалит, 9 – рентгеноаморфная фаза, 10 – кхмаралит, 11 – берилл.
 Сплошная линия – бесхромистые, пунктир – хромсодержащие образцы.

На локальном уровне доминирующий здесь процесс отражает «векторный» механизм преобразования координационного числа (КЧ) магния: MgO_i , $4ФСКВ + AlO_4ФСКВ \rightarrow MgO_4$, $iФСП + AlO_4ФСП \rightarrow MgO_6БИ + AlO_4БИ$ (i – КЧMg в структурной полости соединения). Введение Cr_2O_3 (0.5 мас. %) не отразилось на последовательности основных фазовых преобразований, но существенно

влияет на соотношения главных и примесных фаз при увеличении отклонения исходной композиции от стехиометрии БИ (Рис. 6 а, в, д).

Золь-гель методика синтеза БИ выгодно отличается от керамической (Рис. 6 б, г), которая характеризуется: 1) более высокими температурами (выше 1150°C) и узким интервалом основного объёма радикальных фазовых преобразований, ведущих к формированию БИ лишь выше 1200°C; 2) особенностями проявления промежуточных фаз (участием одно- и двухкомпонентных соединений, значительным уменьшением доли ФСП в ассоциациях и сужением области её существования, отсутствием ФСКВ); 3) наличием до 4% примесных фаз (кристобалит, форстерит, энстатит) в конечном продукте твердофазного синтеза.

Специфика керамической методики отразилась в проявлении двух локальных механизмов изменения координационного числа: «векторного» для алюминия (MgO_6 периклаз + AlO_6 корунд \rightarrow MgO_6 энстатит (форстерит) + AlO_6 хризоберилл \rightarrow MgO_6 БИ + AlO_4 БИ), «маятникового» для магния и «векторного» для алюминия (MgO_6 периклаз + AlO_6 корунд \rightarrow MgO_i , 4ФСП + AlO_4 ФСП \rightarrow MgO_6 БИ + AlO_4 БИ).

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

- Анализ фазовых равновесий и исходного состава рафинированного металлургического кремния чистотой менее 99.9 ат.% показывает, что процесс роста кристалла сопровождается концентрационное переохлаждение ~ 0.32 К (оценка по элементному составу в Табл.1) при соотношении градиента температуры к скорости выращивания G/V ниже критического значения, находящегося в диапазоне от $3 \cdot 10^8$ К·с/м² до $4 \cdot 10^8$ К·с/м². При этом происходит срыв плоского фронта кристаллизации.

Эксперименты по выращиванию мультикремния в различных конфигурациях теплового поля показали, что минимальное соотношение осевого градиента температуры и скорости выращивания $G/V \approx 3.6 \cdot 10^8$ К·с/м² обеспечивает плоский фронт кристаллизации и предотвращает захват примесей за счёт концентрационного переохлаждения. Установлено влияние скорости вращения

системы тигель-расплав-кристалл на плотность межзёренных границ общего типа, главным образом влияющих на перенос носителей заряда. Показано, что средний размер образуемых ими материнских зёрен с сопутствующим плоскопараллельным двойникованием увеличивается со снижением скорости равномерного вращения системы (Рис. 7).

Таблица 1.

Элементный состав металлургического кремния чистотой 99,76 ат.%, наклон линии ликвидуса $\partial T/\partial C$ и оценка снижения температуры ликвидуса.

Элемент	C_0		$\partial T/\partial C, [10^{-4} \times K/ppmw]$	$\Delta T = C_0 \times \partial T/\partial C, [K]$
	<i>ppmw</i>	<i>ат./см³</i>		
B	12	$2.3 \cdot 10^{17}$	9.1	0.0109
P	30	$1.7 \cdot 10^{18}$	3.1	0.0093
Al	175	$8.4 \cdot 10^{18}$	5.1	0.0892
Cu	8	$9.1 \cdot 10^{17}$	1.9	0.0015
Mg	11	$4.8 \cdot 10^{17}$	7.4	0.0081
Ca	27	$1.9 \cdot 10^{18}$	5.4	0.0146
Fe	850	$8.5 \cdot 10^{19}$	2.4	0.204
V	60	$5.4 \cdot 10^{18}$	2.8	0.0128
Co	70	$7.3 \cdot 10^{18}$	2.4	0.0168
Ti	70	$5.9 \cdot 10^{18}$	2.0	0.0140
Mn	35	$3.4 \cdot 10^{18}$	3.1	0.0108
Ni	37	$3.9 \cdot 10^{18}$	2.8	0.0104
Cr	3	$2.8 \cdot 10^{17}$	2.1	0.0006
Zr	30	$4.9 \cdot 10^{18}$	1.7	0.0051
Ge	1	$1.3 \cdot 10^{17}$	4.7	0.0004

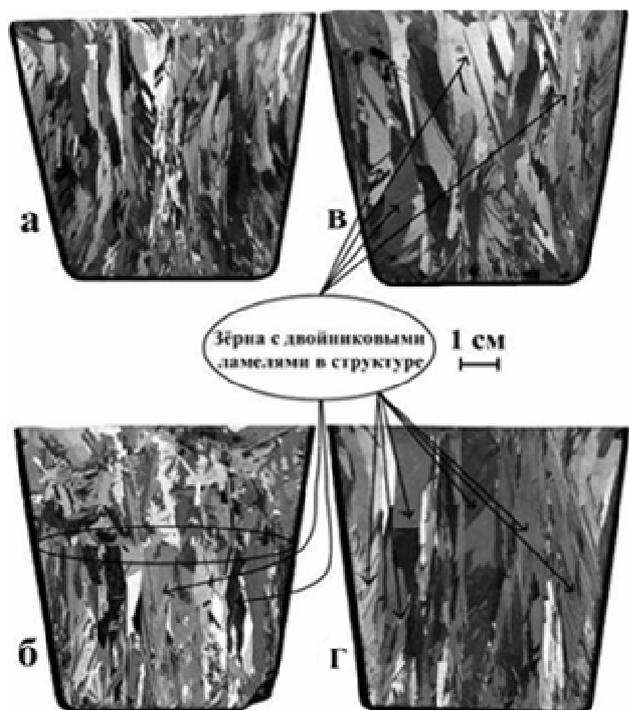


Рис. 7. Области двойникования в структуре продольных распилов слитков, полученных при разных скоростях вращения системы тигель-расплав-кристалл: «а» - 1 об/мин, «б» - 0.65 об/мин, «в» - 0.5 об/мин, «г» - 0.1 об/мин. На распиле слитка «б» показана форма фронта кристаллизации. Скорость перемещения тигля – 5 мм/ч, осевой градиент температуры – 5 К/см.

Оптимальные условия выращивания мультикремния из исходного материала чистотой менее 99.9 ат.% задают необходимую столбчатую структуру слитка, но не обеспечивают достаточную чистоту основного вещества выше 99.999 ат.%, требуемую для солнечной энергетики.

Поэтому были проведены эксперименты по выращиванию мультикремния из высокочистого рафинированного металлургического кремния, имеющего долю основного вещества 99.99-99.999 ат.%. Для этих составов характерно то, что мы имеем дело уже практически с областями образования твёрдых растворов в кремнии. Концентрации примесей в исходных составах приведены в Табл. 1. Состав кремния №1 повторяет данные Табл. 1 и в Табл. 2 приведён для сравнения.

Таблица 2.

Содержание основных элементов в исходных загрузках для выращивания mc-Si ppm и их предельная растворимость.

Элемент	Fe	Ni	V	Ge	Mn	Co
№1	8450	387	544	13	342	734
№2	61	1.0	2.7	0.008	0.39	1.8
№3	53	0.73	6.0	0.02	1.0	4.6
№4	18	0.21	2.0	0.01	0.29	1.6
№5	2.6	0.03	0.3	0.002	0.04	0.2
Предел раствор.	1.3	1.0	0.03	неогр.	1.5	4.0

На основе загрузок № 2-5 были получены слитки, электрофизические характеристики образцов которых не уступают mc-Si, который производится в настоящее время. В Табл. 3 показаны рассчитанные эффективные коэффициенты распределения примесей. По элементам ряда железа мы можем видеть, что уменьшение концентраций в исходной загрузке до пределов растворимости и ниже ведёт к возрастанию эффективных коэффициентов распределения примесей. Поддержание коэффициента распределения примеси при неполном перемешивании расплава требует либо снижения скорости кристаллизации V , либо снижения толщины диффузионного слоя увеличением осевого градиента температуры G . Т.е. в любом случае необходимо повышение соотношения градиента температуры и скорости роста G/V . Конкретное его значение зависит от исходного содержания примесей в рафинированном металлургическом кремнии высокой чистоты. На сегодняшний момент уже проводятся

исследования из первых принципов сегрегации примесей на наклонных симметричных МЗГ и их взаимодействия. Однако авторы этих работ в качестве границы используют главным образом только $\Sigma 5$ (130), при этом обобщая свои результаты на границы с различной геометрией. Поэтому мы провели изучение сегрегации примеси на нескольких наклонных границах в кремнии.

Таблица 3.

Эффективные коэффициенты распределения примесей

mc-Si	Fe	Ni	V	Ge	Mn	Co
№1	0.002	0.006	0.00004	0.33	0.001	0.00001
№2	0.015	0.04	0.0015	0.33	-	0.001
№3	0.02	0.04	0.00015	0.33	0.017	0.0002
№4	0.04	0.04	0.003	0.33	0.035	0.0005
№5	-	-	0.01	-	-	-

В качестве примеси был выбран фосфор, как наиболее используемый для гетерирования элемент. Модели границ $\Sigma 5$ (130) и $\Sigma 29$ (520) были построены нами ранее с помощью методов молекулярной механики (многоатомные потенциалы Терсофа, реализованные в программном комплексе GULP 3.4) и генетического алгоритма.

Расчет электронной и пространственной структуры примесного атома фосфора, сегрегированного на МЗГ, осуществлялся с помощью функционала плотности PBE в программном комплексе VASP. Путем последовательного замещения атомов кремния в различных положениях на границе атомом фосфора, была составлена таблица энергий сегрегации атома фосфора для каждой границы.

Исследование сегрегации фосфора показало, что данная примесь имеет наименьшую энергию сегрегации порядка -0.5 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями -0.37 – -0.5 эВ. При этом атому фосфора более выгодно замещать атомы кремния вблизи плоскости границы $\Sigma 5$ (130) нежели вдоль самой границы. Другой тип границ обнаруживают похожее поведение.

На основе рассчитанных энергий сегрегации была предложена модель, описывающая зависимость сегрегации конкретного точечного дефекта от начальной геометрии границы. В качестве характеристики локальной геометрии узла границы были выбраны следующие параметры:

1. Относительный объем тетраэдра (V), построенного на ближайших соседях выбранного атома; за единицу принят данный объем в идеальной решетке кристаллического кремния.

2. Дисперсия квадратов длин связей с атомами ближайшего окружения:

$$R = \frac{1}{4r_0^2} \sum r_i^4 - \frac{1}{16r_0^2} (\sum r_i^2)^2,$$

где r_0 – постоянная решетки, r_i – расстояния от выбранного атома до его ближайших соседей.

Первый параметр отвечает симметричной деформации окружения выделенного атома, а второй – асимметричной. Для каждого рассматриваемого точечного дефекта были построены корреляции между энергией сегрегации и величиной $a(V-1)+bR+c$, что позволило подогнать константы a, b, c методом наименьших квадратов (Рис. 8 и 9).

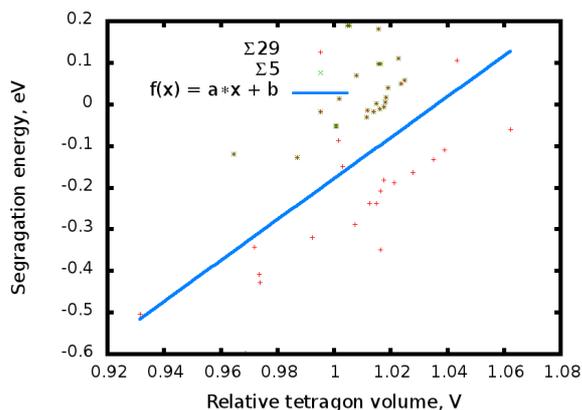


Рис. 8. Корреляция энергии сегрегации атома фосфора на границе с параметром V . Параметр $R = 0.02$. Точками представлены результаты для симметричных границ $\Sigma 5$ (130), $\Sigma 29$ (520), сплошная линия – наша модель

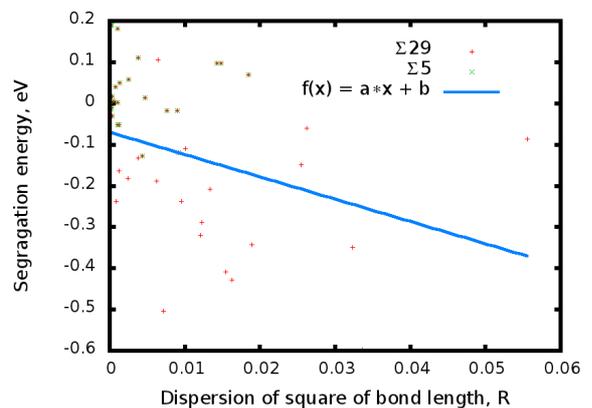


Рис. 9. Корреляция энергии сегрегации атома фосфора на границе с параметром R . Параметр $V = 1.0$. Точками представлены результаты для симметричных границ $\Sigma 5$ (130), $\Sigma 29$ (520), сплошная линия – наша модель.

Полученный результат интересен и перспективен. Он фактически означает, что энергия сегрегации дефекта в достаточно хорошем приближении определяется только геометрией того узла решетки, в который встраивается дефект. Слабая зависимость рассчитанных параметров от типа границы позволяет надеяться, что данные параметры достаточно универсальны. Таким образом, в наших руках оказывается чрезвычайно простая модель, позволяющая оценивать энергию сегрегации примеси без проведения квантово-химического расчета, а значит, оценивать и равновесное распределение примеси по узлам

границы при заданной температуре.

Исследования методом растровой электронной микроскопии и дифракции отраженных электронов полированных алмазной пастой и травленных в щелочи (раствор КОН, 10%) и в кислотах (избирательный травитель Дэша) поверхностей мультикремния показали, что контраст получаемого изображения при сканировании полированных поверхностей мультикремния в режиме обратно-рассеянных электронов методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа обусловлен принадлежностью контрастирующих зёрен на исследуемом участке поверхности к различным кристаллографическим ориентациям. Выявлено, что высокоугловые границы зёрен представляют собой области изменения контраста, тогда как малоугловые границы на полированных поверхностях не обнаруживаются (Рис. 10).

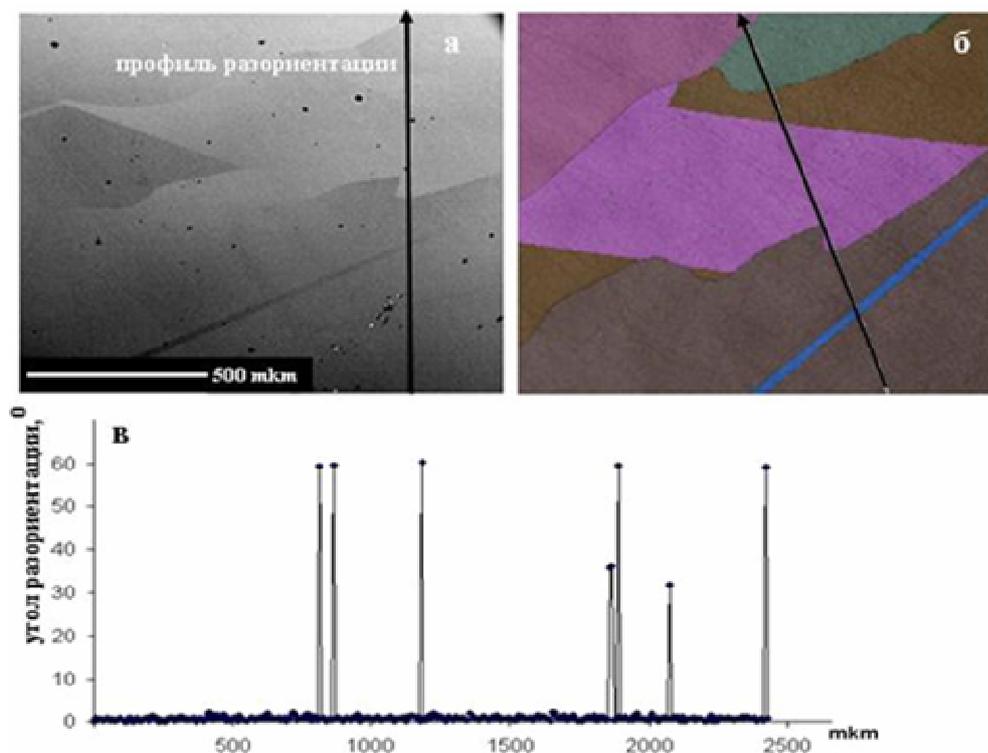


Рис. 10. Изображения полированной алмазными пастами поверхности мультикремния: а) изображение в обратно-рассеянных электронах на микроанализаторе; б) ориентационно-чувствительный контраст распределений линий Кикучи в РЭМ; в) график распределения углов разориентации вдоль профиля разориентации.

Как видно на Рис. 10, контраст изображения соседних зерен напрямую зависит от значения угла их разориентации. То есть, отклоненные на 60° зерна проявляют более выраженный контраст, чем зерна с углами разориентации 30° и 35° (Рис. 10, в). Основными критериями выделения типов границ зерен в

мультикремнии являлись закономерности изменений распределения времени жизни ННЗ в объеме мультикремния и особенности дефектно-чувствительного рельефа, выявленные с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализатора и атомно-силового микроскопа после металлографического многостадийного травления. Регистрировались топографические особенности рельефа поверхностей кристаллов мультикремния, обработанных в селективном травителе. Так, установлены основные типы границ зерен – общие и специальные. Границы общего типа можно наблюдать непосредственно на поверхности среза слитков мультикремния, поскольку они разделяют разориентированные зёрна, различные между собой по цвету (Рис. 11).

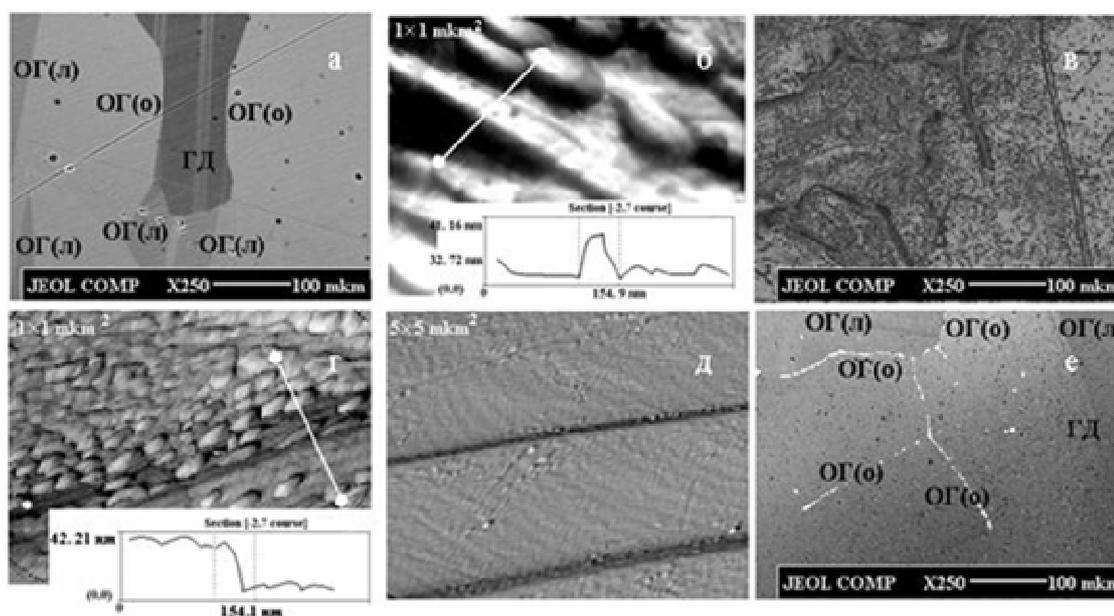


Рис. 11. Границы зёрен в мультикремнии: а, е – изображения в обратно-рассеянных электронах полированных алмазной пастой фрагментов поверхностей мультикремния; б, г, д – изображения границ зерен при высоких увеличениях в атомно-силовом микроскопе; в – изображение травленной поверхности (е) в обратно-рассеянных электронах.

Плоскость травленной поверхности зерна, расположенного ниже границы, на 42 нм ниже верхнего зерна, сама же линия границы представляет собой тонкую грань между травленными плоскостями поверхности соседних зёрен. В верхнем зерне видны плотные ряды дислокационных линий, расположенных вдоль границы (в данном случае логично назвать границу линией обрыва или границей обрыва), что подтверждает обязательное участие дислокаций в развитии границ данного типа. Чем больше степень разориентации соседних зёрен, тем сильнее растравливается граница. На Рис. 11 (в, е) изображена поверхность

мультикремния до и после травления: по сравнению с другими границами на поверхности после травления границы обрыва наиболее растравлены. Это означает, что из всех остальных границ в них наибольшая плотность дефектов. Действительно, на полированной поверхности мультикремния, полученной в обратно-рассеянных электронах, видны многокомпонентные микровключения (светлые области), располагающиеся вдоль границ обрыва. Установлено также, что границы обрыва проявляют высокую рекомбинационную активность по сравнению с линейаризованными границами. Более того, они представляют собой области с высокими концентрациями таких дефектов, как границы двойников, дислокационные сетки, границы специального типа и микровключения. Специальные границы и другие микродефекты наблюдаются в местах изломов границ обрыва и являются эффективными стоками для примесей, что сильно влияет на распределение электрофизических свойств в объеме слитка.

При исследовании температур и кинетики фазовых переходов основными полученными фазами в кварците месторождения Бурал-Сарьдаг являлись кварц, в интервале температур до 1400°C он сохраняет свой цвет и форму, при температуре 1500°C и выдержке в течение 3 часов кварц переходит в кристобалит, кристобалит сохраняет свою форму вплоть до 1600°C.

Отработаны методики и проведены оптимизационные работы по определению состава газо-жидкостных включений в шлифах минеральных образцов. При микроскопическом изучении прозрачно-полированных пластин в кварце суперкварцита месторождения Бурал-Сарьдаг было обнаружено большое количество вторичных газово-жидких включений. Размеры включений варьируют от 8 до 12 мкм (Рис. 12) в поперечнике, что затрудняет их изучение и существенно сужает круг методов позволяющих определить их состав. На Рис. 12 показан пузырек газа в вакуоле с жидкостью. Криометрические наблюдения проводились в криокамере TS 600 LinkSys32. Точность определения температуры ± 0.1 °C. Были получены: температуры плавления льда -3,5 °C; температура гомогенизации = 241,6°C; температура замерзания – 30,2. Результаты масс-спектрометрического определения ГЖВ представлены в Табл. 4.

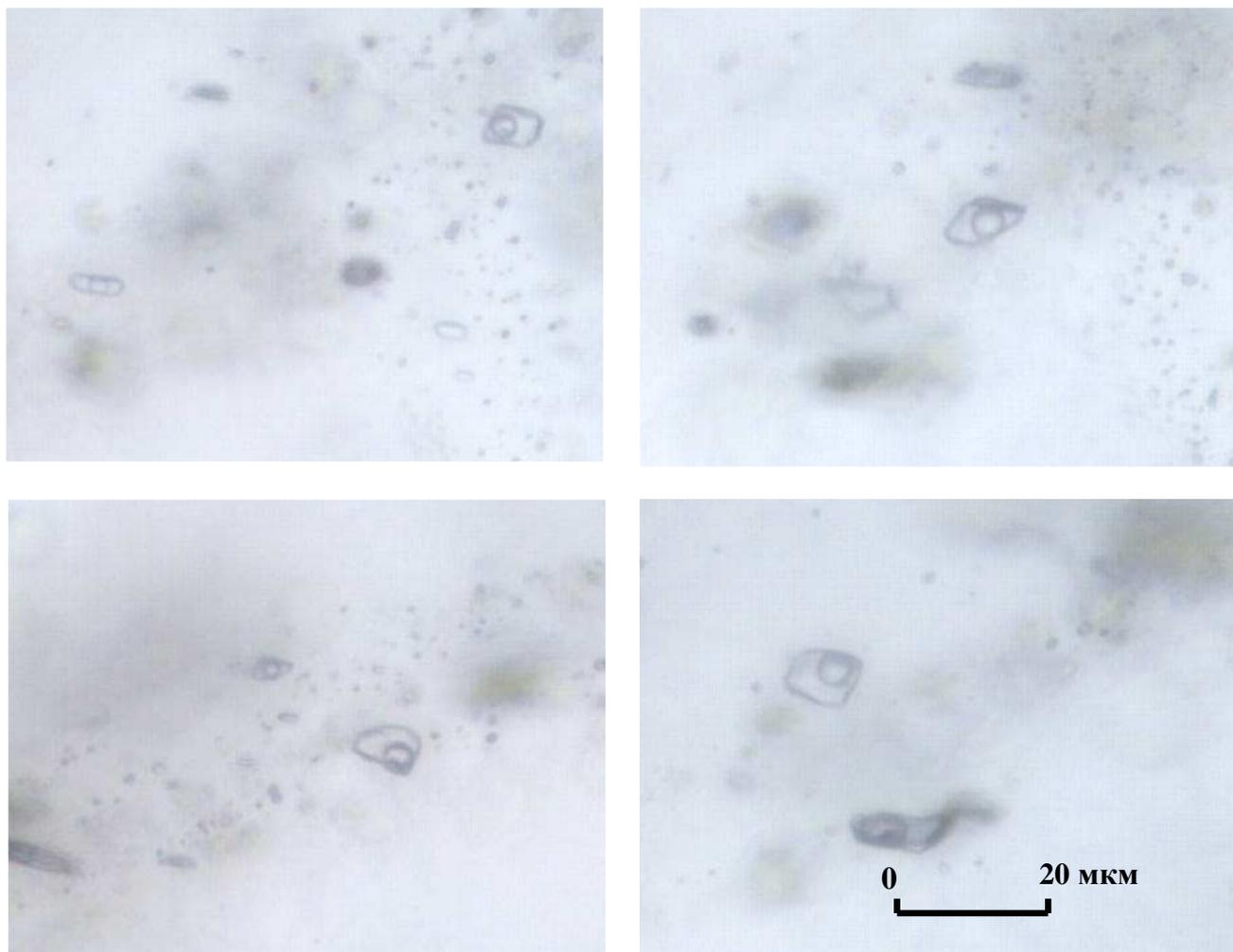


Рис. 12. Вторичные газожидкие флюидные включения в кварце суперкварцита. Фото сделано камерой PixeLink 1394, установленной на микроскопе Olympus C-4000. Образец 10412 суперовый.

Таблица 4.

Содержание основных газожидких и газообразующих примесей в образцах крупки природного кварцевого сырья, ppm.

H ₂ O			CO ₂	CO	C _x H _y	1C	H ₂	HC1	H ₂ S	SO ₂	O ₂	N ₂	NO	NH ₃
Низкотемпературная форма до 600°С	Высокотемпературная форма выше 600°С	Всего												
1. Кварцит месторождения Бурал-Сарьдаг														
14.2	40.9	55.1	2.77	6.2	2.30	5.4	0.73	0.15	0.08	0.06	0.17	0.01	0.00	0.00
2. Кварц Уральского месторождения, ж. 186														
6.7	53.5	60.2	3.09	3.2	1.87	3.8	0.36	0.08	0.22	2.53	0.05	0.03	0.00	0.00

Основными летучими газожидкими примесями в исследованных образцах кварцевой крупки являются вода, углеродсодержащие вещества (прежде всего, оксид углерода и углеводороды) и водород.