

---

**Приоритетное направление 5.2. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ МАТЕРИАЛОВ, ВКЛЮЧАЯ НАНОМАТЕРИАЛЫ.**

---

**Программа 5.2.2. РОСТ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ**

---

**Проект 5.2.2.8. РОСТ И СВОЙСТВА ШИРОКОЗОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ И КРЕМНИЯ**

---

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

---

**Блок 1. Проведение экспериментальной оценки напряженности электрического поля в кристаллах щелочноземельных фторидов, активированных кадмием или цинком, по инфракрасному поглощению молекул ( $F_2^-$ ), которые в отсутствие поля ИК поглощения не имеют. Поиск новых материалов для сцинтилляторов, способных работать при повышенных температурах (до  $200^{\circ}C$ ). Исследование кросс-резонансного переноса энергии между редкоземельными ионами в щелочноземельных фторидах. Квантово-химические расчеты оптических спектров разных типов экситонов и фотохромных центров в щелочноземельных фторидах. (Отв. исполнители: д.ф.-м.н. Е.А.Раджабов, д.ф.-м.н. А.В.Егранов, к.ф.-м.н. А.С.Мысовский, к.ф.-м.н. Мясникова А.С.).**

- Проводилась большая серия работ по выращиванию кристаллов щелочноземельных фторидов ( $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ ) с фторидами редкоземельных и переходных элементов. Выращивание проводилось в вакууме при давлении  $10^{-3}$  мм.рт.ст. Для предотвращения испарения примесей с высокой упругостью паров использовался метод выращивания под затвором расплава исходного материала. Выращена серия кристаллов  $BaF_2:CdF_2$  диаметром 25 и 63 мм с подавленной длительной компонентой свечения.

Ионы  $Ce^{3+}$  и  $Pr^{3+}$  являются одними из наиболее популярных активаторов в сцинтилляционных средах. Две полосы свечения ионов церия в кристаллах щелочноземельных фторидов, обусловленные 5d-4f переходами, наблюдаются около 4 эВ. Несколько полос свечения ионов празеодима, обусловленные аналогичными переходами, наблюдаются в области 5,7-3 эВ. Для выявления общих закономерностей и механизмов возбуждения исследованы затухание и спектры свечения ионов  $Ce^{3+}$  и  $Pr^{3+}$  в кристаллах  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$  при возбуждении вакуумным ультрафиолетом или рентгеновским излучением, а также спектры возбуждения и поглощения в области 6-14 эВ.

- **Свечение ионов  $Ce^{3+}$ .** Во всех кристаллах интенсивность свечения экситонов уменьшается при увеличении концентрации церия (Рис. 81). Свечение экситонов исчезало при концентрации церия на уровне около 1 моль.%. Наибольший световыход наблюдался при уровне примеси 0,1-0,3 моль. %. Во всех случаях наибольший световыход свечения ионов церия близок к световыходу экситонов в беспримесных кристаллах.

Известно, что затухание свечения ионов  $Ce^{3+}$  в кристаллах щелочноземельных фторидов при оптическом возбуждении и малых концентрациях примеси (порядка  $10^{-3}$  моль %) имеет экспоненциальную зависимость и составляет примерно 30 нс. При увеличении концентрации оно немного увеличивается за счет радиационного захвата (повторных захватов излучения ионами Ce).

При возбуждении рентгеновскими импульсами время затухания свечения неэкспоненциально. Оно может быть описано суммой нескольких экспонент, подобно тому, как это сделано для затухания свечения экситонов. С увеличением концентрации церия импульс свечения укорачивается. В кристаллах с концентрацией церия около 0,1 моль % затухание в цериевых полосах и экситонной полосе подобны на дальних стадиях (более 1 мкс). При понижении температуры сохраняется подобие затухания экситонов и церия на дальних стадиях (более 1 мкс). В затухании свечения появляется быстрая компонента, не принадлежащая ионам церия, обусловленная синглетными экситонами.

Спектры возбуждения характеризуются отчетливой полосой, находящейся на низкоэнергетическом краю экситонной полосы возбуждения. Такие полосы наблюдались для многих активаторов в щелочно-галогидных кристаллах и трактовались как полосы, соответствующие образо-

ванию околопримесного экситона.

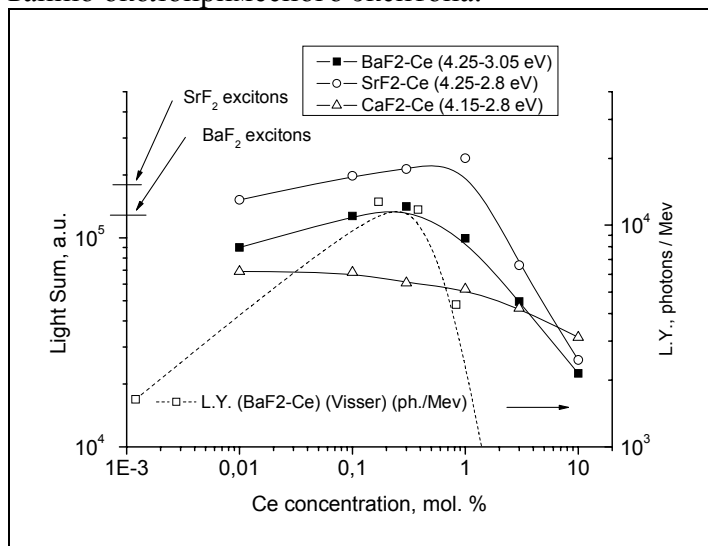


Рис. 81. Зависимость интегральной светосуммы свечения ионов  $Ce^{3+}$  от концентрации  $CeF_3$  в кристаллах  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$

• **Свечение ионов  $Pr^{3+}$ .** Ионы  $Pr^{3+}$  характеризуются двумя системами полос свечения. Полосы, соответствующие переходам  $5d-4f$ , наблюдаются в области 220-400 нм (5,7 -3 эВ). Полосы  $4f-4f$  переходов наблюдаются в области более 400 нм (менее 3 эВ). Для характеристики эффективности переходов были выбраны полосы максимальной интенсивности при 230 нм ( $5d-4f$ ) и 490 нм ( $4f-4f$ ). С увеличением концентрации празеодима интенсивность экситонного излучения уменьшается во всех трех кристаллах, однако в значительно меньшей степени, чем для ионов церия. Максимальная интенсивность свечения празеодима для обеих систем полос наблюдается в области 0.1-0,3 моль.%. Концентрационные зависимости для двух систем полос различны (Рис. 82), что указывает на разные механизмы Затухание свечения для  $5d-4f$  переходов составляет около 27 нс в  $BaF_2$ , оно слабо зависит от концентрации празеодима и температуры измерения. Спектры возбуждения двух систем празеодимовых полос свечения также различны. Спектры возбуждения  $f-f$  переходов характеризуются полосами, находящимися на низкоэнергетическом краю экситонных полос возбуждения. Тогда, как полосы свечения  $5d-4f$ , не возбуждаются в области экситонного поглощения вплоть до 13 эВ. Очевидно,  $5d-4f$  свечение возбуждается при более высоких энергиях. Спектры возбуждения внутриконтинуальных  $f-f$  переходов в ряде трифторидных кристаллов с примесями Nd, Er, Tm, Pr измерены еще в ранней работе [Yang K.H., DeLuca J.A. Phys.Rev. B 17, 4246 (1978)]. Обнаружены полосы возбуждения, примыкающие к краю экситонного поглощения. Подобная полоса возбуждения при 9 эВ для  $f-f$  свечения наблюдалась в кристаллах  $BaF_2-0,3\% PrF_3$  возбуждения [Rodnyi, P.A., Stryganyuk G.B, van Eijk, C. W. E., Voloshinovskii A. S. Phys. Rev. B 72, 195112 (2005)].

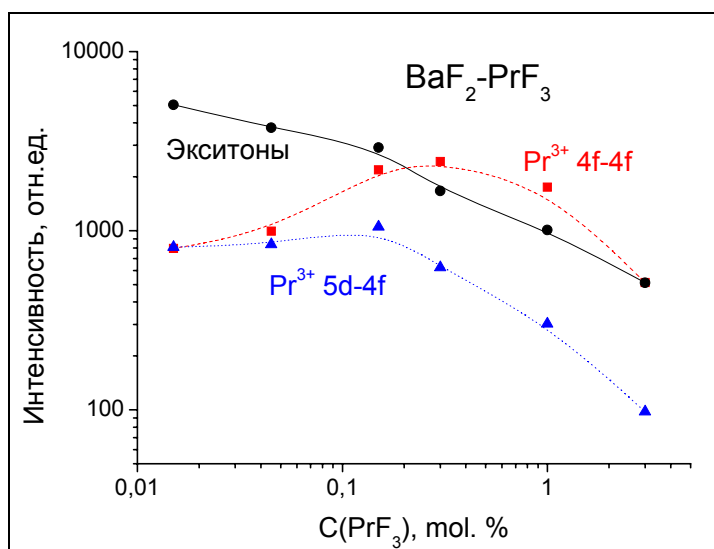
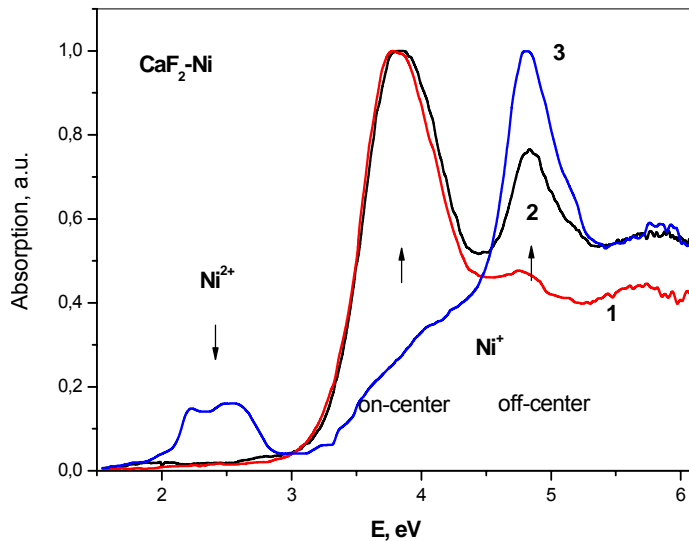


Рис. 82. Зависимость интенсивностей свечения экситонов (в полосе при 4.0 эВ) и полос свечения ионов празеодима в  $BaF_2$  – полосы  $4f-4f$  переходов (2,5 эВ) и полосы  $5d-4f$  (5,4 эВ).

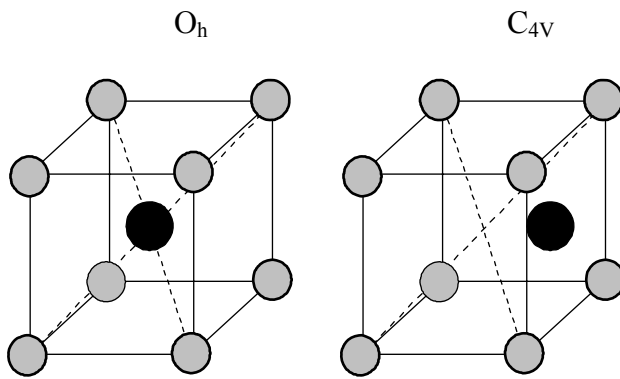
Очевидно, экситонный механизм передачи возбуждения в  $f$  оболочку имеет общий характер. Можно полагать, что энергия автолокализованных экситонов  $\sim 4$  эВ передается на возбужденные уровни  $f$  оболочки ионов редких земель. Эффективность передачи для ионов празеодима в  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  невелика, что следует из слабого концентрационного тушения экситонов. Перекрывание спектров свечения экситонов и поглощения ионов церия гораздо больше и при концентрациях выше 1 моль. %  $\text{CeF}_3$  энергия экситонов полностью передается ионам церия. Из-за наличия длинных экситонных компонент в затухании свечения церия среды щелочноземельных фторидов активированных  $\text{CeF}_3$  неперспективны для создания быстрого сцинтиллятора. Свечение  $5d-4f$  ионов  $\text{Pr}^{3+}$  характеризуется быстрым затуханием. Интенсивность и длительность свечения не изменяется в интервале температур 80-500К. Механизмом возбуждения является, очевидно, дырочно-электронная рекомбинация. Быстрое  $d-f$  свечение в  $\text{BaF}_2-0,3\% \text{PrF}_3$  возбуждается при энергиях выше 18 эВ, при которых начинается возбуждение основной зоны бария [Rodnyi, 2005]. Спектр свечения кросслюминесценции в  $\text{BaF}_2$  значительно перекрывается со спектром поглощения  $5d$  полосы  $\text{Pr}^{3+}$ . Возможно это является причиной наибольшего выхода  $5d-4f$  свечения в  $\text{BaF}_2$ , поскольку в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  кросслюминесценция не возникает. Дальнейшие исследования спектров возбуждения кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Pr}$  и  $\text{SrF}_2\text{-Pr}$ , в которых энергия возбуждения основных зон гораздо выше, помогут уточнить детали механизма. Среда  $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$  является перспективной для разработки быстрого и температурно стабильного сцинтиллятора.

- **Радиационно-наведенные примесные центры.** В кристаллах фтористого кальция и стронция, облученных ионизирующим излучением, обнаружены восстановленные примесные центры с симметрией ближайшего окружения  $O_h$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{2v}$ . Сделано предположение, что образование восстановленных примесных центров (кадмия или цинка), имеющих симметрию  $C_{3v}$  или  $C_{2v}$ , обусловлено присоединением к их ближайшему окружению одной или двух анионных вакансий. В 2009 году получены предварительные результаты по структурным особенностям восстановленных до одновалентного состояния ионов никеля в кристаллах фтористого кальция. При выращивании кристаллов щелочноземельных фторидов, активированных ионами никеля, двухвалентные ионы никеля изоморфно замещают ионы кальция. При этом в районе 2-3 эВ при высоких концентрациях (выше 1 вес %) примеси наблюдаются полосы поглощения и кристалл окрашивается в розовый цвет. Рентгеновское окрашивание при температуре жидкого азота или при комнатной температуре приводит к восстановлению двухвалентных ионов никеля до одновалентного состояния, имеющего электронное состояние  $3d^9$ . При этом обычно одновалентный ион никеля занимает внецентровое положение, при котором ион смещается из узла в направлении  $\langle 100 \rangle$ , и симметрия центра понижается до  $C_{4v}$ . Это положение хорошо регистрируется с помощью электронно - парамагнитного резонанса. В спектрах поглощения наблюдается полоса с максимумом около 4,85 эВ, которая имеет структуру и состоит, по крайней мере, из трех полос поглощения – широкой полосы в районе 4,0 эВ, более узкой с максимумом 4,85 эВ и плохо разрешенной полосы около 5,0 эВ (Рис. 83). Однако в кристаллах  $\text{CaF}_2$  с малой концентрацией примеси никеля в ряде случаев удается получить ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , занимающие центральное положение в окружении восьми эквивалентных ионов фтора и имеющих симметрию  $O_h$  (Рис. 84). В спектрах поглощения наблюдается бесструктурная полоса с максимумом около 3,8 эВ и полушириной 0,6 эВ. Следует отметить, что такое положение одновалентного иона является неустойчивым по отношению к любым искажениям решетки, связанным с большой концентрацией примеси, термическими и ростовыми напряжениями и т.д.



**Рис. 83** Спектры поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Ni}$ , облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре (1) 0.1 вес%  $\text{NiF}_2$ , (2) 1 вес%  $\text{NiF}_2$ , (3) 10 вес%  $\text{NiF}_2$ . Кривые нормированы на единицу

Любые нарушения решетки приводят к тому, что одновалентный ион никеля сдвигается в



**Рис. 84.** Центральное ( $O_h$ ) и нецентральное ( $C_{4v}$ ) положение  $\text{Ni}^+$  иона (черный кружок) в решетке флюорита

внецентровое положение, поэтому образование таких кубических центров лимитировано не только концентрацией вводимой примеси, что приводит к искажению решетки при больших концентрациях, но и совершенством полученного кристалла.

Была сделана попытка исследовать инфракрасные (ИК) спектры поглощения дырочных  $V_k$  - центров в кристаллах щелочноземельных фторидов. Эти дырочные центры имеют молекулярную структуру  $F_2^-$ , и поэтому при обычных условиях колебательные переходы этих молекул не активны в ИК поглощении. Однако в электрических полях в этих молекулярных ионах наводится электрический дипольный момент, что позволяет

наблюдать колебательные переходы этих молекул в ИК поглощении. Предполагалось, что рентгеновское облучение кристаллов щелочноземельных фторидов, активированных двухвалентными ионами (в частности ионами кадмия) будет приводить к образованию близких  $\text{Cd}^+ - V_k(F_2^-)$  пар. При этом молекулярные ионы  $F_2^-$  будут находиться в электрическом поле, создаваемом одновалентными ионами кадмия, что должно было сделать колебательные моды этих молекул активными в ИК поглощении. Ионы одновалентного кадмия создают в соседнем узле электрические поля порядка  $10^8$  В/см. И по наведенному дипольному моменту в  $V_k(F_2^-)$  - центрах можно оценить электрическое поле, в котором находится этот молекулярный ион. Так как колебательные моды этой молекулы близки к колебательным модам кристалла, то наиболее подходящими кристаллами для таких исследований были кристаллы фтористого бария (ионы бария обладают наибольшей атомной массой в ряду – Ca, Sr, Ba), активированные двухвалентными ионами кадмия. Рентгеновское облучение при температуре кипения жидкого азота в некоторых случаях приводило к образованию широкой полосы поглощения с максимумом около  $700 \text{ см}^{-1}$ , что при определенных условиях можно было приписать поглощению  $F_2^-$  молекулярных ионов. Однако при этой температуре полоса поглощения была не стабильна и распадалась в течение одного двух часов. По-видимому, по причине температурной нестабильности при 77 К не удавалось достаточно стабильно получать эту полосу поглощения. Так как термическая стабильность близких  $\text{Cd}^+ - V_k(F_2^-)$  пар, возможно близка к температуре 77 К,

то по-видимому необходимо для получения более достоверных результатов исследования проводить при более низких температурах.

• **Квантово-химическое моделирование.** Продолжены теоретические исследования механизма автолокализации экситонов (АЛЭ) в кристаллах щелочноземельных фторидов. Мотивацией для данных исследований стало экспериментальное наблюдение высокоэнергетической полосы люминесценции экситонов в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ . Максимум этой полосы находится примерно на 1 эВ выше основной полосы экситонной люминесценции, а ее интенсивность в чистых кристаллах значительно меньше. В кристаллах с примесями, при подавлении основной полосы люминесценции, высокоэнергетическая полоса становится хорошо видна. На основании того факта, что интенсивность высокоэнергетической полосы практически не зависит от наличия примесей в широком диапазоне их концентраций, сделан следующий вывод: экситонная конфигурация, ответственная за данную полосу, должна отличаться от хорошо известных нецентральных конфигураций АЛЭ по механизму образования.

В качестве предварительного результата предложен механизм образования этой конфигурации, который включает в себя в качестве стадии автолокализацию электрона в бездефектном узле решетки. Наши расчеты показали, что автолокализация электрона в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  возможна и энергетически выгодна. При автолокализации электрона один из решеточных ионов фтора смещается в ближайшее междоузлие, а в его вакантном узле захватывается электрон (Рис. 85). Образуется дефект, подобный сильно возмущенному F-центру и имеющий тригональную симметрию. Для этого дефекта рассчитаны параметры сверхтонкого взаимодействия (на том же рисунке). Величина барьера для автолокализации оценивается нами в 0,3 эВ.

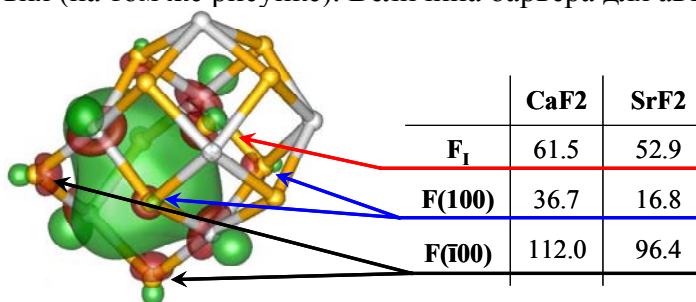


Рис. 85. Автолокализованный электрон в кристалле  $\text{CaF}_2$ . Показана молекулярная орбиталь электрона. В таблице приведены изотропные константы сверхтонкого взаимодействия для данного дефекта (в Гауссах) в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ .

На Рис. 86 схематически показано, как электрон, рожденный при облучении кристалла, после термализации оказывается в зоне проводимости кристалла и движется, постепенно теряя кинетическую энергию в актах рассеяния на примесях и на фононах. В определенном интервале кинетических энергий для него становится возможна автолокализация в решетке. Если таковая происходит, то образуется автолокализованный электрон, который затем трансформируется в пока еще неизвестную конфигурацию экситона. Если же она не происходит, то электрон захватывается либо автолокализованной дыркой (с образованием нецентральных АЛЭ и их люминесценцией), либо примесью (что ведет к подавлению люминесценции).

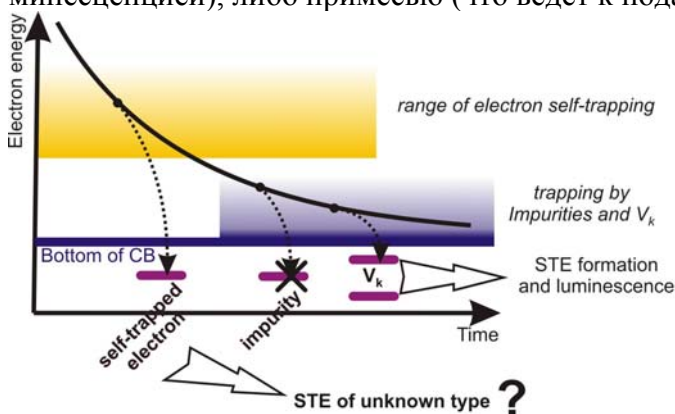


Рис. 86. Схематический вид процесса образования автолокализованных экситонов в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ .

Было продолжено исследование оптических переходов с участием редкоземельных элементов в щелочноземельных фторидах (ЩЗФ) методами квантовой химии. В частности, было прове-

дено предварительное исследование так называемой «аномальной» люминесценции, которая наблюдается в ряде ШЗФ, активированных двухвалентными редкоземельными ионами ( $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  и др.). Эта люминесценция характеризуется аномально большим стоксовым сдвигом ( $\sim 10\,000\text{ см}^{-1}$ ) и достаточно большим временем затухания ( $\sim 10^{-4}$  сек) по сравнению с обычным  $df$  излучением. В настоящее время предложена модель этой люминесценции, согласно которой образуется экситоноподобное состояние, причем дырка располагается на редкоземельном ионе, а электрон локализуется на окружающих его ионах кальция [P.Dorenbos, 2003]. Расчет был проведен в кластере кубической симметрии, содержащем 12 ионов кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ), 32 иона фтора ( $\text{F}^-$ ) и один ион иттербия ( $\text{Yb}^{2+}$ ) был помещен в центр. Расчеты производились методом функционала плотности с использованием B3LYP. Первоначально была произведена оптимизация геометрии основного состояния и рассчитана энергия поглощения, соответствующая  $4f^n - 4f^{n-1}5d$  переходам. Рассчитанная энергия поглощения оказалась завышенной по сравнению с экспериментом (4,8 эВ – расчет, 3,4 эВ – эксперимент).

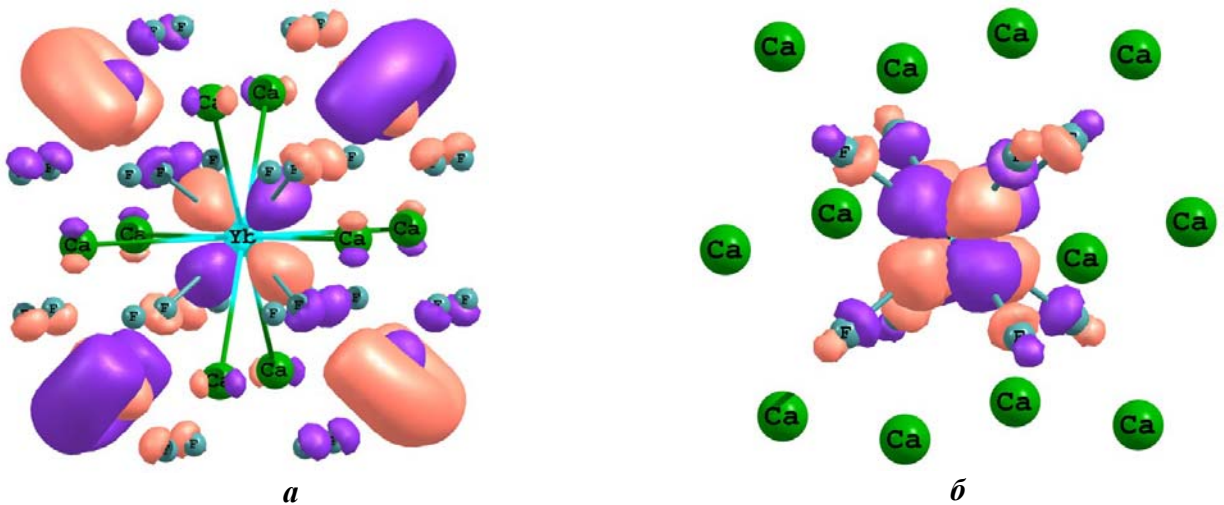


Рис. 87. Экситоноподобное состояние: *a* – электронное состояние, *б* – дырочное состояние

После оптимизации триплетного состояния смещения ближайших ионов фтора составили  $0,9\text{ \AA}$ . Однако состояния катионов оказались смешанными с состояниями иттербия (см. Рис. 87). Рассчитанные энергии люминесценции составили 4,6 эВ, что соответствует обычному  $df$  излучению. Аналогичные результаты получились и для  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ , в котором «аномальная» люминесценция не наблюдается.

- **Диагностика сцинтиляционных характеристик.** Проведены измерения температурных зависимостей светового выхода в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ , активированных  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{BaF}_2$ , активированных  $\text{Pr}^{3+}$ . Основные результаты приведены на Рис.88.

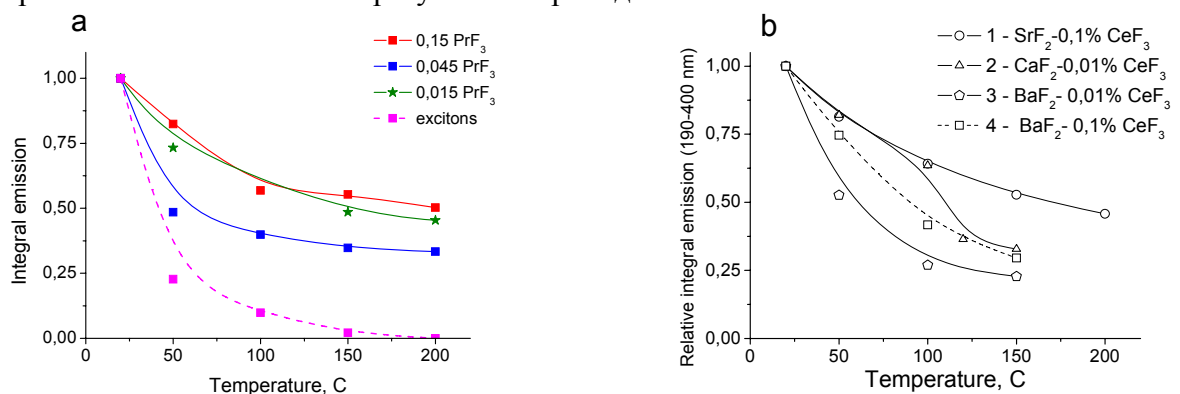


Рис. 88. Интегральный световой выход: (а)  $\text{BaF}_2$  с различными концентрациями  $\text{Pr}^{3+}$  (область интегрирования 190-400 нм) и экситонов в  $\text{BaF}_2$  (область интегрирования 240-400 нм); (б)  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , активированные  $\text{Ce}^{3+}$  (область интегрирования 190-400 нм).

Обнаружено, что кристаллы  $\text{BaF}_2:\text{Pr}$  и  $\text{SrF}_2:\text{Ce}$  имеют наилучшую температурную стабильность светового выхода. При увеличении концентрации активатора температурная стабильность светового выхода увеличивается, но при этом значительно уменьшается величина светового выхода в кристалле.

Также проводились измерения амплитудно-импульсных спектров в кристаллах  $\text{BaF}_2:\text{Ce}$  и  $\text{BaF}_2:\text{Pr}$  в сравнении с беспримесным  $\text{BaF}_2$  и  $\text{BGO}$ . Результаты приведены на Рис. 89.

Наибольший световой выход наблюдался в кристаллах  $\text{BaF}_2$ , активированных 0,045 %  $\text{PrF}_3$ , и  $\text{BaF}_2 - 0,3\%$   $\text{CeF}_3$ . Он составил порядка 90 процентов от  $\text{BGO}$ .

Полученные результаты позволяют заключить, что активация кристаллов  $\text{BaF}_2$  празеодимом приводит к заметному улучшению температурной стабильности светового выхода люминесценции, что делает возможным применение этих сцинтилляторов в гамма-каротаже. Однако, существенным недостатком является низкий световой выход, что приводит к плохому энергетическому разрешению этого сцинтиллятора. Поэтому требуются дополнительные исследования по возможности увеличения светового выхода в исследуемых кристаллах для применения  $\text{BaF}_2 - \text{Pr}^{3+}$  в качестве сцинтиллятора для гамма-каротажа.

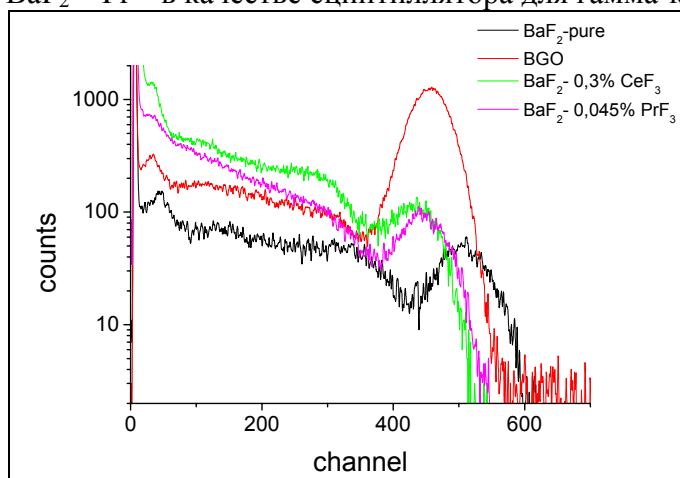


Рис. 89. Амплитудно-импульсные спектры  $\text{BGO}$ , “чистого”  $\text{BaF}_2$  и  $\text{BaF}_2:\text{PrF}_3$ ,  $\text{BaF}_2:\text{CeF}_3$

**Блок 2. Получение экспериментальных образцов мультикристаллического кремния размером  $125 \times 125 \times 250$  мм. Исследование кинетики восстановления кремния из высокочистых компонентов шихты (отв. исполнитель: д.ф.-м.н. А.И.Непомнящих, к.ф.-м.н. И.А.Елисеев)**

- Для исследования процесса восстановления кремния в Институте геохимии СО РАН запущены в эксплуатацию две установки: Редмет-10 для исследования кинетики протекания отдельных этапов восстановления и роли компонентов на выход кремния и электродуговая печь, позволяющая отрабатывать условия подготовки шихты и плавки кремния, приближенных к технологиям промышленного получения металлургического кремния при температурах до  $2000^\circ\text{C}$ . Нагреватель сконструирован специально для создания градиента, который позволяет проследить схему взаимодействия компонентов шихты и продуктов реакции.

- **Восстановление кварцитов.** Электродуговая печь разработана для проведения опытных плавки и отработки режимов. При одновременной загрузке до 10 кг шихты, печь проектировалась с возможностью розлива металлургического кремния путем изменения угла наклона каркаса печи. Установка собрана для первичных испытаний, имеет кирпичную футеровку, что позволяет производить локальные усовершенствования технологии ее работы. Проведены первые испытания дуговой печи с использованием древесного угля. На данном этапе работы были поставлены эксперименты при токе дуги 400А. Максимальный ток дуги 500А.

При проведении плавки в электродуговой печи к шихте предъявляется ряд важных требований. Известно, что физические свойства и химический состав кварцита оказывают значительное влияние на эффективность восстановления. Так, А.М. Варюшенков предполагал, что об активности материала можно судить по степени перехода кварца в кристобалит. Более ранний переход к стабильной модификации на высоких температурах и имеющей более низкую упру-

гость пара должен приводить к отрицательным результатам. Стоит упомянуть, что фазовые переходы первого рода приводят к разрушению материала и образованию мелкодисперсной фракции. В промышленности используется материал от 20мм и выше, так как более мелкая фракция препятствует отводу газа и тем самым нарушает технологический процесс. К восстановителю в электрометаллургии предъявляются более жесткие требования. Помимо очевидного требования к чистоте материала, необходимо учитывать нижеприведенные параметры:

– Реакционную способность восстановителя. В настоящее время используются два способа определения активности углерода. В первом способе через восстановитель при температуре 1500 °С пропускается газ  $\text{CO}_2$ . По интенсивности протекания судят о реакционной способности восстановителя, ГОСТ 10089-62. Второй способ основывается на пропускании через восстановитель газообразного  $\text{SiO}$  при температурах выше 2000 °С и по интенсивности реакции образования карбида кремния судят о реакционной способности восстановителя.

– Вторым аспектом, принятым на производстве является прочность углерода

– Одним из самых важных свойств восстановителя в электрометаллургии кремния является удельное сопротивление. Использование восстановителя с высоким электросопротивлением позволяет максимизировать температуру в горне печи и уменьшить потери энергии от токов растекания. Наиболее оптимальным является древесный уголь  $(1-10) \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

В связи с перечисленными требованиями к материалам были проведены исследования фазовых переходов первого рода кварцита месторождения Бурал-Сарьдаг. Построена схема пределов фазовых переходов при нагревании (Рис. 90).



Рис. 90. Фазовые переходы в диоксиде кремния.

Проведены испытания пироуглерода на реакционную способность путем пропускания газа  $\text{SiO}$  через данный восстановитель. При температуре до 1500 °С наблюдается значительное отклонение в осаждении пленки  $\text{SiO}_2$  на поверхности углерода, что косвенным образом может свидетельствовать о различной реакционной способности данных партий.

На основе шихты из кварцита месторождения Бурал-Сарьдаг и пироуглерода по стехиометрическому соотношению были проведены опытные плавки в установке Редмет-10. Результаты исследований не только позволили получить кремний при температурах 1900-2000 °С, но и поставить вопрос о важности исследования этапов протекания процесса. Так было установлено, что в процессе выдержки диоксида кремния на разных температурных полках, получаются различные соотношения компонентов процесса восстановления. Наиболее характерные результаты получены при выдержке шихты на температурных полках до образования кристобалита и после температуры образования. Для сравнения можно привести два образца с интенсивностями основных линий рентгенограммы (Табл. 7).

Возможно, данное явление связано не столько с фазовыми переходами, сколько с интенсивностью выделения газовой-жидких включений в интервале температур от 1000 до 1300 °С из кварцита.

Возможность контролировать время и температуру нагрева шихты с определенным градиентом позволяет построить на данном тепловом узле экспериментальную модель для исследования химизма карботермического процесса, что в свою очередь позволит исследовать возмож-



ность управления этим процессом.

Таблица 7.

Сравнение интенсивностей основных линий рентгенограммы образцов, прошедших восстановление в установке Редмет-10

№ образца	Интенсивности линий			Примечание
	SiC d=2,51(10) (Å),	SiO <sub>2</sub> (Å),	Si d=3,13(10) (Å),	
3-1-B	2700	400	1450	Плавное повышение температуры до 1900 °С с температурной полкой при 1300 °С, крышка на тигле
4-1-B	2300	1000	680	Плавное повышение температуры до 1900 °С с температурной полкой при 800 °С, крышка на тигле

• **Брикетирование шихты.** Для повышения выхода кремния при низких температурах и при необходимости использовать мелкодисперсный восстановитель используется брикетированная или гранулированная шихта (Рис. 91). В большинстве работ по брикетированию в качестве связующего компонента использовались лигнин, жидкое стекло, пек – как правило, или взрывоопасные вещества, или вещества со сравнительно высоким содержанием примесей. Нами исследуется возможность изготовления брикетов, пригодных для использования в процессе получения солнечного кремния, в которых в качестве связующего компонента используется гель кремниевой кислоты. Проведены первые испытания с разными условиями, начиная от соотношений SiO<sub>2</sub>:C и заканчивая габаритами самого брикета.

Результаты по изучению возможности использования силикагеля можно считать удовлетворительными, но технология брикетирования требует доработки.

В процессе испытания электродуговой установки при токе до 400А использовалась шихта из кварцита и древесного угля по стехиометрическому соотношению. Использовалась фракция кварцита +1-10мм, углерода +0,5-10мм. Первичные испытания исключали возможность погружения электрода в шихту и процесс ее досыпки, что нарушало технологический процесс. В результате испытаний получены смесь кварца, кварцевого стекла и карбид кремния. Поставлены задачи по созданию приспособления для подачи шихты, тигля для проведения технологических испытаний и нагревателя для предпускового разогрева печи, также запланировано проведение плавки на токе до 500А.



Рис. 91. Брикеты.

• **Отработка параметров роста.** Для отработки режимов роста проводились эксперименты по выращиванию мультикристаллов кремния с различными скоростями перемещения тигля в тепловом поле. Прочие параметры, такие, как температурный градиент и исходное сырье, оставались неизменными. В качестве материала тигля использовался стеклоуглерод, так

как он не вступает в реакцию с расплавом кремния и не ограничивает время ростового процесса.

Кристалл «А», полученный со скоростью роста 5 мм/ч, обладает характерной для мульткристалла направленной столбчатой структурой (Рис. 92). В средней части кристалла «В» наблюдается срыв роста кристаллитов, идущих от дна тигля. Для данного образца скорость роста составляла 10 мм/ч. В кристалле «С», выращенном со скоростью 15 мм/ч, срыв произошёл уже на начальной стадии ростового процесса. Размеры области с нарушением столбчатой структуры в кристалле «С» значительно превышают размеры той же области в кристалле «В».

Сопоставляя данные химического анализа образцов со структурными характеристиками кристаллов, можно заключить, что в кристаллах «В» и «С» произошёл срыв нормального роста и захват примесей фронтом кристаллизации. Данный факт свидетельствует о возникновении концентрационного переохлаждения в кристаллах «В» и «С», которое является причиной видимых нарушений столбчатой структуры. Анализируя кристалл «А», отметим, что в процессе роста произошло не только формирование нормальной столбчатой структуры кристалла, но и эффективная очистка сырья от примесей металлов. Верхняя часть слитка толщиной около 10 мм, где концентрации примесей превосходят их концентрации в основной части слитка в десятки и даже в сотни раз, может быть легко отрезана от кристалла.

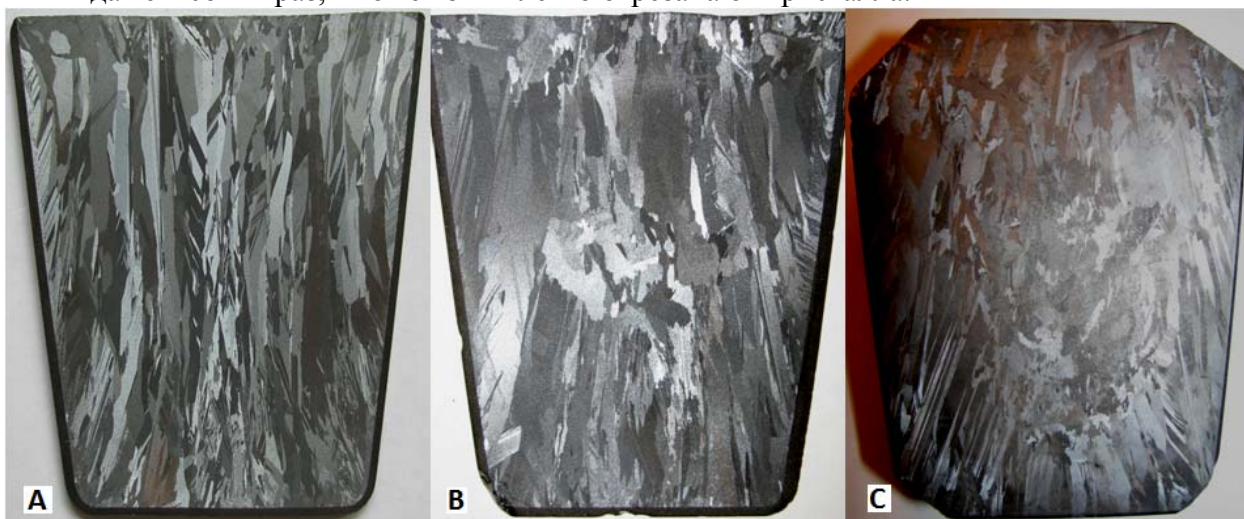


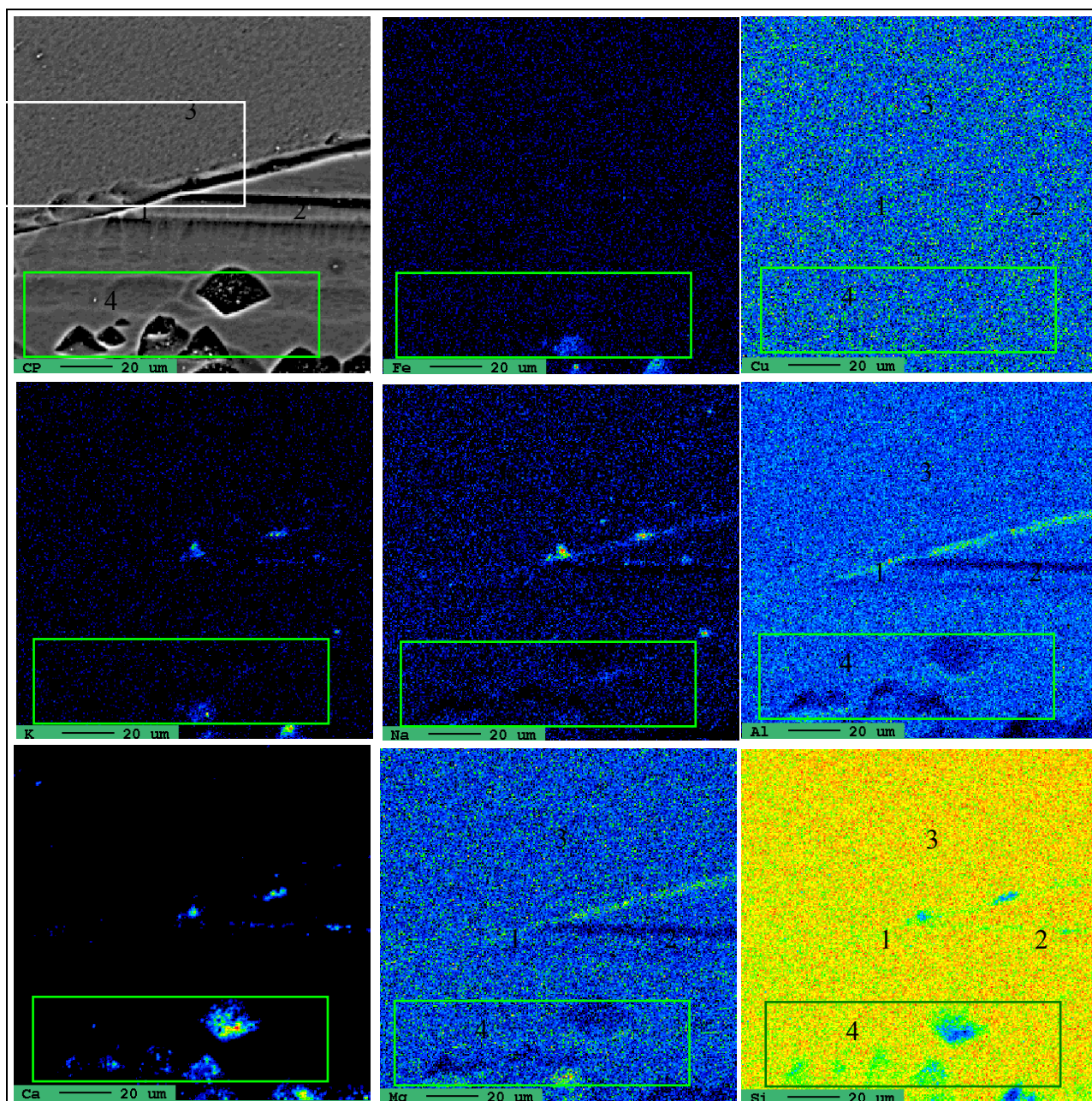
Рис. 92. Изменение структуры кристалла при различных скоростях роста.

- **Исследования структуры.** Металлографические исследования структуры поверхности мультикремния (МК) проводились с помощью оптической микроскопии в отраженном свете. Исследовалась макро- и микроструктура мультикремния при увеличении до 800 крат. Поверхность образцов предварительно подвергалась механической полировке алмазной пастой, химической очистке от внешних загрязнений в  $CCl_4$ , в кипящей дистиллированной воде, обработке полирующим кислотным травителем (полирующая смесь  $HF$  и  $HNO_3$ ) и химическому кислотному травлению (травитель кремния N для плоскостей  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{100\}$ ) согласно стандарту ASTM.

В процессе металлографических исследований были выбраны следующие участки поверхности МК: различного вида межзеренные границы (МЗГ), дислокации, бездефектные области зерен.

Примесный состав изучался методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на микроанализаторе JXA 8200 (JEOL, Япония), укомплектованном энергетическим (MiniCup) и 5-ю волновыми спектрометрами. Исследование кристаллов проводилось в режимах электронного микроскопа во вторичных и обратно рассеянных электронах и количественного микроанализа с помощью энергетического и волновых спектрометров с кристаллами-анализаторами LDE1, LDE2, TAP, TAPN, PET, PETH, LiF и LiFH. Основное достоинство метода – возможность локального определения химического состава вещества и характера вхождения тех или иных элементов в исследуемый материал.

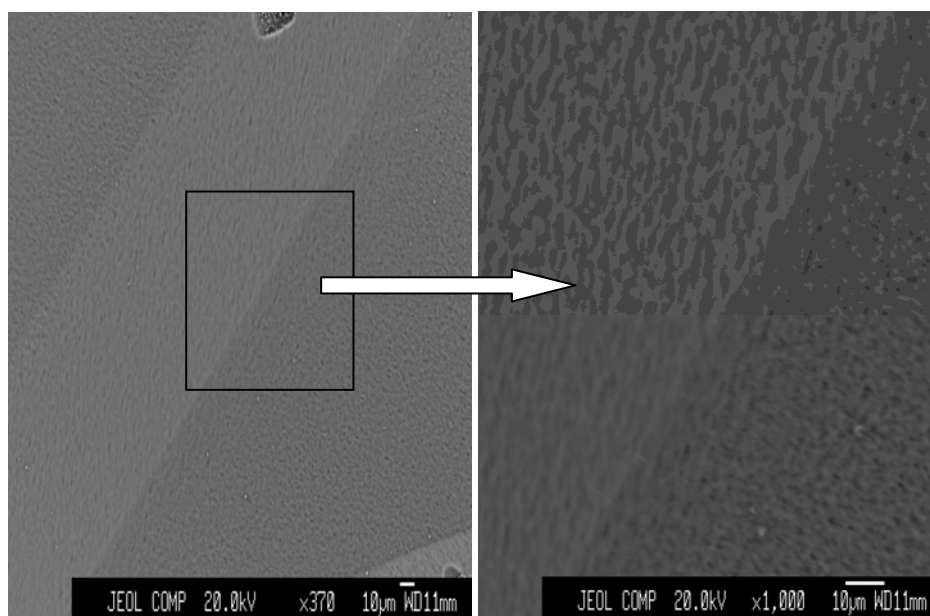
Выбранные участки поверхности включали в себя все структурные особенности материала (различных размеров зерна, множество видов МЗГ, одиночные и множественные дислокации, точечные включения). На Рис. 93 изображен участок поверхности МК, на котором дислокации присутствуют в интересующей нас области



**Рис. 93.** Изображение фрагмента поверхности МК в обратно рассеянных электронах (CP) и рентгеновских лучах железа (Fe), меди (Cu), калия (K), натрия (Na), алюминия (Al), кальция (Ca), магния (Mg) и кремния (Si): 1) изогнутая МЗГ; 2) прямая ровная МЗГ; 3) малодефектная область зерна; 4) дислокации

Светлые области на изображении в обратно рассеянных электронах соответствуют поверхности материала, отличающейся от чисто кремниевой наличием других элементов или неровностями поверхности. При внимательном рассмотрении Рис. 93 отчетливо видно, что месторасположение примесей напрямую связано с дефектами: границы 1 и 2 продекорированы ямками травления, в них расположены примесные включения, нарушение прямолинейности границы 1 можно объяснить присутствием на ней дислокаций; в зерне 3 находятся редко рас-

положенные одиночные дефекты, внутри которых отмечены по одному включению натрия и кальция, в остальной области зерна не обнаружены ни дефекты, ни примеси; зерно 4, в отличие от зерна 3, характеризуется высокой плотностью дислокационных ямок травления, содержащих различные химические соединения. На фрагменте поверхности МК, показанном на Рис. 93, изучалось также распределение P, Ti, Ni, Zn, S, V и Cr, для которых карты распределения подобны приведенной для меди (Cu) и означают, что в виде отдельных локализаций эти элементы здесь не встречаются. Фоновая концентрация или отсутствие в объекте элемента соответствует цвету изображения от черного до синего, а максимальное содержание элемента на данном участке определяется цветом от голубого до красного. На границе 1 расположены Mg, Al, Na и K, причем Al и Mg распределяются относительно равномерно вдоль линии границы, тогда, как Na и K, располагаются локально: и те, и другие, судя по взаимному расположению, попарно находятся в соединениях. В области 4 расположена большая часть примесей, среди которых Fe, Mg, Al, Ca и частично Na с K, все они локализованы в дислокациях. На Рис. Рис. 94 показана прямолинейная чистая граница без каких-либо дефектов. Видно, что даже при увеличении в 1000 крат граница сохраняет прямолинейность и бездефектность. Так выглядят все границы, на которых отсутствуют поверхностные дефекты.



**Рис. 94. Изображение фрагмента поверхности МК в обратно рассеянных электронах при разных увеличениях ( $\times 370$  и  $\times 1000$ ).**

Появление примесных элементов на границах связано с наличием дислокаций (отрезок 1 на Рис. 95). Все наблюдаемые включения элементов-примесей (Fe, S, Ca, Al, Na, K, Cu, Ti, V, Cr, Ni) имеют небольшие размеры (не более 2-3 мкм) и сосредоточены «внутри» дислокационных ямок травления независимо от того, где находятся эти ямки – на МЗГ или в зерне. Второй отрезок МЗГ является примером границы, верхний край которой подкорирован продолговатыми ямками травления, внутри которых находятся включения, по большей части состоящие из Cr, Al, Ni и Fe, а также из Cu, V, Ti и S. Такие элементы, как Ca, Na и K, локализованы в ямках травления по поверхности зерен, примыкающих к приведенной границе. Видно, что элементы-примеси на границах зерен локализуются исключительно в области дефектов, расположенных на МЗГ, в остальных случаях границы не содержат примесей.

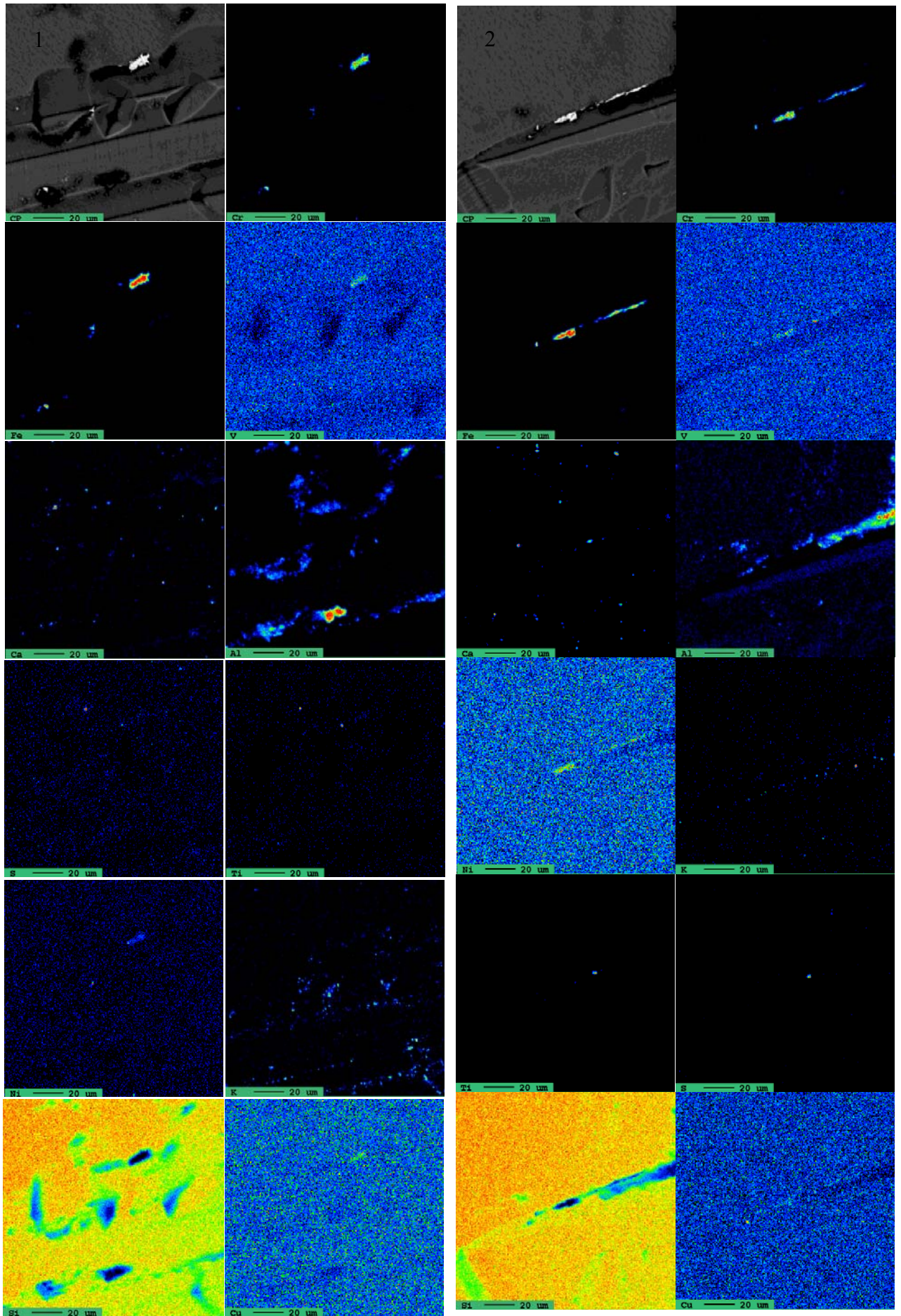


Рис. 95. Изображение ( $\times 800$ ) отрезков МЗГ в обратно рассеянных электронах и рентгеновских лучах указанных элементов. 1 – граница с дислокациями и 2 – граница с ямками травления

- **Полный цикл получения «солнечного» кремния.** Для реализации разработанной технологии получения кремния для солнечной энергетики была создана уникальная экспериментальная линия, позволяющая полностью воспроизвести и отработать в лабораторных условиях процессы получения кремния.

Линия включает в себя (Рис. 96) три установки. Электродуговая печь (Рис. 96 А) позволяет изучать процессы восстановления диоксида кремния в электрической дуге. На этой печи в лабораторных условиях были воспроизведены процессы, происходящие при получении металлургического кремния, и получен кремний, предназначенный для дальнейшей переработки в солнечные элементы.

Экспериментальная высокотемпературная печь (Рис. 96 Б) позволяет изучать процессы, происходящие при рафинировании кремния различными газовыми смесями. На данной установке отрабатывается технология промышленного удаления бора, фосфора, щелочных и щелочноземельных металлов.

Ростовая установка (Рис. 96 В) позволяет выращивать блоки мультикремния (Рис. 96 Д) сечением 125×125 и высотой до 350 мм.

Таким образом впервые в мире в лабораторных условиях создана полная экспериментальная линейка по получению кремния «солнечного» качества, позволяющая воспроизвести промышленные процессы получения кремния и на практике отработать технологию получения кремния для солнечной энергетики.

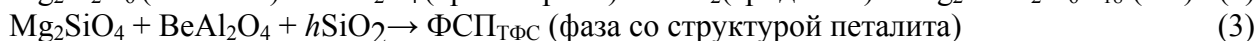
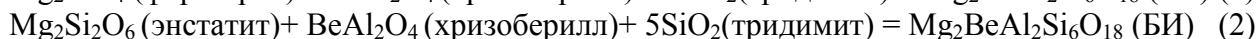
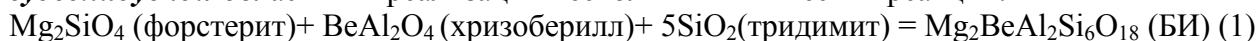


Рис. 96. Лабораторная линия полного цикла получения мультикремния для изготовления солнечных элементов:  
А – Дуговая печь для восстановления двуокиси кремния до кремния. Аналог металлургической печи для получения кремния.  
Б – Высокотемпературная печь. Предназначена для изучения процессов барботирования кремниевого расплава. Аналогов не имеет.  
В – Печь для выращивания слитков мультикремния.

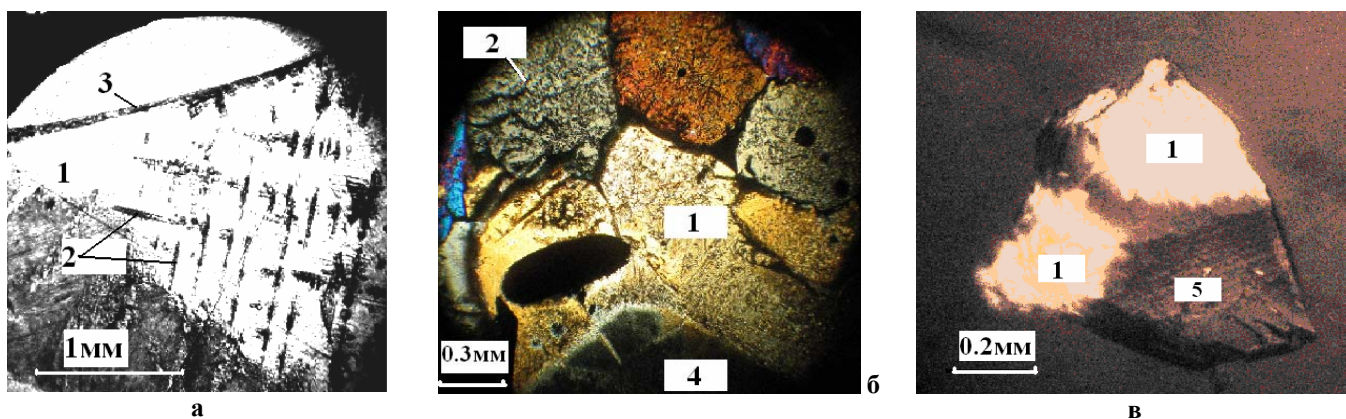
**Блок 3. Получение кристаллов твердых растворов на основе бериллиевого индиалита из конгруэнтно плавящихся композиций (отв. исполнители: к.г.-м.н. М.А. Михайлов, к.г.-м.н. Т.В.Демина)**

- Кристаллооптически доказана **конгруэнтность плавления** бериллиевого индиалита (БИ) - установлением факта образования однородного прозрачного стекла без кристаллических фаз из поликристаллического слитка БИ, предварительно синтезированного методом твердофазного синтеза (ТФС).

Выявлено, что область монофазного существования структуры БИ довольно узка и расположена выше и ниже температуры его плавления  $\sim$  в интервале  $(-20^\circ) \leq T_{пл} \text{ БИ} \leq (+20^\circ\text{C})$ . При этом показано, что в **надликвидусной** части диаграммы состояния **структура** этого соединения формируется в расплаве в результате **эстафетного** механизма преобразования координационных чисел (**КЧ**) магния и алюминия ( $\text{MgO}_4 + \text{AlO}_4 \rightarrow \text{MgO}_6 + \text{AlO}_4$ ), а в **субсолидусной** области (при твердофазном взаимодействии) является результатом проявления **маятникового** механизма для **КЧ<sup>Mg</sup>** и **векторного** (однонаправленного) для **КЧ<sup>Al</sup>** ( $\text{MgO}_6 + \text{AlO}_6 \rightarrow \text{MgO}_4 + \text{AlO}_4 \rightarrow \text{MgO}_6 + \text{AlO}_4$ ). На **фазовом уровне** это соответствует в **расплавной** среде постепенной (при уменьшении температуры) смене ассоциаций структурных мотивов (**ФС<sub>П,распл.</sub> + Ве-муллит**  $\rightarrow$  **ФС<sub>П,распл.</sub> + сапфирин**  $\rightarrow$  **БИ**) и в **субсолидусной** области – в реализации нескольких химических реакций:



**Кристаллизация расплава** твердофазного спека **стехиосмеси БИ**, содержащего до 7% примеси тридимита, привела в **окислительных** условиях к формированию в конечном слитке (кроме основного соединения, – БИ) дендритов другой  $\text{SiO}_2$ -фазы [низкотемпературного кристобалита (Рис. 97 а)]. Здесь установлена значительная неоднородность твердых растворов на основе БИ: при среднем их составе  $\text{Mg}_{1,98}\text{Be}_{1,00}\text{Al}_{2,14}\text{Si}_{5,88}\text{O}_{18}$ , наряду с одним зерном стехиометричного состава ( $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ), все остальные (15 участков) слитка в разной степени отклонялись от стехиометричности: по Mg – от 1,95 до 2,03, по Al – от 1,97 до 2,26, по Si – от 5,77 до 5,99 при условно-постоянном количестве Ве (1,00 ф.е.).



**Рис. 97. Характер БИ (1), кристаллизующегося из собственного расплава:** (а) – БИ, спонтанно образовавшийся из стехиометричного расплава, с выделениями дендритов кристобалита (2) под поверхностью слитка (3) (опыт КРЛ2/21), (б) – БИ с микропримесью кристобалита (2), образовавшиеся из стехиометричного расплава в присутствии затравки (4) (опыт СЗВН-2); (в) – зерна беспримесного БИ, сформировавшиеся из нестехиометричного расплава (5) бертоллида  $(\text{Mg}_{1,824}\text{Al}_{0,167})\text{Be}(\text{Al}_{2,167}\text{Si}_{5,833})\text{O}_{18}$  (опыт СЗВН-4).

Исследование фазообразования и температур плавления в 3 рядах: БИ- $\text{Y}$  ( $\text{Y}$  - Ве-муллит,  $\text{BeAl}_6\text{Si}_4\text{O}_{18}$ , при реализации схемы изоморфизма  $\text{Mg} + \text{Si} \rightarrow 2\text{Al}$ ), БИ- $\text{Z}^{\text{Si}}$  (БИ-поле шпинели, части линии  $\text{SiO}_2$ - БИ-поле шпинели), БИ- $\text{Z}$  (проекции ряда БИ- $\text{Z}^{\text{Si}}$  на плоскость изоконцентрации Ве=1



ат. ед.): а) выявило очень сглаженную дистектику (максимум Tпл) 1371°C в ряду БИ-У для нестехиометрической композиции  $(\text{Mg}_{1,824}\text{Al}_{0,167})\text{Be}(\text{Al}_{2,167}\text{Si}_{5,833})\text{O}_{18}$ ; б) показало явное понижение Tпл композиций при их смещении от ряда БИ-У к БИ-Z и далее от БИ-Z к БИ-Z<sup>Si</sup> (т.е. при обогащении BeO).

По завершении проекта (2009 г) достигнута его цель и получены дополнительные результаты:

– **Кристаллизация расплава** твердофазного спека **стехиомеси БИ** со следами форстерита в **восстановительных** условиях на затравку безводного кордиерита, синтезированного в раствор-расплавной среде (оп. СЗВН-2), завершилась образованием слитка, где наряду с 97%БИ отмечено до 1% тридимита, 1% форстерита, знаки ФСП (Рис. 97 б)

– Поиск составов **конгруэнтно плавящихся композиций** на основе БИ, длившийся на протяжении всего проекта, завершился выбором двух нестехиометричных составов:  $(\text{Mg}_{1,824}\text{Al}_{0,167})\text{Be}(\text{Al}_{2,167}\text{Si}_{5,833})\text{O}_{18}$  (Мр-2 из ряда БИ-У =  $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ - $\text{BeAl}_6\text{Si}_4\text{O}_{18}$ ) и обогащенного бериллием  $(\text{Mg}_{1,81}\text{Al}_{0,19})(\text{Be}_{1,09}\text{Al}_{2,08}\text{Si}_{5,84})\text{O}_{18}$ , отвечающего составу заключительных слоев призмы индивида, полученного в окислительных условиях (оп. КР 2/1). Отсутствие примесей в БИ, полученном из расплава первого из этих составов (Рис. 97 в), а также однородность показателя преломления (1,544) стекла в объеме всего этого слитка, говорят о верности такого заключения для этой композиции.

– Получено основание для отнесения бериллиевого индиалита (БИ) к **бертоллидам** – (по [Ормонт, 1969], соединениям переменного состава, отличающимся тем, что вещество, на котором основана фаза, лежит за пределами области гомогенности, а максимум свойства не совпадает с дальтоновской точкой). В нашем случае, дальтоновской точкой является  $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  (стехиометричный БИ), а бертоллидами – отмеченная выше конгруэнтно плавящаяся композиция на основе БИ;

– Предложено называть **методом проявления структуры расплава** разработанный нами комплексный метод описания структуры силикатных расплавов на локальном, фазовом и текстурном уровнях,

– Впервые установлено, что при твердофазном синтезе БИ, образуется **расплав** промежуточной фазы ФСП<sup>ТФС</sup>, и обнаружено, что именно этот расплав является средой, в который происходит формирование основной части конечного продукта другой конституции - БИ (путем преобразования  $\text{MgO}_4$  в  $\text{MgO}_6$  и  $\text{AlO}_6$  в  $\text{AlO}_4$ ). Таким образом, впервые показано, что фаза со структурой петалита (ФСП) генетически связана с БИ (соединением структурного типа берилла) и играет посредническую роль промежуточного метастабильного соединения не только выше температуры плавления БИ, но и ниже ее.

– Основываясь на основной характеристике локальных фрагментов расплава БИ выдвинуто понятие «**кристаллохимический зародыш**», под которым понимается полиэдр, задающий структурный тип соединения, формирующегося в среде выбранного состава, Т-Р- и агрегатного состояния вещества.

– Предложено оценивать **склонность соединения структурного типа берилла к конгруэнтному плавлению** по степени искажения кольцевой тетраэдрической позиции Т1. Судя по величине отношения межатомных расстояний  $(\text{O}-\text{O})_{\text{max}}/(\text{O}-\text{O})_{\text{min}}$  в позиции Т1 раствор-расплавного Cs-БИ (1,012 ~ 1,2 отн %), внедрение цезия в эту структуру **увеличивает** искажение этого тетраэдра по отношению к номинально чистому БИ состава  $\text{Mg}_2(\text{Be}_{0,98}\text{Al}_{2,02})(\text{Si}_{5,71}\text{Al}_{0,29})\text{O}_{18}$ , выращенному из расплава  $\{(\text{O}-\text{O})_{\text{max}}/(\text{O}-\text{O})_{\text{min}} = 0,6\}$ , к вхождению других примесных компонентов:  $(\text{Cr}^{2+}_{0,22} + \text{Cr}^{3+}_{0,03} + \text{Al}_{0,13})$  в октаэдр с одновременным внедрением  $(\text{Na}_{0,09} + \text{K}_{0,05})$  в R-позицию в Cr-БИ: (~ 0,8 отн %) или  $(\text{V}^{3+}_{0,14} + \text{Fe}^{2+}_{0,10})$  в октаэдр V-Fe-БИ: ~ 0,9 отн %. Таким образом, изоморфное вхождение Cr, V и Cs в существенно восстановительных условиях раствор-расплавного способа кристаллизации ухудшило способность БИ к конгруэнтному плавлению.