

Федеральное агентство научных организаций

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. А.П. ВИНОГРАДОВА СИБИРСКОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 535.343.2

№ госрегистрации 01201351655

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИГХ СО РАН

чл.-корр. РАН

\_\_\_\_\_ В.С.Шацкий

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2014 г.

ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

Комплексное исследование структуры, оптических, электрофизических  
характеристик и разработка методов выращивания кристаллических материалов с  
прогнозируемыми свойствами  
№ 0350-2014-0001  
(промежуточный)

Научный руководитель темы

\_\_\_\_\_ д.ф.-м.н. профессор А.И.Непомнящих  
подпись, дата

Иркутск 2014

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель темы, д-р  
физико-математических наук,  
профессор

А.И. Непомнящих

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Ответственные исполнители темы:

д-р физико-математических наук

Е.А. Раджабов (раздел 1)

\_\_\_\_\_

подпись, дата

кандидат геолого-минералогических  
наук

М.А. Михайлов (раздел 2)

\_\_\_\_\_

подпись, дата

д-р физико-математических наук,  
профессор

А.И. Непомнящих (раздел  
3)

\_\_\_\_\_

подпись, дата

УДК 535.343.2

## Реферат

Отчет включает 24 стр., 13 илл., 1 табл., 3 ист.

Ключевые слова: твердотельные материалы, твердотельные детекторы, мультикристаллический кремний, бериллиевый индиалит, гамма-каротаж.

Основной целью исследования является разработка новых эффективных твердотельных детекторов для гамма-каротажа, поиска частиц темной материи и других применений, разработка метода выращивания хром-содержащих монокристаллов бериллиевого индиалита из собственного расплава и разработка технологий получения особо чистого кварцевого концентрата и мультикристаллического кремния для солнечной энергетики

Задачи на 2014 г.:

1. Оптическая спектроскопия кристаллов  $MgF_2$ ,  $LaF_3$  с примесями редких земель. Квантово-химические расчеты кристаллов с Ce, Pr с учетом спин-орбитального взаимодействия.

2. Кристаллизация хромсодержащих бериллиевых индиалитов перспективных составов, синтезированных золь-гельным методом.

3. Изучение кинетики фазовых переходов в кварцевом материале различного генезиса. Моделирование процессов карботермического восстановления и рафинирования кремния.

Эффективной средой для сцинтилляционных детекторов являются кристаллы фторида стронция, активированные трехвалентными ионами празеодима и церия. Для достижения высокого энергетического разрешения необходимо избавиться от так называемого задержанного процесса рекомбинации, связанного с промежуточным захватом горячей дырки центром захвата.

В результате золь-гельной пробоподготовки и низкой скорости кристаллизации (0.05 мм/час) получен зеленый хром-содержащий бериллиевый индиалит.

В результате комплексных минералого-петрографических, технологических и аналитических работ изучена кинетика фазовых переходов и разработана технологическая схема обогащения суперкварцитов Восточного Саяна. Изготовлена экспериментальная партия кварцевых концентратов и кварцевое стекло. Определены характеристики кремния, восстановленного из обогащенного кварцевого сырья кремния.

## Содержание

|   |    |
|---|----|
| Введение                                      | 5  |
| Раздел 1 Твердотельные детекторы              | 6  |
| Раздел 2 Бериллиевый индиалит                 | 15 |
| Раздел 3 Кремний для солнечной энергетики     | 17 |
| Основные результаты проведённого исследования | 21 |
| Список публикаций по теме                     | 22 |
| Список использованных источников              | 24 |

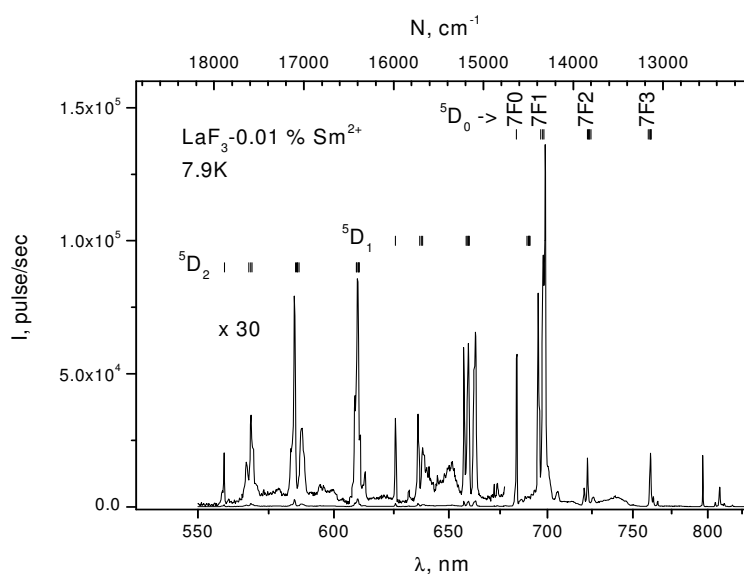
## **Введение**

Необходимость разработки методов получения твердотельных материалов с заданными оптическими, электрофизическими и физико-механическими свойствами определяется, прежде всего, требованиями современных направлений развития электроники, фотоники и других областей техники. Комплексное исследование структуры и физических свойств разрабатываемых материалов является необходимой базой для разработки методов и технологий получения кристаллических материалов. Проект состоит из трех блоков, связанных с созданием новых эффективных твердотельных детекторов для гамма-каротажа, регистрации частиц темной материи и других применений, разработкой метода выращивания хром-содержащих монокристаллов бериллиевого индиалита из расплава и технологий получения особо чистого кварцевого концентрата и мульткристаллического кремния для солнечной энергетики.

## Раздел 1 Твердотельные детекторы

### 1.1 Оптическая спектроскопия кристаллов $\text{LaF}_3$ с примесями редких земель

На опытном участке выращена серия кристаллов фторида лантана с примесями редкоземельных фторидов (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb) с концентрациями 0.01, 0.1 и 0.3 моль %. Измерены оптические спектры редкоземельных ионов в кристаллах фторида лантана в области длин волн 120-400 нм ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) и в области 200-900 нм (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb), а также кривые термостимулированной люминесценции кристаллов фторида лантана с редкоземельными ионами.



**Рисунок 1.** Спектры свечения ионов  $\text{Sm}^{2+}$  в кристаллах  $\text{LaF}_3-0.01 \text{SmF}_3$  при температуре  $7.9\text{K}$ . Левая часть спектра в интервале длин волн 550-680 нм показана при увеличении в 30 раз. Над линиями показаны группы переходов  $^5D_j - ^7F_j$ .

Исследованы оптические спектры и электропроводность кристаллов  $\text{LaF}_3$ , содержащих ионы  $\text{Sm}^{2+}$ . Группы линий свечения 560-620 нм, 650-690 нм и 680-770 нм при температуре  $7.9\text{K}$  обусловлены переходами с уровней  $^5D_2$ ,  $^5D_1$ ,  $^5D_0$  на уровни  $^7F_j$  иона  $\text{Sm}^{2+}$  (рисунок. 1.).

Излучательные переходы с уровня  $^5D_0$  характеризуются временем затухания 8.9 мсек и температурным тушением в интервале  $70-160\text{K}$ .

Многочисленными исследованиями установлено, что проводимость  $\text{LaF}_3$  обусловлена миграцией вакансий фторов [см. например Roos A. et al., 1985]. При введении двухвалентных ионов Ba, Sr, Ca проводимость  $\text{LaF}_3$  значительно увеличивается, что вызвано образованием при выращивании кристалла зарядокомпенсирующих анионных вакансий. Таким образом, по величине электрической проводимости можно

судить о концентрации анионных вакансий. Нами обнаружена линейная зависимость электрической проводимости кристаллов от величины полос поглощения ионов  $\text{Sm}^{2+}$ , что вызвано наличием анионных вакансий, компенсирующих недостаточный заряд ионов  $\text{Sm}^{2+}$ . Длинноволновая полоса поглощения при 600 нм, отсутствующая в спектрах возбуждения, обусловлена переходом с 4f  $\text{Sm}^{2+}$  на 1s-уровень анионной вакансии. Полосы поглощения с длиной волны менее 520 нм обусловлены переходами 4f-5d в ионах  $\text{Sm}^{2+}$ .

Начато исследование диэлектрических потерь в кристаллах фторида лантана, обусловленных диполями  $\text{TR}^{2+}$ -анионная вакансия, где TR – Sm, Eu. Обнаружены пики на кривых температурной и частотной зависимостей мнимой диэлектрической проницаемости, которые описываются переориентацией диполей. Вероятно пики вызваны скачками анионной вакансии около двухвалентного редкоземельного иона  $\text{TR}^{2+}$  (Sm, Eu).

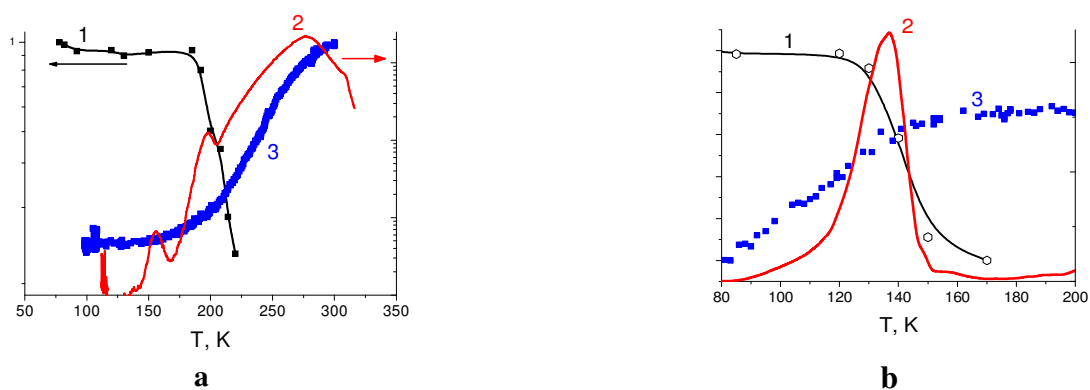
Были продолжены исследования двухвалентных ионов церия и празеодима в щелочноземельных фторидах. Полосы поглощения, связанные с 5d-4f переходами в ионах  $\text{Ce}^{2+}$ , наблюдались в области 7070 и 8800  $\text{cm}^{-1}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Ce}$  и в области 6400  $\text{cm}^{-1}$  и 8080  $\text{cm}^{-1}$  в  $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ . После рентгеновского облучения в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Pr}$  появляются полосы в области 9000-35000  $\text{cm}^{-1}$  и в области 8000-24000  $\text{cm}^{-1}$  в кристаллах  $\text{SrF}_2\text{-Pr}$ . Эти полосы связаны с появлением в облученных кристаллах двухвалентных ионов празеодима. В  $\text{CaF}_2$  ионы  $\text{Pr}^{2+}$  стабильны при комнатной температуре. Наблюдаемые полосы поглощения имеют сильную температурную зависимость. Так, в кристаллах  $\text{CaF}_2$  при комнатной температуре эти полосы не имеют структуры, при охлаждении тонкая структура в спектрах проявляется. В кристаллах  $\text{SrF}_2$  ионы  $\text{Pr}^{2+}$  наблюдаются только при низких температурах.

Установлено, что уширение линий, соответствующих 5d-4f переходам в ионе  $\text{Ce}^{2+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$ , обусловлено рамановским двухфононным механизмом. Рассчитаны константы электрон-фононного взаимодействия для  $1G_4^0 \rightarrow 3H_4$  и  $1G_4^0 \rightarrow 3H_5$  переходов. Они составили 959  $\text{cm}^{-1}$  и 1256  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно.

Исследовались процессы термического разрушения ионов  $\text{Pr}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{2+}$  в кристаллах  $\text{SrF}_2$ . Если совместно рассмотреть процесс термического разрушения ионов  $\text{Pr}^{2+}$  (рисунок 2b, кривая 1), температурную зависимость 5d-4f рентгенолюминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  (рисунок 2b, кривая 2) и кривую ТСЛ, связанную с 5d-4f свечением иона  $\text{Pr}^{3+}$ , то видно (рисунок 2b, кривая 3), что рост интенсивности рентгенолюминесценции начинается в области, в которой с одной стороны происходит разрушение ионов  $\text{Pr}^{2+}$ , а с другой –

термовысвечивание дырочных  $V_{kA}$  центров (пик ТСЛ в области 140 К). Сначала происходит захват «горячего» электрона ионом  $Pr^{3+}$  с образованием  $Pr^{2+}$ , а захват «горячей» дырки идет не ионом активатора, а дырочным центром ( $V_{kA}$  центр). Далее идет освобождение дырки из этого центра и ее захват ионом активатора  $Pr^{2+}$  с последующей излучательной рекомбинацией. Такой механизм получил название «задержанного» последовательного электрон-дырочного захвата.

В кристаллах, активированных ионами церия, помимо вышеописанного процесса, протекающего при 200 К, в процессах переноса энергии при более высоких температурах участвуют некие электронные ловушки, которым соответствует более высокотемпературный пик в ТСЛ (рисунок 2а). Наличие таких центров приводит к затягиванию времени сцинтилляций.

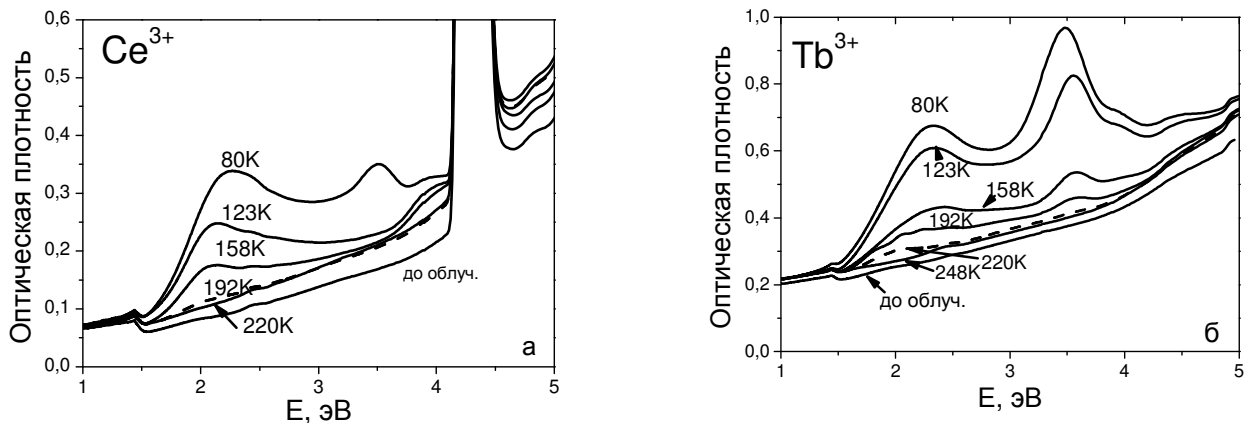


**Рисунок 2.** Кривая термического разрушения ионов  $Ce^{2+}$  (а) и  $Pr^{2+}$  (б) в кристаллах  $SrF_2$  (кривая 1) в сравнении с температурной зависимостью рентгенолюминесценции (кривая 2) и термостимулированной люминесценцией ионов  $Ce^{3+}$  (кривая 3).

После радиационного окрашивания при 80 К кристаллов  $BaF_2$ , активированных  $Ce^{3+}$  (рисунок 3 а) и  $Tb^{3+}$  (рисунок 3 б), в спектрах поглощения наблюдаются полосы с максимумами при 2.3 эВ и 3.4 эВ. Эти же полосы наблюдаются в радиационно-окрашенных неактивированных кристаллах  $BaF_2$  [Nepomnyashchikh A.I. et al., 2002a] и обусловлены формированием F- и  $V_k$ - центров. Исследование термического разрушения радиационных дефектов к кристаллам  $BaF_2$  показало, что при нагревании кристаллов наблюдается изменение спектров поглощения (рисунок 3).

Полоса поглощения с максимумом при 3.4 эВ в спектре кристалла  $BaF_2$ -Ce разрушается при нагревании кристалла до 123 К, что связано с разрушением  $V_k$ -центров. Полоса поглощения с максимумом при 2.3 эВ сдвигается в область низких энергий при нагревании кристалла до 123 К и полностью разрушается при нагревании кристалла до 220 К.





**Рисунок 3.** Спектры поглощения кристаллов  $\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$  и  $\text{BaF}_2\text{-TbF}_3$ , радиационно окрашенных при 80К и нагретых до указанных температур. Все спектры измерены при 80 К.

В спектре поглощения радиационно-окрашенного кристалла  $\text{BaF}_2\text{-Tb}$ , нагретого до температуры 123 К, наблюдается разрушение полосы поглощения  $V_K$  центров (3.4 эВ), однако при дальнейшем нагревании кристалла наблюдается полоса поглощения с максимумом при 3.6 эВ, которая разрушается при нагревании кристалла до 220К. Полоса поглощения F-центров с максимумом при 2.3 эВ сдвигается в низкоэнергетическую область (максимум при 2.03 эВ) и разрушается при нагревании кристалла до  $\approx 250$  К.

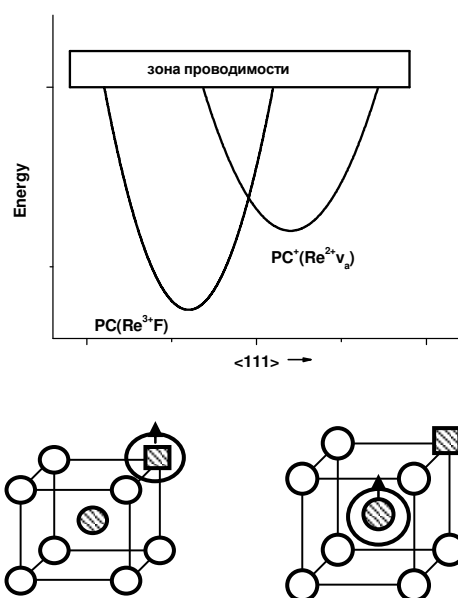
Все полосы поглощения лежат в области поглощения ионизированных фотохромных центров, образующихся в радиационно-окрашенных при 80 К кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ , активированных  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Исследуемые кристаллы  $\text{BaF}_2$  не окрашиваются при комнатной температуре, поэтому фотохромное преобразование не наблюдается в этих кристаллах. Положения максимумов полос в спектрах поглощения радиационно-окрашенных кристаллов  $\text{BaF}_2$  не зависят от примеси и совпадают с максимумами полос поглощения в радиационно-окрашенных неактивированных кристаллах  $\text{BaF}_2$ . Это свидетельствует о том, что полосы поглощения в спектрах радиационно-окрашенных кристаллах  $\text{BaF}_2$ , активированных примесями трехвалентных редкоземельных элементов, не принадлежат фотохромным центрам.

Полоса поглощения 3.6 эВ, наблюдаемая при нагревании кристалла  $\text{BaF}_2\text{-Tb}$  до температуры 123 К и выше может быть следствием поглощения возмущенных зарядокомпенсирующим междуузельным ионом фтора (образующимся вследствие замещения трехвалентным примесным ионом двухвалентного иона металла в решетке флюорита)  $V_K$  центров, таких, как  $V_{KA}$ -центров [Nepomnyashchikh A.I. et al., 2002a].

Полоса поглощения с максимумом при 2.03 эВ в спектрах кристаллов BaF<sub>2</sub>- Ce, Tb также наблюдалась ранее в кристаллах BaF<sub>2</sub>-La [Nepomnyashchikh A.I. et al., 2002b]. Ее природа также может быть связана с F- центром, связанным с междуузельным ионом фтора.

На основании анализа литературных и новых экспериментальных данных, полученных по образованию двухвалентных редкоземельных ионов, предложена новая модель для фотохромных центров, образующихся в щелочноземельных фторидах, активированных некоторыми редкоземельными ионами. Химическая неустойчивость двухвалентных редкоземельных ионов La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y связана с их неспособностью удерживать электрон, потеря которого возвращает их в устойчивое трехвалентное состояние. Образование устойчивых двухвалентных ионов La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y (PC<sup>+</sup> центров) в кристаллах CaF<sub>2</sub> и SrF<sub>2</sub> при радиационном или аддитивном окрашивании достигается образованием около двухвалентного иона заряженной анионной вакансии Re<sup>2+</sup>v<sub>a</sub>, которая понижает основное состояние двухвалентного иона относительно зоны проводимости, тем самым способствуя удержанию электрона около примесного иона.

При оптическом или термическом преобразовании электрон может скатиться в анионную вакансию, которая является более глубокой ловушкой по отношению к двухвалентному состоянию, как показано на рисунке 4.

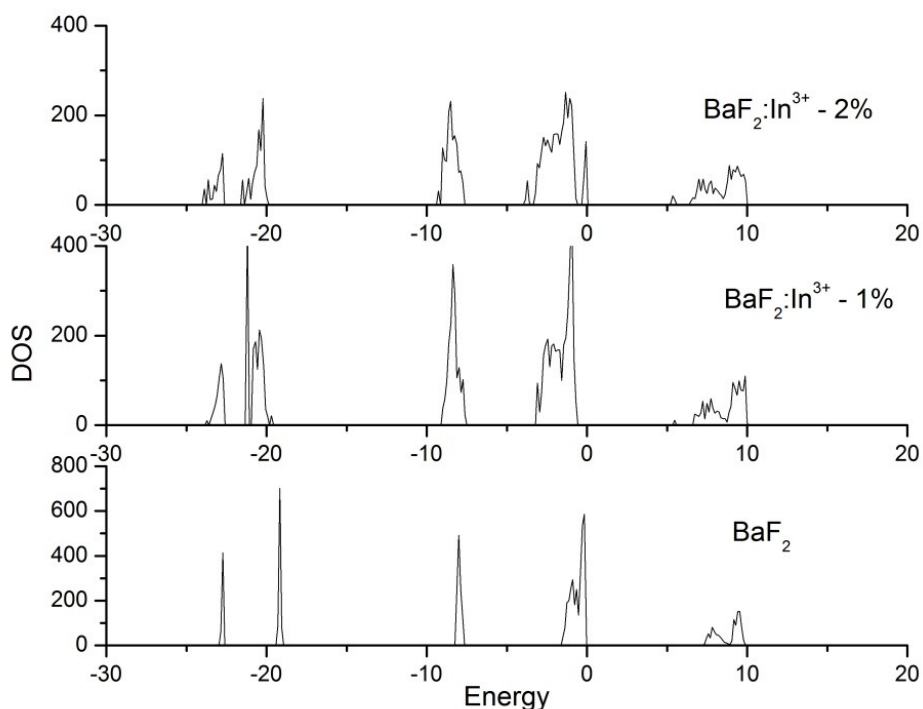


**Рисунок 4.** Модели PC и PC<sup>+</sup> центров и энергетическая схема их расположения относительно зоны проводимости.

## 1.2 Квантово-химические расчеты кристаллов с Ce, Pr с учетом спин-орбитального взаимодействия

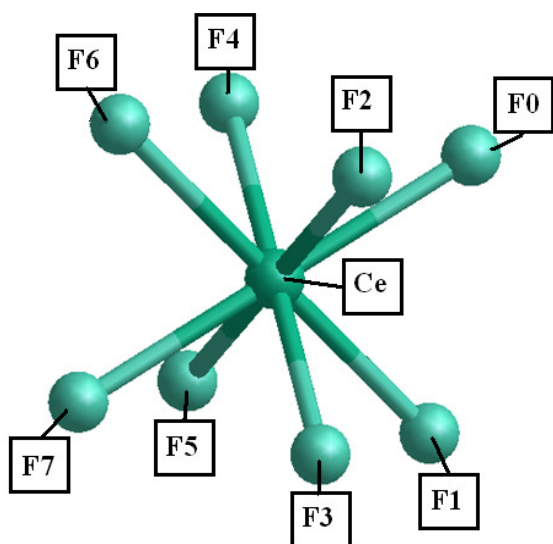
Проведены расчеты зонной структуры для кристаллов щелочно-земельных фторидов с примесью In<sup>3+</sup>. Расчеты проводились в рамках неэмпирических подходов, основанных

на применении функционалов плотности с использованием периодических граничных условий с базисами на плоских волнах. Для расчетов был использован программный продукт VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), установленный на суперкомпьютере Блэкфорд в центре коллективного пользования ИДСТУ СО РАН. В расчетах использована модель периодической 96-атомной супер ячейки  $2 \times 2 \times 2$  ( $\text{Ca}_{32}\text{F}_{64}$ ). В данной суперячейке один либо два катиона заменялись ионами  $\text{In}^{3+}$ , при этом для сохранения электронейтральности добавлялись один либо два междоузельных иона фтора в тетрагональной позиции по отношению к ионам индия. Интегрирование в зоне Бриллюэна проводилось по  $6 \times 6 \times 6$  k-точкам, граничная кинетическая энергия обрезания была выбрана равной 300 эВ. Показано, что при концентрациях индия более 1 мол. %, индий образует примесные уровни в запрещенной зоне (рисунок 5).

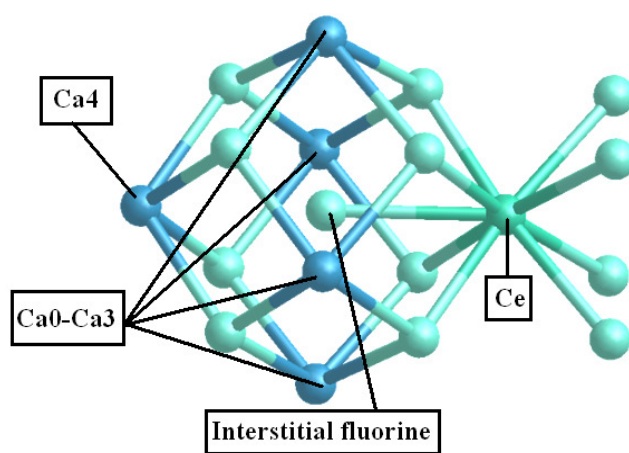


**Рисунок 5.** Плотность состояний (DOS – density of states), рассчитанная для  $\text{BaF}_2:\text{In}^{3+}$ . Уровень Ферми нормирован на 0.

Расчёт электронной структуры и переходов для редкоземельных дефектов ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ) во фторидных кристаллах ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ) проводился с учётом релятивистских поправок. Новизна работы заключается в учёте в квантовохимическом расчёте электронной структуры дефекта скаляр-релятивистских поправок и спин-орбитального взаимодействия. В своей работе мы акцентировали внимание на кубических и тетрагональных центрах  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$  (рисунки 6 и 7).

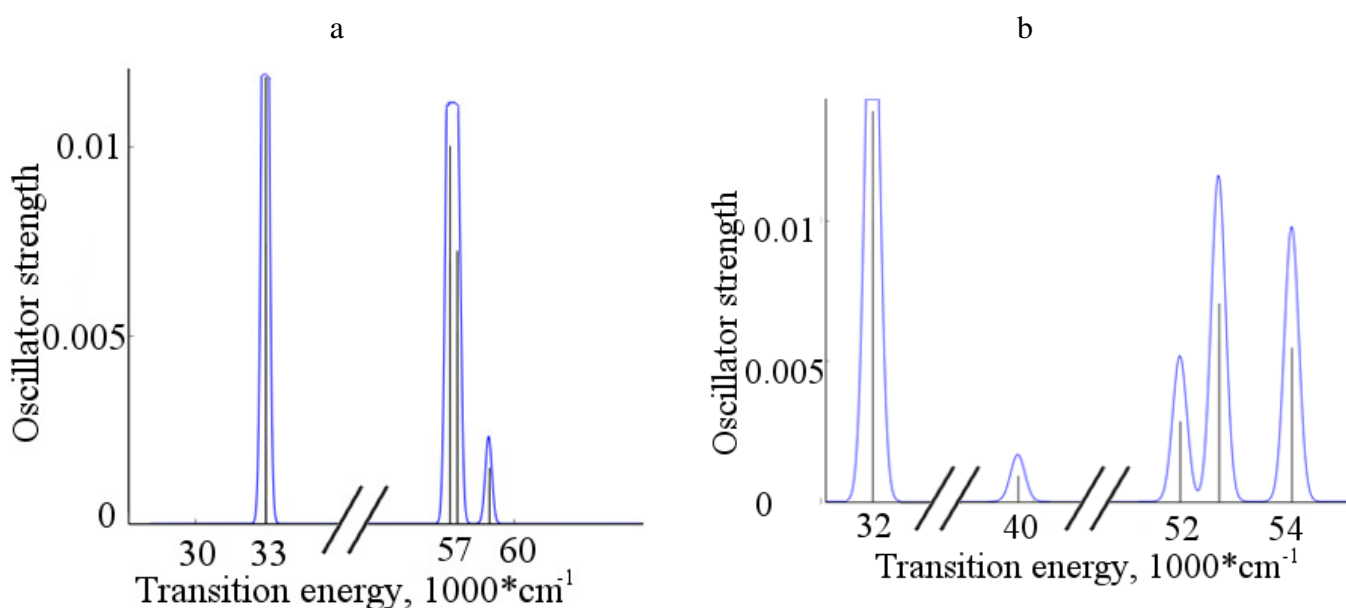


**Рисунок 6.**  $\text{CeF}_8$  квантовый кластер, содержащий  $\text{Ce}^{3+}$  ион в кубическом окружении



**Рисунок 7.**  $\text{Ca}_5\text{CeF}_{13}$  квантовый кластер, содержащий  $\text{Ce}^{3+}$  и зарядо-компенсатор F ионы в тетрагональном окружении

Расчёты производились методом квантового кластера с учётом поляризации окружения. Для учёта скаляр-релятивистских поправок использовался метод Дугласа-Кролла-Гесса. При применении данного метода необходимо использовать адаптированные базисы, в данной работе – это базис ANO-RCC. Для описания атомных остовов атомов в классической области использовались ab-initio модельные потенциалы. Метод многодетерминантной волновой функции с усреднением по состояниям – для расчёта электронной структуры. Рассчитанные структурные параметры, энергетические уровни и переходы находятся в хорошем согласии с экспериментальными и теоретическими работами. Рассчитанные спектры поглощения приведены на рисунке 8.



**Рисунок 8.** Рассчитанный спектр поглощения а) кубического б) тетрагонального  $\text{Ce}^{3+}$  центра.

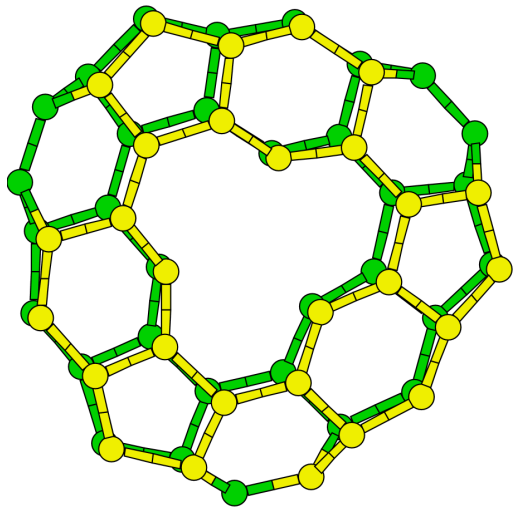
В 2014 г. начата разработка и реализация нового метода для предсказания и оптимизации структуры сложных многоатомных систем и соединений, таких как, аморфные вещества, межзеренные границы в кристаллах, интерфейсы между разнородными веществами, другие протяженные дефекты в кристаллах, наноструктуры. Новый подход основывается на концепции химической локальности.

Вместо оптимизации большой и сложной структуры целиком методом симуляции отжига, генетическим алгоритмом или другим подходящим методом, наш новый подход предполагает выполнение операций «поиска и замены» определенных фрагментов в структуре. Для поиска и замены» используется набор специально оптимизированных шаблонов.

Новый метод позволит преодолеть главное затруднение существующих методов поиска структуры, а именно, их NP-полноту, то есть экспоненциальный рост требуемых вычислительных ресурсов с размером системы. Это будет достигнуто путем эффективного разбиения конфигурационного пространства задачи. Вместо оптимизации большой структуры целиком требуется сначала оптимизировать набор шаблонов, а затем применить их к структуре.

В настоящий момент разработана концепция Z-шаблона. Z-шаблон представляет собой набор опорных точек, которые привязываются к атомам структуры, и отношений между этими точками. В качестве отношений могут быть заданы длины связей, углы и диэдральные углы. Z-шаблон позволяет искать в структуре место с определенной геометрической конфигурацией, а также модифицировать его путем добавления и удаления атомов. Попутно с основной задачей – предсказание структуры – Z-шаблон представляет собой универсальный инструмент для анализа существующих структур.

Сейчас Z-шаблон уже работоспособен. В качестве тестовой системы для проверки работоспособности метода нами были выбраны углеродные наноструктуры. На рисунке 9 показано предполагаемое строение углеродного нанотора, состоящего из 60 атомов и имеющего энергию когезии 7.85 эВ по результатам расчета V3LYP/6-31G. Это на 0.75 эВ меньше, чем когезионная энергия для знаменитого фуллерена C<sub>60</sub>, посчитанная тем же методом (она составляет 8.6 эВ). Также с помощью Z-шаблонов уверенно строятся известные структуры фуллеренов. Тот же известный C<sub>60</sub> получается с вероятностью около 20%, однако иногда содержит дефект Стоуна-Уэльса. Это гораздо больше, чем вероятность сгенерировать правильную структуру случайно.



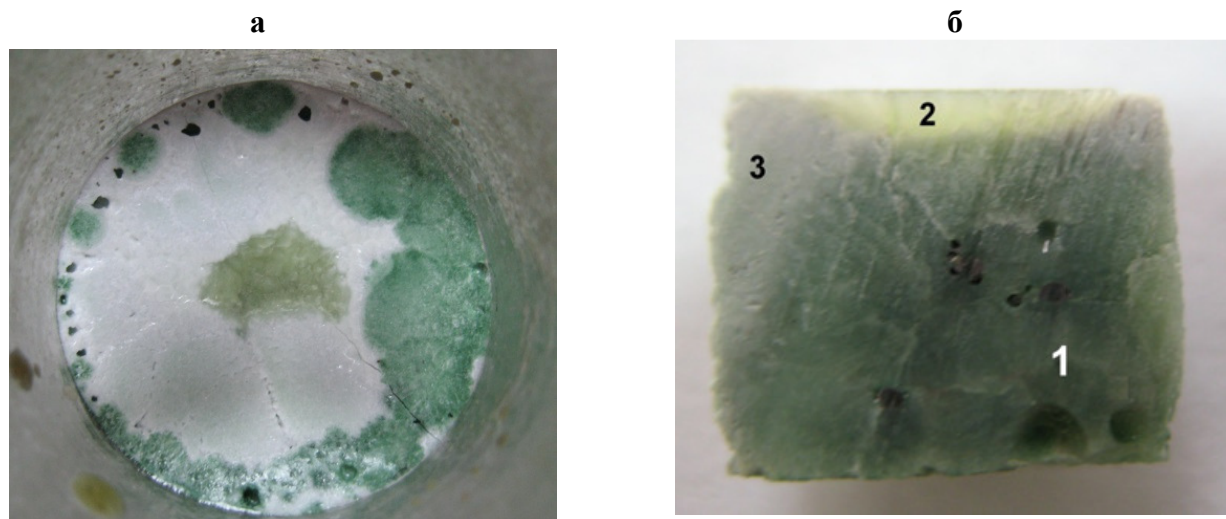
**Рисунок 9.** Конфигурация нанотора C60, построенная при помощи Z-шаблонов

## Раздел 2 Бериллиевый индиалит

**Кристаллизация хромсодержащих бериллиевых индиалитов перспективных составов, синтезированных золь-гельным методом.** По литературным данным предполагалось, что использованием более дисперсных прекурсоров на стадии твердофазного синтеза (заменяв синтез из смеси сухих оксидов на золь-гельную методику синтеза) и малой скоростью роста кристалла из расплава можно добиться внедрения хрома в октаэдры целевого соединения бериллиевого индиалита (идеальная формула  $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ ) и получить его прозрачные кристаллы.

Твердофазным синтезом при нагреве смесей золь-гель-прекурсоров (нитратов-кристаллогидратов видообразующих Mg, Be, Al и тетраэтоксисилана, ТЭОС, с добавлением нитрата Cr) получены практически монофазные спеки двух составов бериллиевых индиалитов:  $Mg_{1.81}Be_{1.00}Al_{2.11}Si_{5.89}O_{18}:Cr$  (Mr0) и  $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}:Cr$  (КП1). Обнаружено, что **при закалке** расплавов обоих составов (подведенных к  $T^\circ$  кристаллизации –  $1360^\circ C$ , резко – в течение 15 мин – перегретых на  $100^\circ C$  и закаленных в печи со  $V = 750^\circ C/ч$ ) образовались зональные слитки. Здесь верхний рентгеноаморфный – по РСФА (рентгеноструктурному фазовому анализу) – слой покрывает 2 зоны, различных по соотношению ФСП (фазы со структурой петалита) и ФСКВ (фазы со структурой  $\beta$ -кварца). Так, в нижней темно-зеленой части слитков – на месте затравок кордиерита – в стекле сформировался сросток с преобладанием ФСКВ (59-66%) над ФСП (34-41%), тогда как в основной средней части слитка – наоборот ФСКВ (32%) в стекле было меньше ФСП (68%). **Медленная кристаллизация** ( $V_{кр} = 0.04$  мм/ч) расплава MrO, прерванная в конце процесса, привела к образованию зонального слитка. В керне (из центральной части слитка) видно сформировавшееся макроскопически изумрудно-зеленое ядро бериллиевого индиалита (однофазного по РСФА, рисунок 10б, обл. 1) с кристаллооптически выявляемой редкой примесью мелких (до  $0.008 \times 0.025$  мм) изумрудно-зеленых призматических кристаллов (видимо, энстатита), изометричной розовой шпинели и хмаралита. Это резко отличает полученный материал от слитков, образовавшихся при значительно большей скорости кристаллизации:  $V_{кр} = 1.2$  мм/ч – где выделилось, например, 25% энстатита. На поверхности керна выделился слой желтого Cr-БИ (рисунок 10б, обл. 2). Вокруг областей Cr-БИ в виде ФСП закристаллизовалась большая часть расплава (рисунок 10б, обл. 3). Для выяснения состава образовавшихся фаз и распределения хрома в слитке подготовлены

шлифы на микрозонд.



**Рисунок 10.** Слиток, полученный медленной кристаллизацией состава  $MnO$ : а) вид поверхности слитка; б) разрез керна центральной части слитка: 1 – Сг-БИ; 2 – поверхностный Сг-БИ; 3 – фаза со структурой петалита (ФСП).



## Раздел 3 Кремний для солнечной энергетики

### 3.1 Изучение кинетики фазовых переходов в кварцевом материале

Пробоподготовка суперкварцита, мелкозернистого и серого кварцитов для проведения экспериментов по переводу кварца в кристобалит производилась по следующей схеме: промывка куска в дистиллированной воде с последующим визуальным контролем; ручное дробление куска; дробление кусков в кварцевой ступке до размера 5-8 мм; истирание в механической кварцевой ступке фирмы Fritsch в течение 15 минут; классификация измельченного материала с использованием сит с капроновой сеткой, выделение рабочей фракции крупностью +174–450 мкм; прокалка кварцевой крупки на воздухе в муфельной печи при температурных полках 1400, 1450, 1500, 1550°C, время выдержки составляло 60 и 180 минут; рентгенофазовый анализ.

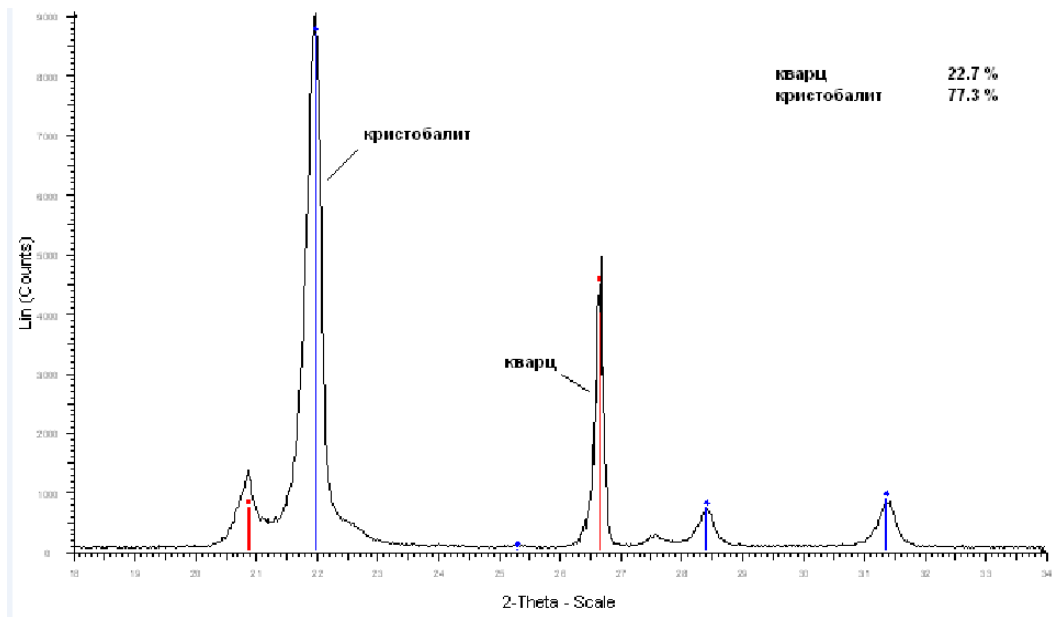
Контроль за фазовыми переходами проводили рентгенофазовым анализом на порошковом дифрактометре ADVANCE-8. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Температуры и кинетика фазового перехода кварц-кристобалит (%).

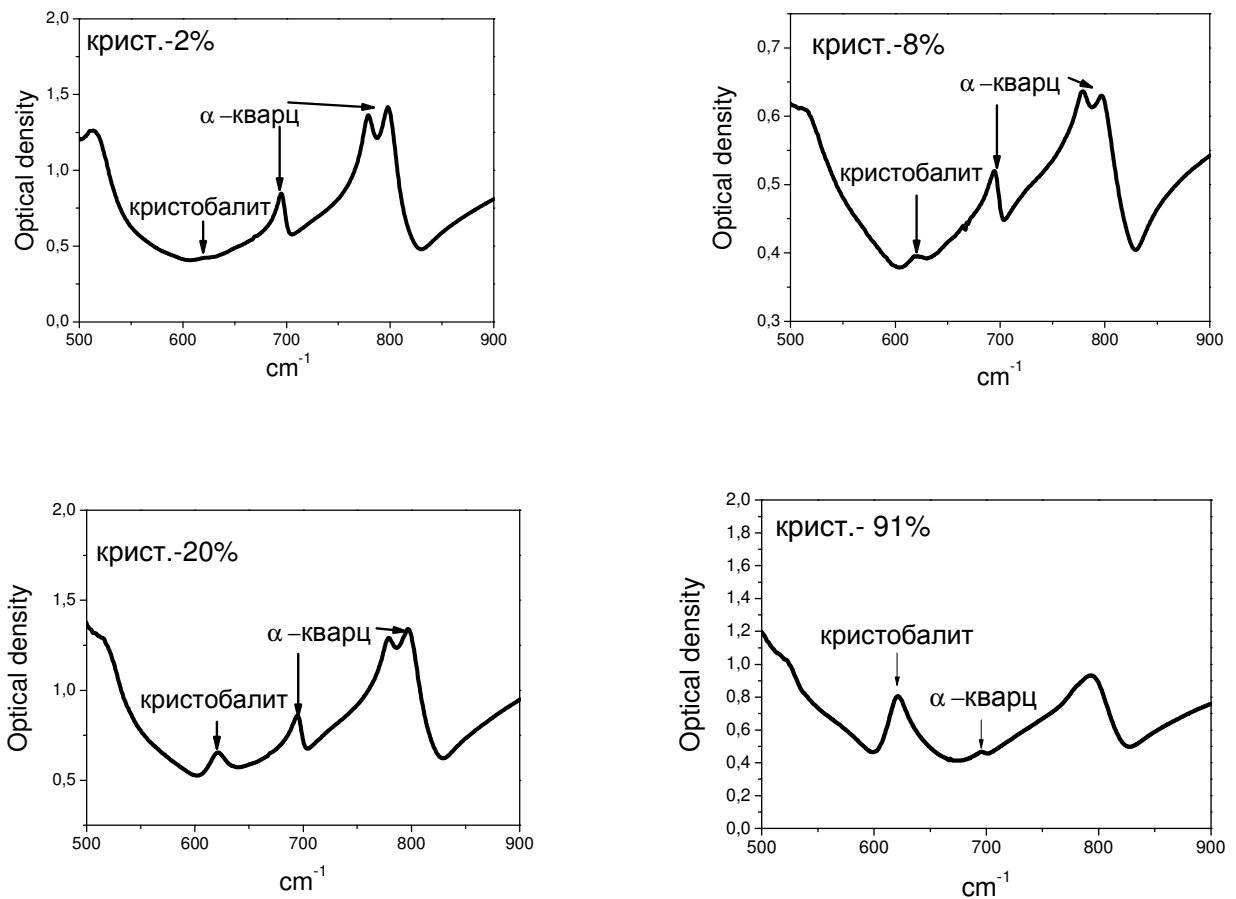
| Тип кварца    | 30 минут |     | 60 минут |      | 90 минут |      | 180 минут |      |
|---------------|----------|-----|----------|------|----------|------|-----------|------|
|               | V        | VK  | V        | VK   | V        | VK   | V         | VK   |
| <b>1400°C</b> |          |     |          |      |          |      |           |      |
| МК            | 97,2     | 2,8 | 97,1     | 2,9  | 96,4     | 3,6  | 95,6      | 4,4  |
| СК            | -        | -   | 98,7     | 1,3  | 96,9     | 3,1  | 95,7      | 4,3  |
| <b>1450°C</b> |          |     |          |      |          |      |           |      |
| МК            | 95,6     | 4,4 | 91,3     | 8,7  | 84,3     | 15,7 | 45,5      | 54,5 |
| СК            | -        | -   | -        | -    | 97,7     | 2,3  | 75,2      | 24,8 |
| <b>1500°C</b> |          |     |          |      |          |      |           |      |
| МК            | -        | -   | 59,7     | 40,3 | 56,9     | 43,5 | 9,3       | 90,7 |
| СК            | -        | -   | 98       | 2    | 79       | 21   | 73        | 27   |
| <b>1550°C</b> |          |     |          |      |          |      |           |      |
| МК            | -        | -   | 21,3     | 78,7 | 10,8     | 89,2 | 6         | 94   |
| СК            | -        | -   | 75,1     |      |          |      |           |      |

Примечание – МК – мелкозернистый кварцит, СК – суперкварцит, V – фаза кварца, VK – фаза кристобалита.

С помощью рентгенофазового фазового анализа (рисунок 11) и ИК-спектроскопии (рисунок 12) было установлено, что процесс кристобалитизации в кварцитах месторождения Бурал-Сарьдык протекает очень медленно, что является характерным для молочно-белых кварцитов. Как видно из данных представленных в таблице 1 наиболее эффективно в стадию кристобалита переходят, мелкозернистый и серый кварцит.



**Рисунок 11.** Рентгенограмма мелкозернистого кварца, фракции  $174 < x < 450$ , после прокалки на воздухе, температура  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , время выдержки 180 минут. Красным цветом выделены пики кварца, синим кристобалита.



**Рисунок 12.** ИК-спектры поглощения кварцевой крупки.

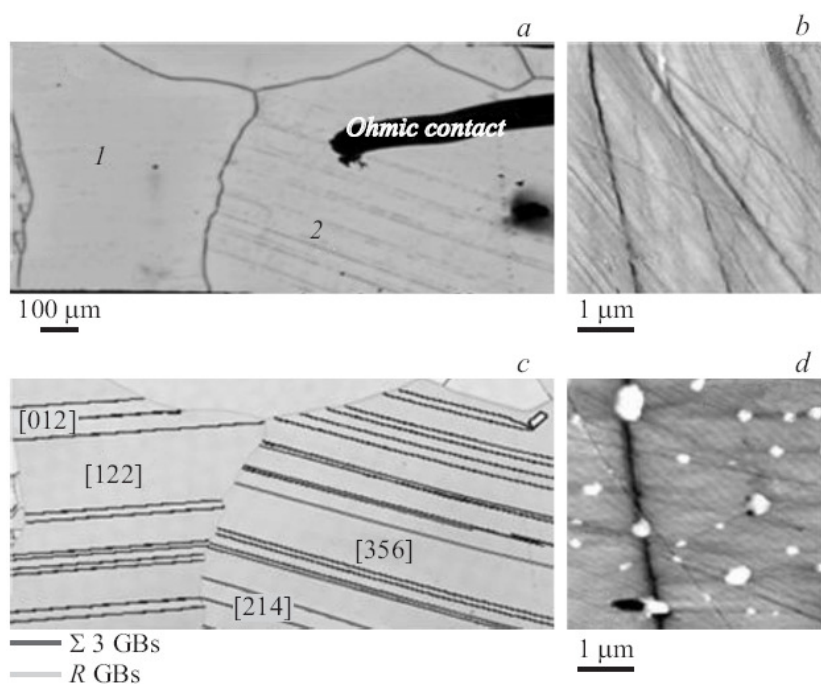
### 3.2 Моделирование процессов восстановления и рафинирования кремния

Проведено моделирование процессов, происходящих при восстановлении диоксида кремния углеродом в условиях рудотермической печи и процессов рафинирования кремния в ковше. Для расчета использовался программный комплекс (ПК) «Селектор», созданный в Институте геохимии. ПК «Селектор» представляет собой программное средство для расчета термодинамических равновесий, одной из возможностей которого является использованный нами подход расчета равновесного состава системы с помощью минимизации энергии Гиббса. В качестве независимых компонентов берутся стехиометрические единицы. На каждой итерации решается система линейных уравнений, неизвестными которых являются химические потенциалы. Значения потенциалов определяются изобарно-изотермическими потенциалами всех зависимых компонентов мультисистемы. После каждого цикла минимизации производится проверка условий равновесия всей мультисистемы. Если условия выполняются, то задача минимизации свободной энергии решена, и состав системы, находящейся в равновесии, определен. В качестве базовой модели для расчетов восстановления использовалась система независимых компонентов  $\text{SiO}_2+2\text{C}$ , а для рафинирования  $\text{Si}+\text{O}+\text{H}_2\text{O}+\text{N}+\text{C}$  с широким варьированием количества подаваемого воздуха и водяного пара. Для анализа возможностей очистки кремния и влияния примесей на процессы восстановления и рафинирования система расширялась за счет введения в число независимых компонентов следующих элементов – В, Р, Fe, Al, Са и т.д. Результатом моделирования процессов восстановления кремния является возможность утверждать, что восстановление кремния идет за счет цепочки процессов, находящихся в равновесии зависящим от параметров процесса восстановления (температура, давление). Это утверждение согласуется с другими литературными источниками и подтверждено экспериментальными данными. Таким образом, на основе нашей модели появилась возможность подобрать наиболее эффективные параметры проведения восстановления кремния. Основной ценностью разработанной базовой модели является возможность ее модификации для проведения исследований в области влияния примесей на параметры процесса. Модель процесса рафинирования является продолжением работы по исследованию процессов рафинирования кремния в ковше, изложенных нами в ряде статей. В новой модели была произведена оценка возможности удаления в газовую фазу примесей тяжелых металлов,

таких, как Fe, V, Cr, Ni, Ti, Mn. Показано, что эти металлы (за исключением Mn) образуют в расплаве силициды с давлением паров более низким по сравнению с кремнием. Были исследованы реакции взаимодействия углерода в расплаве кремния, рассчитаны условия, при которых происходит удаление углерода из кремния в виде CO и CH<sub>4</sub>.

### 3.3 Межзеренные границы в мультикремнии

Проведены исследования электрофизических и структурных свойств границ раздела в мультикристаллическом кремнии, выращенном из рафинированного металлургического кремния. Поскольку в мультикремнии большую часть границ раздела составляют специальные границы, основное внимание было уделено изучению их вклада в пространственное распределение скорости рекомбинации носителей заряда. Результаты исследований методами дифракции обратно-рассеянных электронов и наведенного тока, индуцированного электронами, показали, что значительная часть специальных границ, вопреки данным литературы, являются электрически активными (рисунок 13).



**Рисунок 13.** Поверхность мультикремния: а – карта пространственного распределения скорости рекомбинации (ЕВІС); b,d – изображения атомно-силовой микроскопии участков поверхности областей 1 и 2 (а); с – карта распределения границ зерен специального типа (ЕВSD).

Как видно на рисунке 13 (а, с), основным фактором, определяющим степень электрической активности специальных границ, является ретикулярная плотность прилежащих к ним зерен. А именно, зерна с высокими индексами Миллера имеют меньшую ретикулярную плотность, скорость их кристаллизации выше, чем у зерен с малыми индексами Миллера, и, соответственно, плотность дефектов (примесей, пор, дислокаций и т.д.) выше, как показано на рисунке 13 (b, d).

## Основные результаты проведённого исследования

Эффективной средой для сцинтилляционных детекторов являются кристаллы фторида стронция, активированные трехвалентными ионами празеодима и церия. По оценкам, сделанным по спектрам рентгенолюминесценции, световой выход в кристаллах SrF<sub>2</sub>-Ce может достигать 40000 фотонов/МэВ. Для достижения высокого энергетического разрешения необходимо избавиться от так называемого задержанного процесса рекомбинации, связанного с промежуточным захватом горячей дырки центром захвата.

В результате золь-гельной пробоподготовки и низкой скорости кристаллизации (0.05 мм/час) получен зеленый хром содержащий берилиевый индиалит.

В результате комплексных минералого-петрографических, технологических и аналитических работ изучена кинетика фазовых переходов и разработана технологическая схема обогащения суперкварцитов Восточного Саяна. Изготовлена экспериментальная партия кварцевых концентратов и кварцевое стекло. Определены характеристики кремния, восстановленного из обогащенного кварцевого сырья кремния.

### Список публикаций по теме

1. Egranov A.V. Radiation defects in BaF<sub>2</sub>-Cd // Physica status solidi. B-basic solid state physics, 2014, V. 251, № 8, P. 1596-1600.
2. Radzhabov E., Shendrik R. Luminescence of Cadmium Fluoride Doped with Rare-earth Ions // IEEE transactions on nuclear science, 2014, V. 61, № 1, Part 2, P. 402-405.
3. Shendrik R., Radzhabov E. Absolute Light Yield Measurements on SrF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> Doped With Rare Earth Ions // IEEE transactions on nuclear science, 2014, V. 61, № 1, Part 2, P. 406-410.
4. Кабанова Л.Я., Анфилогов В.Н., Непомнящих А.И., Игуменцева М.А. Петрография сверхчистых кварцитов участка Бурал-Сарьдаг, Восточный Саян // Литосфера, 2014, №1, С. 81-94.
5. Непомнящих А.И., Пресняков Р.В., Антонов П.В., Бердников В.С. Влияние скорости вращения тигля на рост и макроструктуру мультикристаллического кремния // Неорганические материалы, 2014, Т. 50, № 12, С. 1281-1286.
6. Пещерова С.М., Непомнящих А.И., Павлова Л.А., Елисеев И.А., Пресняков Р.В. Морфологическая характеристика межзеренных границ в мультикристаллическом кремнии //Физика и техника полупроводников, 2014, Т. 48, Вып. 4, С. 492-497.
7. Пещерова С.М., Непомнящих А.И., Павлова Л.А. Электрическая активность специальных границ в мультикремнии, выращенном из металлургического рафинированного кремния // Письма в ЖТФ, 2014, Т. 40, Вып. 22, С. 30-36.
8. Пещерова С.М., Павлова Л.А., Непомнящих А.И., Щербаков Ю.Д., Колесников С.С. Определение параметров ориентации зёрен по контрасту изображения полированной поверхности мультикремния в обратно-рассеянных электронах // Поверхность. Рентгеновские, нейтронные и синхротронные исследования, 2014, № 2, С.36-39.
9. Раджабов Е.А. Уширение линий переходов  $4f^n-4f^{n-1}5d$  ионов Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> в спектрах поглощения кристаллов CdF<sub>2</sub> // Оптика и спектроскопия, 2014, Т. 116, № 5, С. 835-839.
10. Субанаков А.К., Базарова Ж.Г., Непомнящих А.И., Перевалов А.В., Базаров Б.Г. Синтез и исследование бората магния, активированного диспрозием // Неорганические материалы, 2014, V. 50, № 5, С. 525-528.

11. Шендрик Р.Ю., Мясникова А.С., Егранов А.В., Раджабов Е.А. Двухвалентные ионы церия и празеодима в кристаллах щелочно-земельных фторидов // Оптика и спектроскопия, 2014, Т. 116, № 5, С. 845-851.

12. Демина Т.В., Богданова Л.А. О фазовых переходах в части системы «кордиерит-бериллиевый индиалит-берилл», обогащенной магнием // Записки Российского минералогического общества, 2014, Т. 143, № 4, С. 91-102.

### Список использованных источников

1. Roos A., Buws M., Wapenaar K.E.D., Schoonman J. // J Phys Chem SoI. 1985. V.46. P.655-664.
2. Nepomnyashchikh A.I., Radzhabov E.A., Egranov A.V., Ivashechkin V.F., Istomin A.S. Defect formation and VUV luminescence in BaF<sub>2</sub> // Radiation effects and Defects in solids, 2002a, v. 157, с. 715-719.
3. Nepomnyashchikh A.I., Radzhabov E.A., Egranov A.V., Ivashechkin V.F., Istomin A.S. // Recombination processes in crystals of solid solutions of Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2002b, V. 486, №.1-2, P. 390-394.