

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

23 декабря 2016 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


(заключительный)

Приоритетное направление VIII.67 «Фундаментальные проблемы развития литогенетических, магматических, метаморфических и минералообразующих систем»

Программа ФНИ СО РАН VIII.67.3 «Экспериментальная минералогия, рост и свойства кристаллов»

Протокол Ученого совета ИГХ СО РАН  
№ 7 от « 21 » декабря 2017 г.

Руководитель проекта  
д.ф.-м.н. профессор

  
А.И.Непомнящих  
(подпись, дата)

Иркутск, 2016

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

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

  
20.12.2016  
подпись, дата

А.И. Непомнящих

Ответственные исполнители темы:

д-р физико-математических наук

  
20.12.2016  
подпись, дата


Е.А. Раджабов (раздел 1)

кандидат геолого-минералогических  
наук

  
20.12.2016  
подпись, дата

М.А. Михайлов (раздел 2)

д-р физико-математических наук,  
профессор

  
20.12.2016  
подпись, дата

А.И. Непомнящих (раздел 3)

## Реферат

Отчет включает 46 стр., 37 рисунков, 6 таблиц

Ключевые слова: твердотельные материалы, твердотельные детекторы, мультикристаллический кремний, межзеренные границы, бериллиевый индиалит.

Основной целью исследования является разработка новых эффективных твердотельных сцинтилляционных детекторов, разработка метода выращивания хромсодержащих монокристаллов бериллиевого индиалита (БИ) из собственного расплава и разработка технологий получения особо чистого кварцевого концентрата и мультикристаллического кремния для солнечной энергетики

Дополнительно к кристаллам щелочноземельных фторидов выращены кристаллы фторида лантана с примесями редкоземельных фторидов (Y, Dy, Lu) с концентрациями 0.01, 0.1 и 0.3 моль %. Осуществлен подбор ростовых режимов и выращены кристаллы BaBrI и BaBrCl методом Бриджмена-Стокбаркера на многозонной термической установке в вакуумированных кварцевых ампулах. Полученные кристаллы активировались редкоземельными ионами  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в широком интервале концентраций (от 0.01 до 8 %).

Сравнением спектров поглощения кристаллов фторидов с различными редкоземельными ионами, полученных рентгеновским облучением, со спектрами, полученными аддитивным окрашиванием, выделены полосы стабильных при комнатной температуре дырочных  $\text{F}_3^-$  центров. Молекулярные ионы  $\text{F}_3^-$  в кристаллах щелочноземельных фторидов ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ) и  $\text{LaF}_3$  характеризуются широкой полосой поглощения около 6 эВ. В спектрах кристаллов с примесями (Nd, Sm, Tm, Yb) помимо дырочной полосы  $\text{F}_3^-$  при 200 нм, обнаруживаются слабые полосы, которые принадлежат центрам  $\text{RE}^{2+}$ -анионная вакансия. В спектрах  $\text{LaF}_3$  с примесями (Y, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) помимо полос дырочных центров ( $\text{F}_3^-$  при 200 нм и  $\text{V}_{\text{KA}}$  при 320 нм), обнаружены полосы сравнимой величины, которые можно приписать центрам  $\text{RE}^{3+}$ -F. Проведены расчеты оптических переходов PC и PC+ центров в кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Lu}^{3+}$ . Расчеты проводились с помощью программных комплексов PC Gamess и Gaussian 03. Расчеты показали, что PC центр соответствует F-центру, возбужденному трехвалентным примесным ионом.

Продемонстрирована возможность управления путями эволюции модельной системы: а) в субсолидусной области формирования целевого соединения – подбором прекурсоров; б) в надликвидусной части – выбором исходного состава твердого раствора исследуемого вещества, скорости остывания расплава и степени его перегрева. Выбран наилучший вариант твердофазный синтез материала состава стехиометричного БИ  $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  с примесью хрома (0.5 мас%) из золь-гель прекурсоров, позволяющий получать монофазный БИ.

Определены основные факторы, оказывающие существенное влияние на рекомбинационную активность специальных границ зерен. В местах проявления границами высокой степени электрической активности, о чем свидетельствуют предельные значения контраста, достигающие 20% для границ  $\Sigma 3\{111\}$  и 24% для границ  $\Sigma 9\{110\}$  при комнатной температуре, обнаружено присутствие дислокаций. Внутри зерен наблюдались преципитаты, концентрация которых заметно увеличивалась вблизи границ.

## Содержание

Реферат .....	3
Содержание.....	5
Введение.....	6
Раздел 1 Твердотельные детекторы.....	7
Раздел 2 Бериллиевый индиалит (БИ).....	21
Создание фазовых портретов твердофазных взаимодействий в ксерогелях ряда композиций системы БИ-К-Б с примесью хрома.....	21
Кристаллизация хромсодержащих бериллиевых индиалитов перспективных составов, синтезированных золь-гельным методом. ....	22
Иерархия структур в системе бериллиевый индиалит-кордиерит-берилл. ....	23
Определение основных параметров роста кристаллов бериллиевого индиалита в расплаве. ....	25
Раздел 3 Кремний для солнечной энергетики .....	27
Рост мультикристаллического кремния .....	27
Основные результаты проведённого исследования.....	43
Список статей за 2016 год по теме .....	45

## **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 ионизирующего излучения, разработкой метода выращивания хромсодержащих монокристаллов бериллиевого индиалита из расплава и технологий получения особо чистого кварцевого концентрата и мульткристаллического кремния для солнечной энергетики.

## Раздел 1 Твердотельные детекторы

### Оптическая спектроскопия кристаллов щелочноземельных фторидов и $\text{LaF}_3$ с примесями редкоземельных и переходных ионов.

В опытном участке дополнительно к кристаллам щелочно-земельных фторидов выращены кристаллы фторида лантана с примесями редкоземельных фторидов (Y, Dy, Lu) с концентрациями 0.01, 0.1 и 0.3 моль %.

Методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии были установлены температуры плавления и кристаллизации, а также уровни гидратации и возможные температуры дегидратации исходных материалов и составов шихты для выращивания кристаллов  $\text{BaBrI}$  и  $\text{BaBrCl}$ . Выбраны режимы сушки сырья и найдены оптимальные варианты шихты для ростовых экспериментов. Разработан алгоритм вакуумирования кварцевых ампул с шихтой для выращивания кристаллов щелочноземельных галогенидов. Так как исходные соединения содержат воду, основным этапом перед ростом кристаллов была сушка сырья. Для удаления воды и гидроксильных групп сырье помещали в кварцевую ампулу и затем производился медленный нагрев при постоянном вакууме. Режимы сушки сырья выбирались согласно данным ДСК спектроскопии.

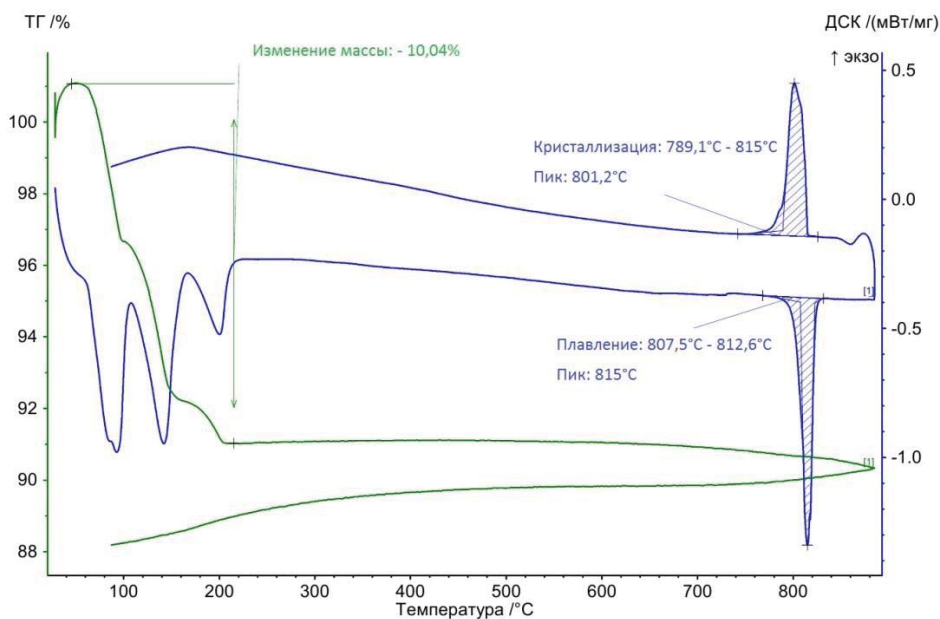


Рис.1 Данные ДСК спектроскопии

Согласно термогравиметрическому анализу соединение  $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaI}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{EuCl}_3$  теряет воду при нагреве до  $200^\circ\text{C}$  (потеря массы порядка 10%) (Рис.1). Кроме того определены температуры плавления и кристаллизации систем  $\text{BaBrI}$  и  $\text{BaBrCl}$ .

**2016 год.** Определены ростовые режимы и выращены кристаллы  $\text{BaBrI}$  и  $\text{BaBrCl}$  методом Бриджмена-Стокбаркера на многозонной термической установке в вакуумированных кварцевых

ампулах. Полученные кристаллы активировались редкоземельными ионами  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в широком концентрационном интервале (от 0.01 до 8 %).

Отработана технология подготовки кристаллических образцов для спектральных исследований в сухом боксе (из-за высокой гигроскопичности щелочноземельных галогенидов).

По спектрам поглощения (рис.2) проведена оценка ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Для  $\text{BaBrI}$  – 5.1 эВ, для  $\text{BaBrCl}$  – 5.6 эВ.

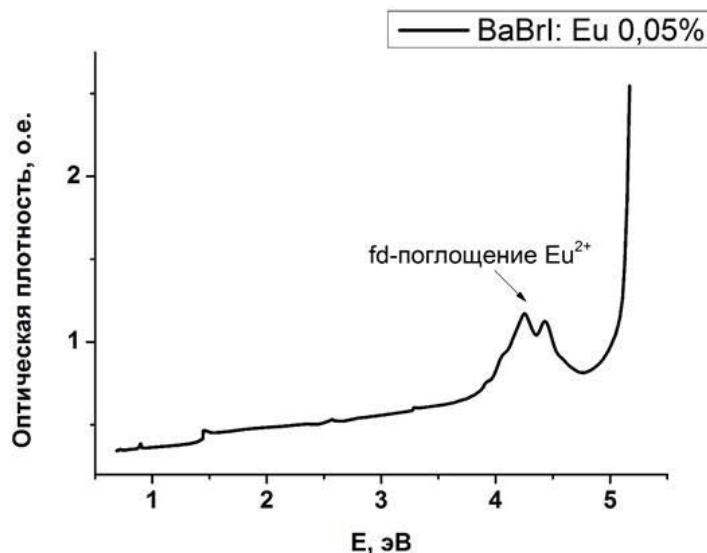


Рис.2. Спектр поглощения кристалла  $\text{BaBrI:Eu}$  0.05%

Исследована тонкая структура спектров поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CdF}_2$  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. Спектры  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{CdF}_2$  можно рассматривать как на 60-75  $\text{cm}^{-1}$  уширенные спектры поглощения этих ионов в щелочно-земельных фторидах. Уширение связано с автоионизацией электрона с локального 5d(eg) уровня на энергетически вырожденные состояния зоны проводимости кристалла  $\text{CdF}_2$ . Следовательно, первые возбужденные 5d состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  попадают в зону проводимости кристалла фтористого кадмия.

**2016 год.** Оптические спектры (поглощение, излучение, возбуждение) и диэлектрическая релаксация были измерены для двухвалентных ионов Sm, Eu, Yb в кристаллах  $\text{LaF}_3$ . В спектрах поглощения наблюдались длинноволновые полосы при 590 нм ( $\text{Sm}^{2+}$ ), 380 нм ( $\text{Eu}^{2+}$ ), 370 нм ( $\text{Yb}^{2+}$ ). Широкополосная эмиссия  $\text{Eu}^{2+}$  при 600 нм наблюдалась при температурах ниже 80 К, с временем затухания 2,2 мкс 7,5 К. Излучение при 600 нм является так называемой аномальной люминесценцией, обусловленной переходами электрона с состояний зоны проводимости на 4f уровень  $\text{Eu}^{2+}$ . В кристаллах  $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$  наблюдался линейчатый спектр, обусловленный переходами 5D<sub>0,1,2</sub>-7F<sub>0,1,2,3,4</sub> (рис.3). Величина ионной проводимости  $\text{LaF}_3$  прямо



пропорциональна коэффициенту поглощения  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  полос. Пик диэлектрической релаксации  $\text{LaF}_3\text{-Me}^{2+}$  в области 103-105 герц обусловлен вращением диполей  $\text{Me}^{2+}$ -анионная вакансия. Длинноволновые полосы поглощения обусловлены переходами с основного состояния  $4f^7 \text{Eu}^{2+}$  на состояния соседней вакансии фтора.

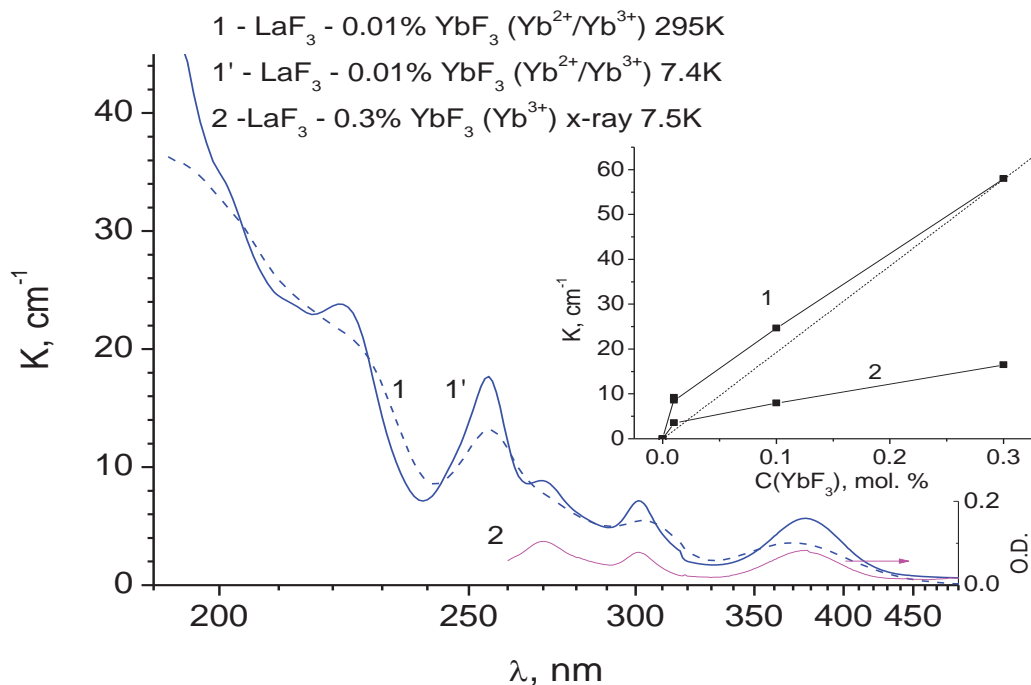


Рис. 3. Спектры свечения ионов  $\text{Sm}^{2+}$  в кристаллах  $\text{LaF}_3\text{-}0.01 \text{ SmF}_3$  при температуре 7.9 К. Левая часть спектра в интервале длин волн 550-680 нм показана также при увеличении в 30 раз. Над линиями показаны группы переходов  $5\text{D}_i - 7\text{F}_j$

Было произведено неэмпирическое моделирование центров  $\text{Sm}^{2+}$  в кристаллах  $\text{LaF}_3$  с учетом спин-орбитального взаимодействия (рис.4). При образовании этих центров для сохранения электрической нейтральности кристалла необходимо присутствие зарядового компенсатора - в данном случае им является ближайшая к иону самария анионная вакансия в позиции  $\text{F}_2$ . Было показано, что  $4f^6$  уровни  $\text{Sm}^{2+}$  слабо изменяются в кристаллах вида  $\text{ReX}_3$  структурой ( $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{LaBr}_3$ ) и имеют одинаковый характер расщепления состояний и энергии. Анионная вакансия создает уровни в запрещённой зоне кристалла. Уширенная бесструктурная полоса при 590-600 нм в  $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$  есть полоса переноса электрона с основного состояния  $\text{Sm}^{2+}$  на уровень вакансии с образованием F-центра. Уширение данной полосы является следствием большой плотности состояний в этой области.

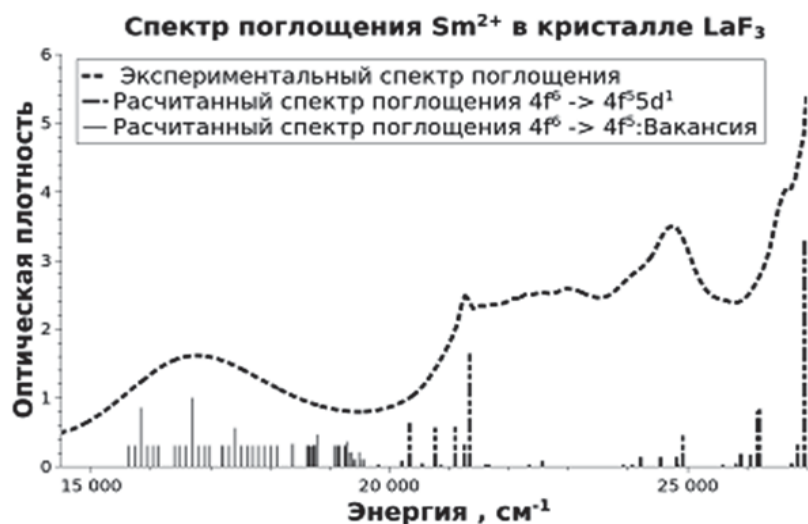


Рис. 4. Спектры поглощения кристаллов фторида лантана с редкоземельными примесями, наведенные рентгеновским излучением при комнатной температуре.

Исследованы спектры поглощения молекулярных ионов  $F_3^-$  в кристаллах  $LaF_3$ ,  $SrF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $BaF_2$  с редкоземельными активаторами в ультрафиолетовой области (рис.5). Сравнением спектров поглощения кристаллов фторидов с различными редкоземельными ионами, полученных рентгеновским облучением со спектрами, полученными аддитивным окрашиванием, выделены полосы стабильных при комнатной температуре дырочных  $F_3^-$  центров. Молекулярные ионы  $F_3^-$  в кристаллах щелочно-земельных фторидов ( $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ ) и  $LaF_3$  характеризуются широкой полосой поглощения около 6 эВ

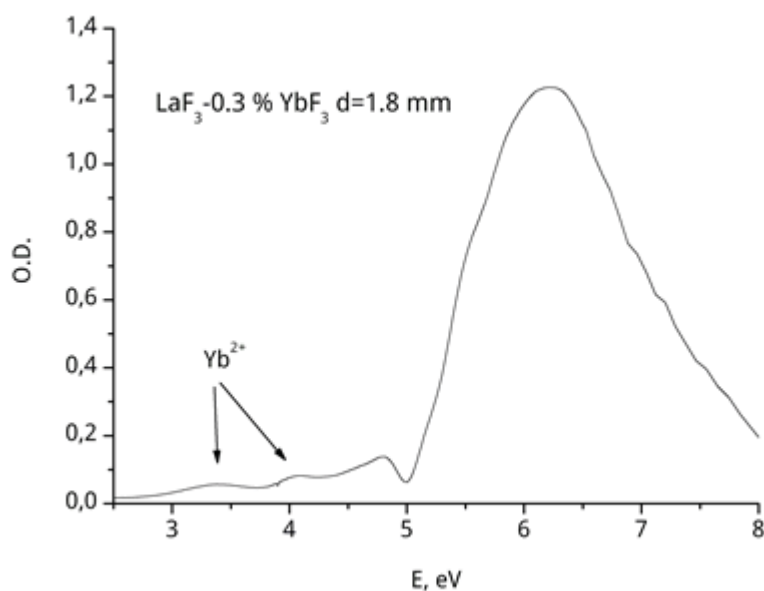


Рис.5. Спектр поглощения кристаллов  $LaF_3-0.3\% YbF_3$  при комнатной температуре, наведенный рентгеновским излучением. Указаны предполагаемые полосы  $F_3^-$  и  $Yb^{2+}$  центров.

В процессе радиолиза кристаллов фторида лантана при комнатной температуре происходит образование дырочных центров ( $V_{KA}$  и/или  $F_3^-$ ) и электронных F- центров, которые захватываются примесными ионами  $RE^{3+}$  (рис.6). Тип электронных центров окраски, созданных рентгеновским облучением легированного  $LaF_3$ , зависит от соотношения потенциалов ионизации  $RE^{2+}$  и F- центра. Редкие земли  $RE^{2+}$  (Sm, Eu, Tm, Yb) с потенциалом ионизации большим, чем у F- центра (глубокие ловушки) образуют центры  $RE^{2+}$ - анионная вакансия. Другие редкоземельные ионы с меньшим потенциалом ионизации (Y, Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) образуют центры  $RE^{3+}$ -F, которые по оптическим спектрам можно рассматривать как F- центры, возмущенные соседними ионами  $RE^{3+}$ .

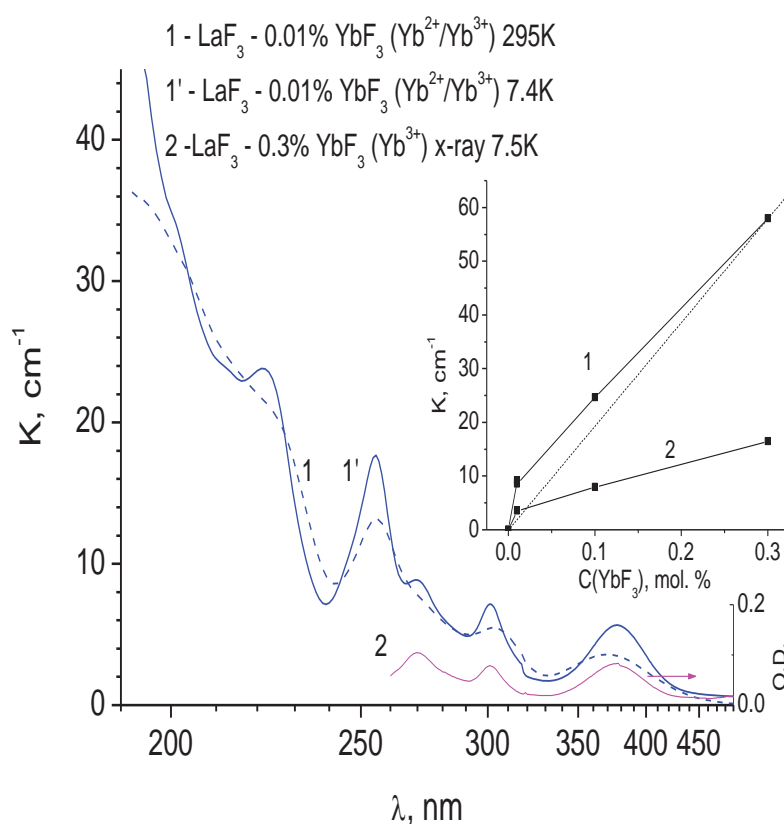


Рис.6. Спектры поглощения кристаллов фторида лантана с редкоземельными примесями, наведенные рентгеновским излучением при комнатной температуре.

Исследованы оптические спектры и электропроводность кристаллов  $LaF_3$  с примесью 0.01, 0.1, 0.3 моль.%  $YbF_3$ , в которых Yb частично или полностью перешел в двухвалентное состояние (Рис. 7). Длинноволновая полоса поглощения при 370 нм обусловлена переходами электрона с состояния  $4f_{14}$  на уровень зарядокompенсирующей вакансии. Остальные полосы 300-190 нм обусловлены переходами  $4f_{14}-5d_{14}f_{13}$  в  $Yb^{2+}$ . Объёмная электропроводность и пики диэлектрических потерь кристаллов  $LaF_3$ - $Yb^{2+}$  обусловлены диполями  $Yb^{2+}$ -анионная вакансия. Величина энергии активации переориентации Yb диполей равна 0.58 эВ. Проводится сравнение оптических

и диэлектрических свойств  $\text{Yb}^{2+}$  центров и центров  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  в кристаллах  $\text{LaF}_3$ , исследованных ранее.

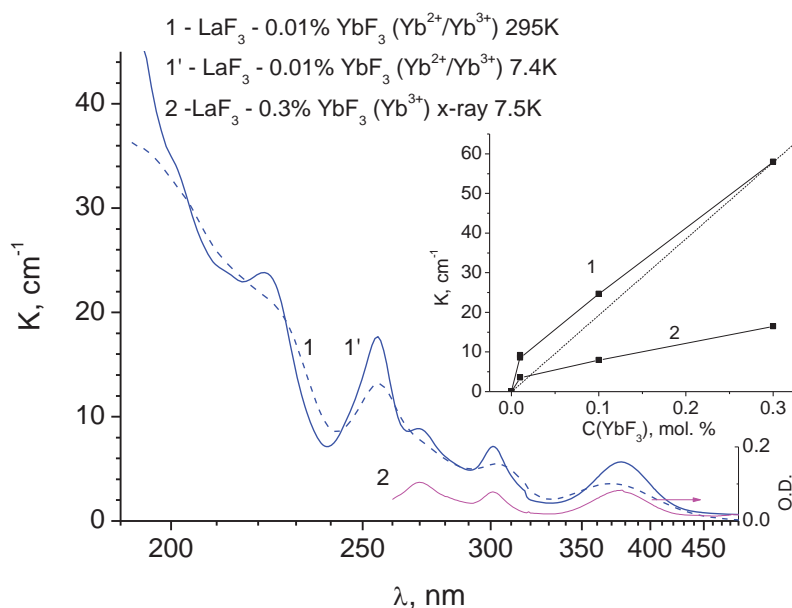


Рис. 7. Спектры поглощения кристаллов  $\text{LaF}_3\text{-YbF}_3(\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+})$ . В кристаллах (1) иттербий частично восстановился до двухвалентного состояния при выращивании. В кристаллах (2) ионы  $\text{Yb}^{2+}$  образованы рентгеновским облучением при комнатной температуре. На врезке показана концентрационная зависимость полосы оптического поглощения при 370 нм кристаллов  $\text{LaF}_3$  с полным (1) и частичным (2) восстановлением иттербия до двухвалентного состояния.

Изучен механизм окрашивания кристаллов щелочноземельных фторидов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  в парах кальция в автоклаве с холодной зоной. При постоянной откачке вакуумным насосом обнаружено повышение давления в автоклаве в температурном интервале 500-800 °С, что вызвано процессом испарения металлического кальция. Помимо полос оптического поглощения центров окраски в аддитивно окрашенных беспримесных кристаллах или полос двухвалентных ионов в кристаллах с редкоземельными примесями Sm, Yb, Tm появлялись интенсивные полосы в области вакуумного ультрафиолета при 7.7, 7.0 и 6.025 эВ в  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  соответственно (Рис.8). Полосы принадлежат водородным На- центрам. Образование водородных центров также подтверждено по появлению сигнала ЭПР междуузельных атомов водорода после рентгеновского облучения аддитивно окрашенных кристаллов.

Сошлифовывание наружной грани окрашенных кристаллов приводило к уменьшению водородных полос поглощения с глубиной вплоть до полного исчезновения. Скорость проникновения водорода вглубь кристалла в десятки раз меньше скорости движения центров окраски (анионных вакансий). Плотность видимой окраски наружных частей кристалла, содержащих водород, в несколько раз меньше плотности окраски внутренней части за счет конкуренции между центрами окраски и водородными центрами.

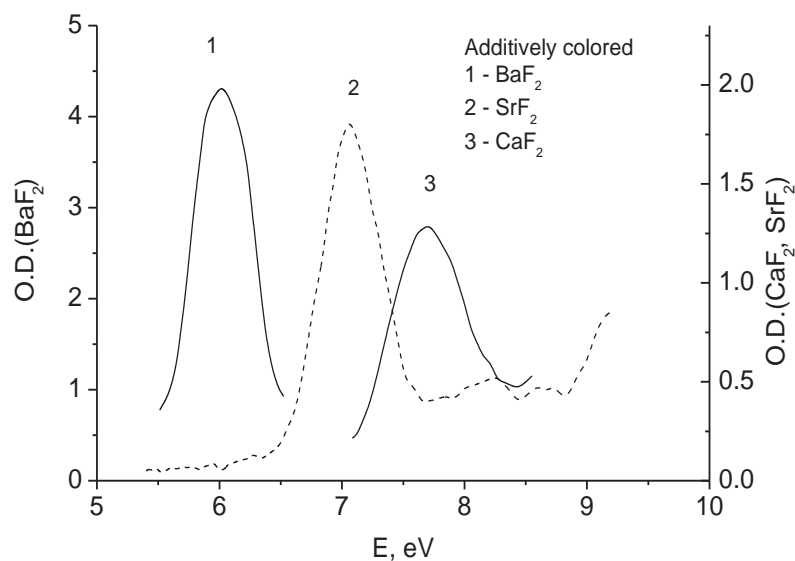


Рис. 8. Спектры поглощения аддитивно окрашенных кристаллов щелочноземельных фторидов в области полос  $H_a^-$ -центров. Толщина образцов около 1 мм.

Исследовано аддитивное окрашивание кристаллов щелочноземельных фторидов  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$  с примесью  $SmF_3$ . Вследствие аддитивного окрашивания изначально бесцветные кристаллы щелочно-земельных фторидов приобретали зеленоватую окраску, насыщенность которой увеличивалась с увеличением концентрации самария. В спектрах поглощения (Рис.9) появлялись полосы, характерные для полос двухвалентного самария.

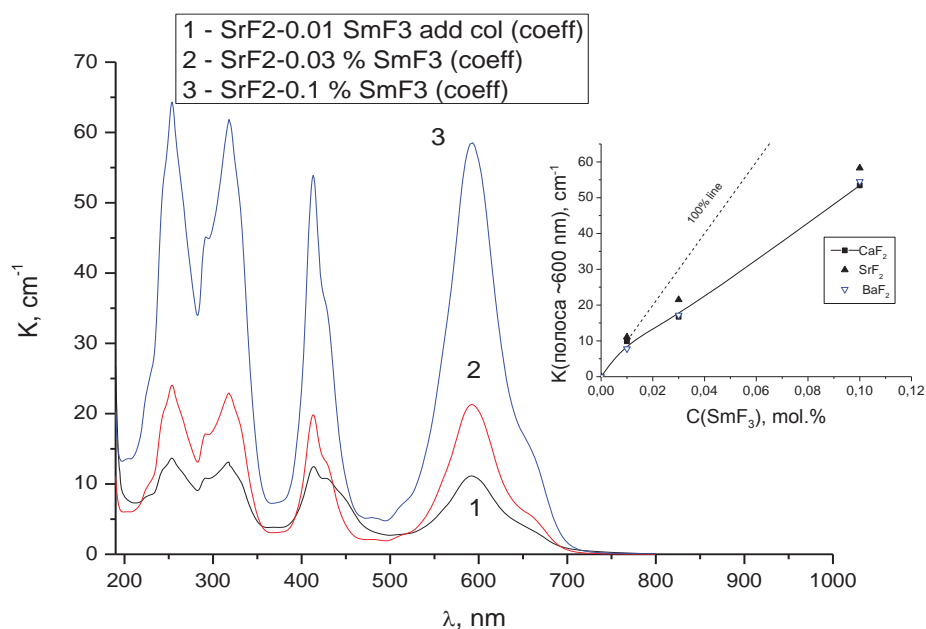


Рис. 9. Спектры поглощения аддитивно окрашенных кристаллов.

Принимая во внимание результаты молярных коэффициентов поглощения  $Sm^{2+}$  в кристаллах  $CaF_2$  [Архангельская 1967], можно провести линию полного преобразования самария в двух-

валентную форму в  $\text{CaF}_2$  (Рис.9 врезка). При концентрации  $\text{SmF}_3$  0.01 моль. % (и по-видимому при меньших концентрациях) наблюдается полное восстановление самария до двухвалентного состояния. При более высоких концентрациях около 50-60 % исходного самария преобразуется в двухвалентную форму. Молярные коэффициенты поглощения  $\text{Sm}^{2+}$  в кристаллах  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  неизвестны. Основываясь на результатах, представленных на Рис. 9, можно полагать, что молярные коэффициенты поглощения  $\text{Sm}^{2+}$  в трех кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  близки.

Были измерены световые выходы кристаллов фторида бария и стронция, активированных ионами церия и празеодима. Наибольший световой выход наблюдался в бесприемных кристаллах  $\text{SrF}_2$  – 29200 фотонов/МэВ. После активации редкоземельными ионами световой выход уменьшается. В кристаллах  $\text{SrF}_2$ -0.3 mol.%  $\text{Ce}^{3+}$  световой выход составляет 9300 фотонов/МэВ,  $\text{SrF}_2$ -0.3 mol.%  $\text{Pr}^{3+}$  – 7000 фотонов/МэВ,  $\text{BaF}_2$ -0.15 mol.%  $\text{Pr}^{3+}$  – 7700 фотонов/МэВ. Установлено, что преобладающим механизмом передачи энергии на эти примеси является последовательный электрон-дырочный захват. Процессы термического разрушения ионов  $\text{Pr}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{2+}$  в кристаллах  $\text{SrF}_2$ . Если совместно рассмотреть процесс термического разрушения ионов  $\text{Pr}^{2+}$  (рис. 10b, кривая 1), температурную зависимость 5d-4f рентгенолюминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  (рис. 10b, кривая 2) и кривую ТСЛ, связанную с 5d-4f свечением иона  $\text{Pr}^{3+}$ , то видно (рис. 10b, кривая 3), рост интенсивности рентгенолюминесценции начинается в области, в которой с одной стороны происходит разрушение ионов  $\text{Pr}^{2+}$ , а с другой стороны термовысвечивание дырочных  $V_{KA}$  центров (пик ТСЛ в области 140 К). Сначала происходит захват «горячего» электрона ионом  $\text{Pr}^{3+}$  с образованием  $\text{Pr}^{2+}$ , а захват «горячей» дырки идет не ионом активатора, а дырочным центром, на рисунке это  $V_{KA}$  центр. Далее идет освобождение дырки из этого центра и ее захват ионом активатора  $\text{Pr}^{2+}$  с последующей излучательной рекомбинацией. Такой механизм получил название «задержанного» последовательного электрон-дырочного захвата.

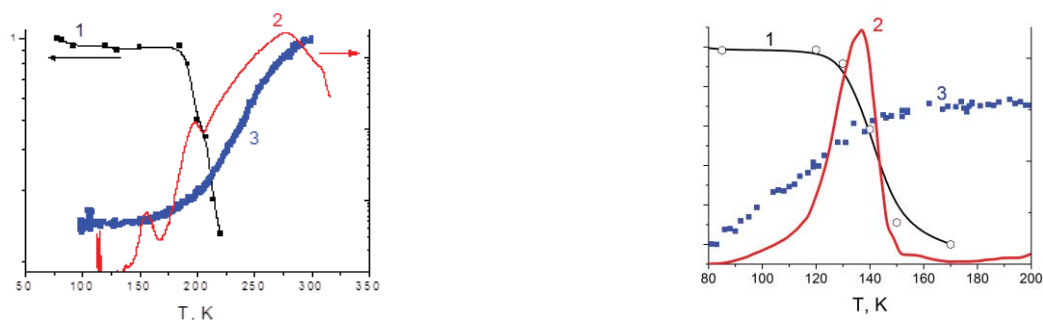


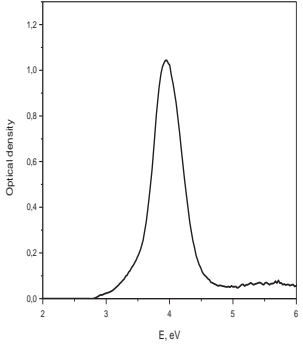
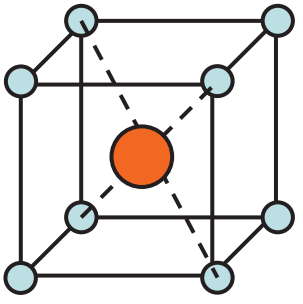
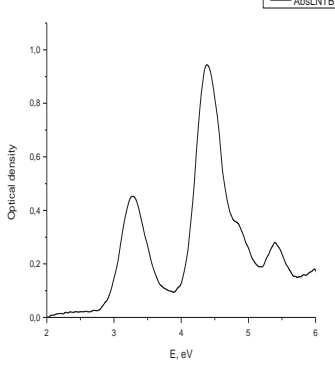
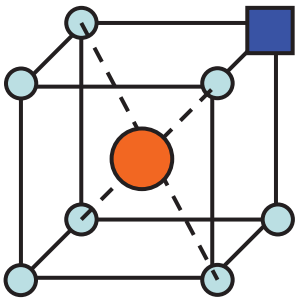
Рис.10. Кривая термического разрушения ионов  $\text{Ce}^{2+}$  (а) и  $\text{Pr}^{2+}$  (б) в кристаллах  $\text{SrF}_2$  (кривая 1) в сравнении с температурной зависимостью рентгенолюминесценции (кривая 2) и термостимулированной люминесценцией ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (кривая 3).

Исследованы радиационные процессы в кристаллах щелочноземельных фторидов, активированных рядом катионных примесей. Известно, что кристаллы щелочноземельных

фторидов ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ) 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-галогенидных кристаллов, при этом в некоторых случаях создаются дефекты и в анионной подрешетке (анионные вакансии,  $\alpha$  – 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. Были исследованы температурные зависимости образования  $(\text{F}_{2\text{A}})^+$  - центров по реакции  $\text{FA}(\text{Na})+\alpha \rightarrow (\text{F}_{2\text{A}})^+$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , активированных натрием, и  $\text{Cd}^+(\text{C}_{3\text{v}})$  центров в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , 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  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и в кристаллах  $\text{BaF}_2$  обычно образуются  $\text{Cd}^+$  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  $\text{Cd}^+(\text{C}_{3\text{v}})$  создаются в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и не создаются в кристаллах  $\text{BaF}_2$ , по-видимому, из-за увеличения постоянной решетки и, как следствие, уменьшения напряженности электрического поля. Неравномерное распределение примеси будет создавать области с более высокой напряженностью электрического поля по сравнению со случайным распределением и в этом случае в кристаллах  $\text{BaF}_2$  также начинают создаваться  $\text{Cd}^+(\text{C}_{3\text{v}})$  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  $\text{Cd}^+(\text{C}_{3\text{v}})$  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. Как результат в кристаллах  $\text{SrF}_2$ , 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 <math>\text{Cd}^+</math> только в кубическом окружении <b><math>\text{BaF}_2 \text{Cd}^+(\text{O}_h)</math></b></p>
		<p>Неравномерное распределение примеси по кристаллу реализуется в крупных кристаллах (non-uniform)</p>	<p>При 300 К образуются <math>\text{Cd}^+</math> центры по соседству с анионной вакансией в кристаллах фтористого бария <b><math>\text{BaF}_2 \text{Cd}^+(\text{C}_{3v})</math></b></p>

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  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ , активированных рядом редкоземельных ионов (La, Ce, Gd, Tb и Lu) и Y. Было предложено, что образование фотохромных  $\text{PC}^+$  центров, включающих в себя примесный ион и анионную вакансию, связано с конфигурационной неустойчивостью основного d1 состояния двухвалентного редкоземельного иона, так как его основное состояние локализовано в зоне проводимости. То есть химическая неустойчивость двухвалентных соединений для этих ионов приводит к образованию  $\text{PC}^+$  центров, которые можно представить как двухвалентный ион около анионной вакансии в щелочноземельных фторидах.

И хотя второй тип процессов происходит значительно реже, чем первый, он не ограничивается только образованием фотохромных центров. Наши результаты и литературные данные указывают на то, что такие процессы происходят и в кристаллах щелочноземельных фторидов, активированных ионами переходных металлов кобальтом и никелем. В кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Ni}$  после радиационного окрашивания при 77 К надежно установлено (с помощью ЭПР), что восстановленный примесный ион  $\text{Ni}^+$  переходит в внецентровое положение.



**2016 год.** Рассмотрены процессы, которые происходят при локализации основного вырожденного d –состояния в зоне проводимости (образование резонансных состояний) и которые в конечном виде приводят вследствие усиления эффекта Яна-Теллера или к образованию анионной вакансии около примесного иона (в случае некоторых редкоземельных двухвалентных металлов) или к внецентровому смещению примесного катиона (в случае одновалентны ионов переходных металлов). Измерены спектры поглощения, свечения и возбуждения одновалентных ионов кобальта в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  (Рис. 11).

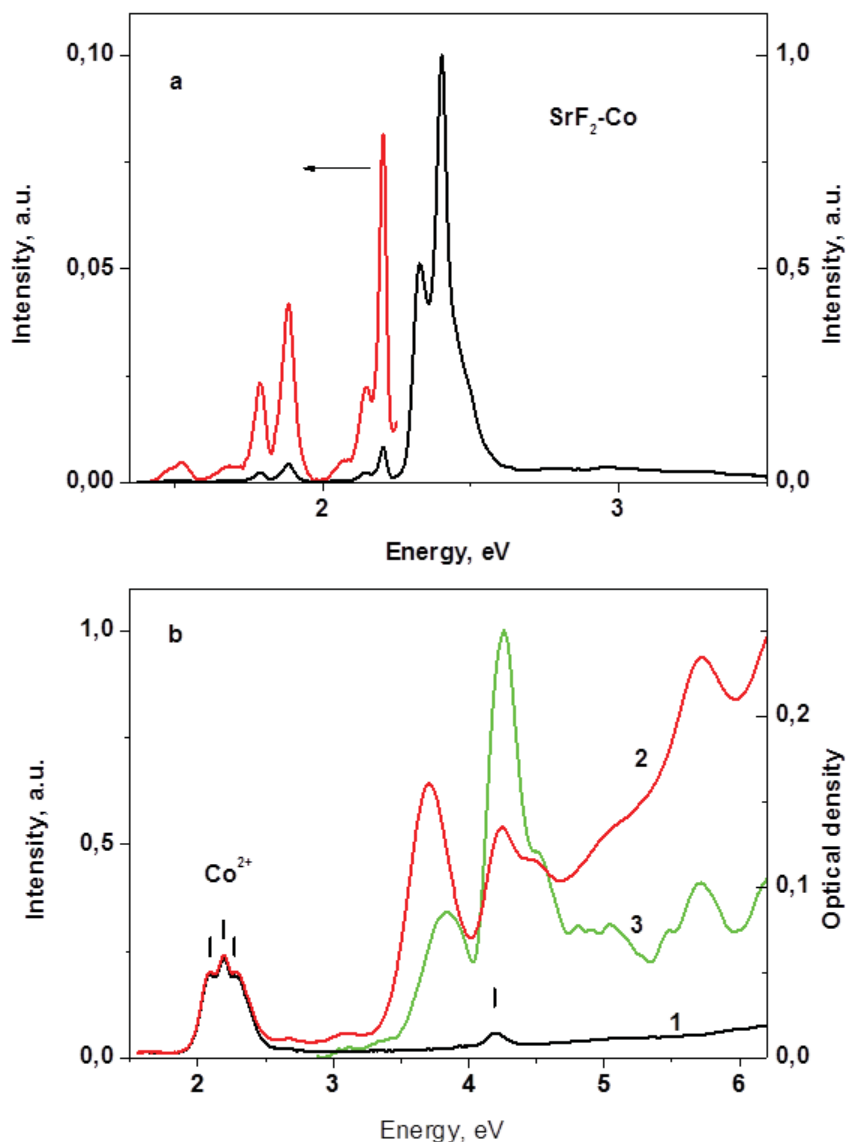


Рис. 11 Спектры поглощения при 300 К (b) до (1) и после (2) облучения рентгеновским излучением при 300 К, спектры возбуждения (b, кривая 3) и свечения (a) при 77 К кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Co}$

Из сравнения оптических спектров  $\text{Ni}^+$  и  $\text{Co}^+$  и оценке локализации основного состояния  $\text{Co}^+$  в кубическом окружении сделан вывод, что одновалентные ионы кобальта также как и ионы  $\text{Ni}^+$  занимают внецентровое положение.

## Квантово-химические расчеты кристаллов с Се, Пр с учетом спин-орбитального взаимодействия

С помощью программных комплексов PC Gamess и Gaussian 03 проведены расчеты оптических переходов PC и PC<sup>+</sup> центров в кристалле CaF<sub>2</sub>:Lu<sup>3+</sup>. Расчеты показали, что PC центр соответствует F-центру, возбужденному трехвалентным примесным ионом. Рассчитанные спектры поглощения хорошо воспроизводят трехполосную структуру экспериментальных данных в районе 2-5 эВ. Наиболее интенсивные переходы спектра поглощения соответствуют переходам электронов с 1s состояния F-центра на состояния, содержащие в себе как 5d уровни иона Lu<sup>3+</sup>, так и уровни F-центра (рис.12).

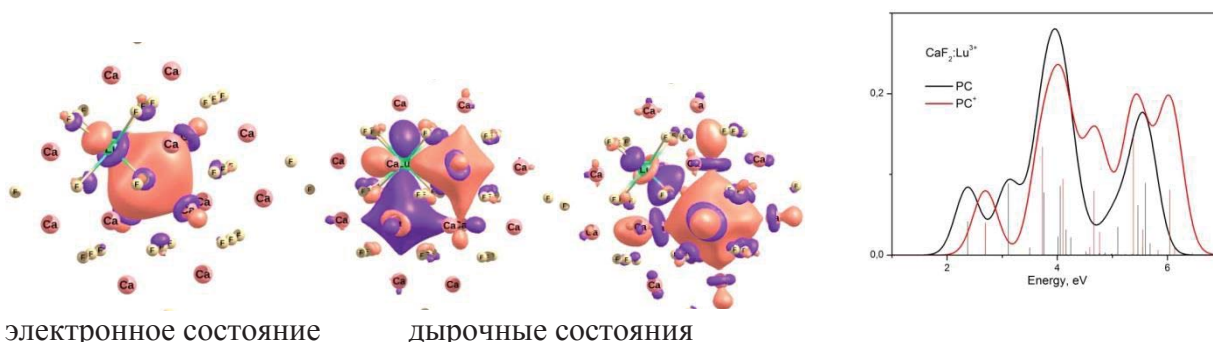


Рис.12. Спектр поглощения фотохромных центров (справа) и одноэлектронные плотности состояний, участвующих в формировании наиболее интенсивных полос спектра поглощения PC центра (слева).

Теоретически исследованы ионы Се<sup>2+</sup> в щелочноземельных фторидных кристаллах (CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>). Уровни электронной энергии и соответствующие свойства исследованы с помощью метода CASSCF/CASPT2 с использованием формализма встроенного кластера с учетом скалярных релятивистских поправок и спин-орбитального взаимодействия. Рассчитанный спектр поглощения Се<sup>2+</sup> в CaF<sub>2</sub> и SrF<sub>2</sub> находится в хорошем согласии с экспериментальными данными (рис. 13, 14). Для обоих кристаллов основное состояние иона Се<sup>2+</sup> - 4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup> синглет.

Следует отметить, что комплексное квантово-химическое рассмотрение возможно только с включением динамической корреляции, скалярных релятивистских поправок и поляризации решетки. Используя такой подход, мы подтвердили ранние результаты по расчетам методом кристаллического поля и квантово-химическим расчетам кубического Се<sup>2+</sup> в CaF<sub>2</sub> и получили новый результат для Се<sup>2+</sup> O<sub>h</sub> в SrF<sub>2</sub>. Экспериментально полученные узкие полосы для кубического Се<sup>2+</sup> в CaF<sub>2</sub> и SrF<sub>2</sub> находятся в хорошем согласии с 4f<sup>1</sup> 5d<sup>1</sup> → 4f<sup>2</sup> спектром.

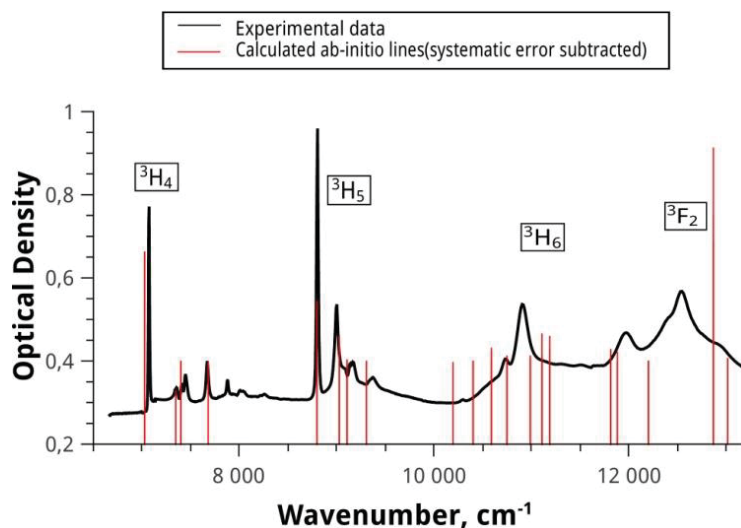


Рис. 13. Теоретический (красный) и экспериментальный (черный) спектр поглощения  $Ce^{2+}$  в  $CaF_2$ .

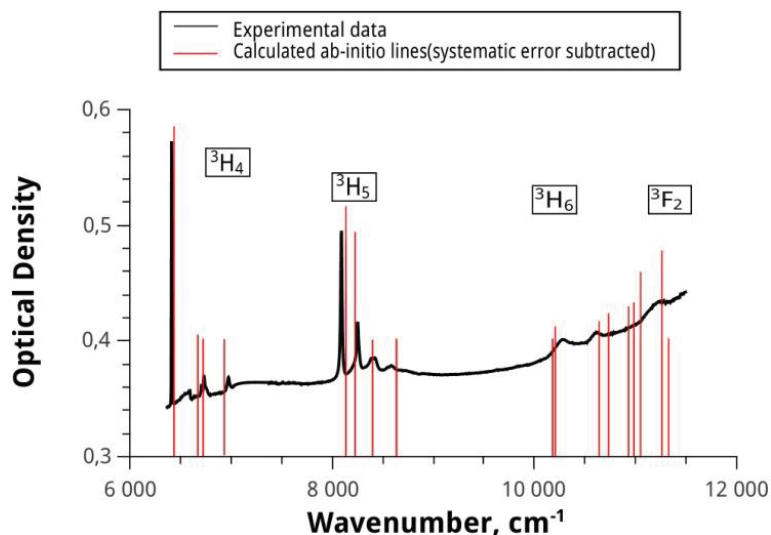


Рис. 14. Теоретический (красный) и экспериментальный (черный) спектр поглощения  $Ce^{2+}$  в  $SrF_2$

**2016 год.** Проведены расчеты положения 4f и 5d уровней иона европия в кристаллах  $BaBrI:Eu^{2+}$  и  $BaClI:Eu^{2+}$ . Данные расчеты были проведены исходя из предположения, что для эффективного сцинтиллятора 4f уровень примесного иона должен располагаться выше валентной зоны (VBM – valence band maximum) кристалла, а 5d уровень – ниже дна зоны проводимости (CBM – conduction band minimum), другими словами и 4f, и 5d уровни иона европия должны располагаться в запрещенной зоне кристалла. Неэмпирические расчеты кристаллов  $BaBrI$  и  $BaClI$  с примесью  $Eu^{2+}$  проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программного комплекса VASP на вычислительных кластерах «Академик В.А.Фок» и «Академик В.М.Матросов». Для расчетов была построена суперячейка  $2 \times 2 \times 1$  (48 атомов), в которой один из атомов Ba был заменен на атом Eu. Позиции атомов и симметрия кристалла были взяты из базы ICSD для  $BaBrI$ , а для кристалла  $BaClI$  мы использовали данные рентгеноструктурного анализа, полученные для образца BCI-1. Расчеты ширины запрещенной зоны кристаллов  $BaBrI$  и  $BaClI$

были выполнены как методом PBE, так и с помощью приближения G0W0. Для коррекции положения 4f уровня было применено PBE +U приближение Дударева. Мы провели серию расчетов кристаллов BaBrI:Eu<sup>2+</sup> для уточнения параметра U<sub>eff</sub> для наших кристаллов (рис.14). Величина U<sub>eff</sub> была выбрана равной 2.5, что дает значение 4f-VBM, равное 1.4 эВ (таблица 1). Такую же величину U<sub>eff</sub> мы использовали для расчетов в кристаллах BaClI:Eu<sup>2+</sup>. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты расчетов запрещенной зоны и положения 4f и 5d уровней иона Eu<sup>2+</sup> относительно верха валентной зоны (VBM) и дна зоны проводимости (CBM) соответственно. Все энергии приведены в эВ.

Кристалл	Запрещенная зона, эВ		Eu, 4f-VBM	4f→5d Eu <sup>2+</sup>	Eu, 5d-CMB
	PBE	G <sub>0</sub> W <sub>0</sub>			
BaBrI	3.49	5.34	1.4	3.19	~ 0.75
BaClI	3.71	5.57	1.5	3.23 <sup>1</sup>	~ 0.84

<sup>1</sup> Величина 4f→5d перехода для кристалла BaClI:Eu<sup>2+</sup> оценена исходя из предположения, что эта величина примерно одинакова для ряда кристаллов BaFI – BaClI – BaBrI.

В целом, для того, чтобы материал люминесцировал и его можно было использовать в качестве сцинтиллятора, необходимо, чтобы 4f и 5d уровни примесного иона находились в запрещенной зоне кристалла, что и было получено для кристаллов BaBrI и BaClI, активированных ионами европия.

## Раздел 2 Бериллиевый индиалит (БИ)

### 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.15 а, в, д) по отношению к керамическому (окс, рис. 15 б, г) для трёх составов системы «бериллиевый индиалит – кордиерит – берилл»: стехиометричного  $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$  (Мр0) и нестехиометричных  $Mg_{1,81}Be_{1,09}Al_{2,27}Si_{5,84}O_{18}$  и  $Mg_{1,75}Be_{1,00}Al_{2,47}Si_{5,76}O_{18}$  (КП1 и Мр3, соответственно).

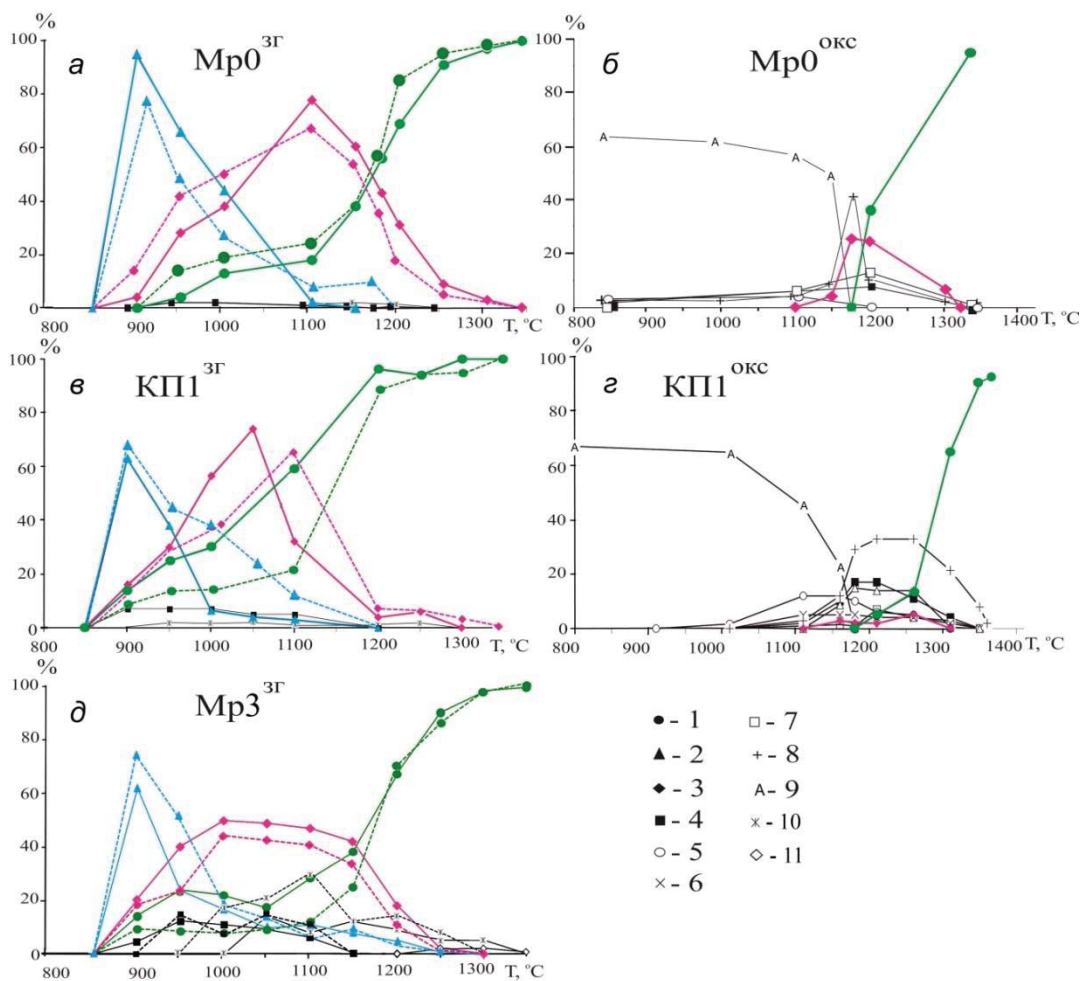


Рис. 15. Соотношение фаз в слитках, полученных по золь-гель (а, в, д) и керамической (б, г) методике. 1 – БИ, 2 – ФСКВ, 3 – ФСП, 4 – энстатит, 5 – форстерит, 6 – шпинель, 7 – хризоберилл, 8 – кристобалит, 9 – ренгеноаморфная фаза, 10 – кхмаралит, 11 – берилл. Сплошная линия – бесхромистые, пунктир – хромсодержащие образцы.

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°С). Причём, ФСКВ и ФСП последовательно проходят через максимумы своего проявления (~900 и 1050-1100°С, соответственно) при постоянном увеличении доли БИ, который в конечном продукте (выше 1340°С) 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% ( $\text{MgO}^{3\Gamma}$ ) до 33% ( $\text{MgO}^{3\Gamma}$  при 0,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). На локальном уровне доминирующий здесь процесс отражает «векторный» механизм преобразования координационного числа (КЧ) магния:  $\text{MgO}_{4i}^{\text{ФСКВ}} + \text{AlO}_4^{\text{ФСКВ}} \rightarrow \text{MgO}_{4i}^{\text{ФСП}} + \text{AlO}_4^{\text{ФСП}} \rightarrow \text{MgO}_6^{\text{БИ}} + \text{AlO}_4^{\text{БИ}}$  (i – КЧ<sup>Mg</sup> в структурной полости соединения). Введение  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,5мас%) 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. 15 а, в, д).

Золь-гель методика синтеза БИ выгодно отличается от керамической (рис. 15 б, г), которая характеризуется: 1) более высокими температурами (выше 1150°С) и узким интервалом основного объёма радикальных фазовых преобразований, ведущих к формированию БИ лишь выше 1200°С; 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 ( $\text{MgO}_6^{\text{периклаз}} + \text{AlO}_6^{\text{корунд}} \rightarrow \text{MgO}_6^{\text{энстатит}}$  (форстерит) +  $\text{AlO}_6^{\text{хризоберилл}} \rightarrow \text{MgO}_6^{\text{БИ}} + \text{AlO}_4^{\text{БИ}}$ ), «маятникового» для магния и «векторного» для алюминия ( $\text{MgO}_6^{\text{периклаз}} + \text{AlO}_6^{\text{корунд}} \rightarrow \text{MgO}_{i,4}^{\text{ФСП}} + \text{AlO}_4^{\text{ФСП}} \rightarrow \text{MgO}_6^{\text{БИ}} + \text{AlO}_4^{\text{БИ}}$ ).

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

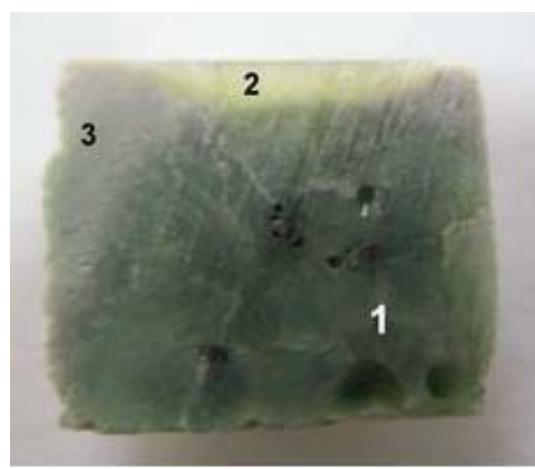
Представлялось, что использованием более дисперсных прекурсоров на стадии твердофазного синтеза (заменяв синтез из смеси сухих оксидов на золь-гельную методику синтеза) и малой скоростью роста кристалла из расплава можно добиться внедрения хрома в октаэдри целевого соединения бериллиевого индиалита (идеальная формула  $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) и получить его прозрачные кристаллы.

Твердофазно, нагревом смесей золь-гель-прекурсоров (нитратов-кристаллогидратов видообразующих Mg, Be, Al и тетраэтоксисилана (ТЭОС), с добавлением нитрата Cr) синтезированы практически монофазные спеки двух составов бериллиевых индиалитов:

$Mg_{1.81}Be_{1.00}Al_{2.11}Si_{5.89}O_{18}:Cr$  (MrO) 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, резко различных по соотношению ФСП и ФСКВ. 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 (рис. 16). В керне (из центральной части слитка) видно сформировавшееся макроскопически изумрудно-зеленое ядро бериллиевого индиалита (рис. 16б, обл. 1) по РСФА: БИ с небольшим количеством примеси ФСКВ. Кристаллооптически здесь выявляются редкие зерна примеси мелких (до  $0.008 \times 0.025$  мм) изумрудно-зеленых призматических кристаллов (видимо, энстатита), изометричной розовой шпинели и хмаралита. Это резко отличает этот материал от слитков, образовавшихся при значительно большей скорости кристаллизации:  $V_{кр} = 1.2$  мм/ч – где выделилось, например, 25% энстатита. В поверхностном слое керна выделился слой желтого Cr-БИ (рис. 16б, обл. 2).



а



б

Рис. 16. Слиток, полученный медленной кристаллизацией состава MrO: а) вид поверхности слитка; б) разрез керна центральной части слитка: 1 – Cr-БИ; 2 – поверхностный Cr-БИ; 3 – фаза со структурой петалита (ФСП).

Судя по зеленому цвету и практической монофазности ядра слитка, хром в основном входит в БИ. Вокруг областей Cr-БИ закристаллизовалась большая часть расплава (рис. 16б, обл. 3), по РСФА состоящая, в основном, из ФСП с примесями ФСКВ и хмаралита.

### **Иерархия структур в системе бериллиевый индиалит-кордиерит-берилл.**

Показано, что в субсолидусной области Mg-обогащенной части системы «бериллиевый

индиалит ( $Mg_{2-x}Be_{1+y}Al_2+zSi_6-mO_{18}$ ) - кордиерит ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) - берилл ( $Al_2Be_3Si_6O_{18}$ )» при подъеме температуры эволюционно (без скачков) происходит только увеличение суммарной топологической информационной сложности последующих ассоциаций кристаллических фаз по отношению к предыдущим. При кристаллизации расплавов твердых растворов на основе бериллиевого индиалита (БИ<sub>тв.р</sub>) выявлено три типа изменения суммарной топологической информационной сложности новообразованных соединений: либо ее увеличение, либо сохранение (при выращивании кристаллов БИ<sub>тв.р-р</sub>), либо уменьшение величин этой характеристики. Продемонстрирована возможность управления путями эволюции модельной системы: а) в субсолидусной области формирования целевого соединения – подбором прекурсоров; б) в надликвидусной части – выбором исходного состава твердого раствора исследуемого вещества, скорости остывания расплава и степени его перегрева.

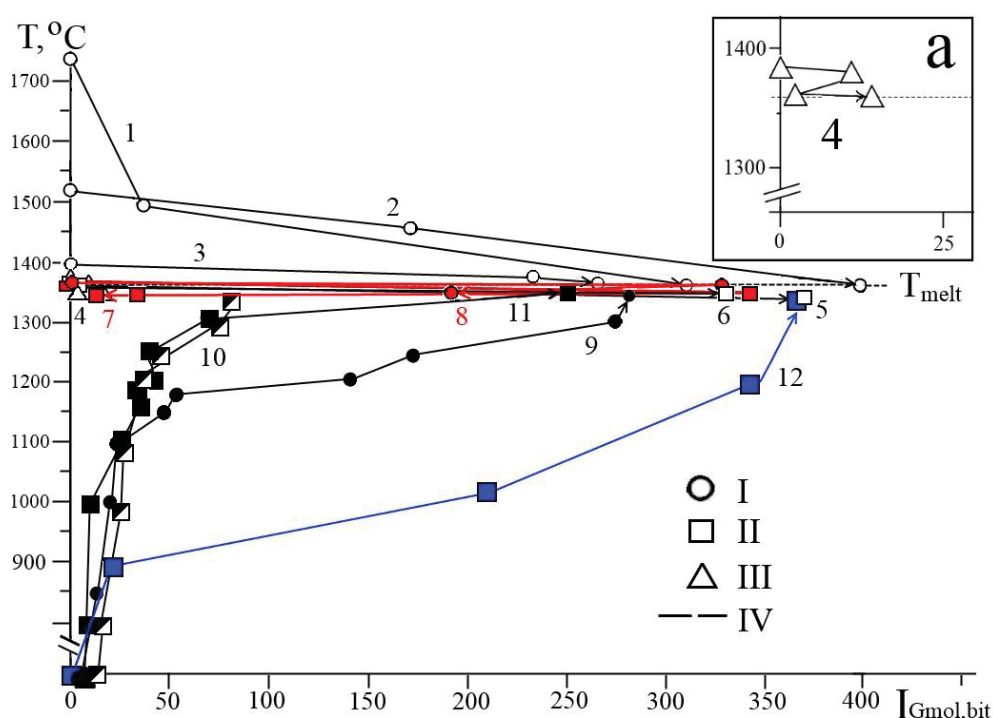


Рис. 17. Поведение величин суммарных показателей топологического информационного содержания ассоциаций фаз ( $\Sigma I_{Gmol}$ ) при разных вариантах кристаллизации надликвидусных расплавов БИ<sub>тв.р-р</sub> (1-8) и твердофазных смесей (9-12) с изменением температуры в системе. Стрелка указывает на величину  $\Sigma I_{Gmol}$  конечной ассоциаций фаз в каждом варианте кристаллизации. Рост из расплава в Ar-атмосфере (1-3,  $\Delta T_{распл./кристалл} = 80-180^\circ C/cm$ ; 4 -  $\Delta T_{распл./кр-л} = 15^\circ C/cm$ ,  $V_{кр} = 0.60$  мм/ч; 5 -  $\Delta T_{распл./кр-л} = 12^\circ C/cm$ ,  $V_{кр} = 0.46$  мм/ч), в воздушной атмосфере (6 -  $\Delta T_{распл./кр-л} = 5^\circ C/cm$ ,  $V_{кр} = 0.45$  мм/ч; 7 -  $\Delta T_{распл./кр-л} = 5^\circ C/cm$ ,  $V_{кр} = 0.60$  мм/ч). На врезке (а) подробнее описан случай (4). Красным цветом отмечены случаи, когда после кристаллизации БИ<sub>тв.р</sub> формируются родственные ему метастабильные фазы, синим – золь-гель процесс ТФС. Форма символа (круг, квадрат, треугольник) указывает на одинаковость исходной смеси: I – Мр0, II – КП1, III – Мр2. IV – значение  $\Sigma I_{Gmol}$  стехиометричного БИ идеального состава.

Проведен твердофазный синтез материала состава стехиометричного БИ  $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$  с примесью хрома (0.5 мас%) из золь-гель прекурсоров. Исходные вещества золь-гель синтеза – кристаллогидраты нитратов Be, Al, Mg, Cr и тетраэтоксисилан (ТЭОС), метод спиртового гидролиза. Опробованы варианты гелеобразования при нагревании и перемешивании



реакционной смеси: 1) двухчасовое нагревание до 50°C и непрерывное перемешивание; 2) двух-четырёхчасовое нагревание до 70°C и непрерывное перемешивание; 3) кратковременное нагревание до 70°C и непрерывное перемешивание, затем выдержка при комнатной температуре в течение суток, повторное нагревание с перемешиванием в течение 1-2 часов. Наилучшие результаты (визуальная однородность, прозрачность и высокая плотность геля) получены во втором и третьем вариантах. Первый вариант приводит к выпадению осадка после суточной выдержки раствора. Полученный по третьему варианту гель высушивался и спекался при 1340°C в течение часа на воздухе. Получен монофазный БИ.

2016 год

### **Определение основных параметров роста кристаллов бериллиевого индиалита в расплаве.**

Кристаллы бериллиевого индиалита (БИ, идеальный состав  $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ ) выращены из расплава методом Штебера на затравки кордиерита в Ar-атмосфере (в графитовых тиглях) и в воздушной атмосфере (в Pt/Rh-тиглях). В Ar-атмосфере кристалл БИ (рис. 18) вырос на затравку со скоростью 0,46 мм/ч при градиенте температуры на границе «расплав-кристалл» 13 град/см. Весь введенный в шихту оксид Cr оттеснился в расплав. В воздушной атмосфере осуществлен нарост слоя блочного бериллиевого индиалита нестехиометричного состава  $Mg_{1,81}Be_{1,00}Al_{2,11}Si_{5,89}O_{18}$  в среднем со скоростью 0,24 мм/ч. В случае образования секториального кристалла бериллиевого индиалита (рис. 19), установлено, что сравнительно совершенные грани его призмы нестехиометричного состава  $Mg_{1,81}Be_{1,09}Al_{2,27}Si_{5,84}O_{18}$  тангенциально нарастали в среднем со скоростью 0,08 мм/ч, а грани пинакоида – с грубо-блочным нормальным ростом слоев другого состава ( $Mg_{1,77}Be_{1,00}Al_{2,47}Si_{5,76}O_{18}$ ) – образовывались со скоростью 0,40 мм/ч.

Увеличение скорости кристаллизации расплавленного бериллиевого индиалита (V<sub>кр.</sub>) выбранного исходного состава  $Mg_{2,00}Be_{0,70}Al_{2,60}Si_{5,70}O_{18}$  до 1,3 и 2,0 мм/ч вызвало образование метастабильной фазы со структурой бета-кварца (ФСКВ, с видообразующим тетраэдром  $MgO_4$ ) в поверхностных слоях расплава. Кристаллиты ФСКВ, образуясь и погружаясь вдоль стенок тигля, сформировали в слитке белый поликристаллический слой  $(Si_{0,64}Al_{0,28}Mg_{0,21}Be_{0,09})^{IV}_{\Sigma=1,22}O_2$  (точки анализа № 31-33, рис. 20). Предыдущая, основная нижняя часть слитка была образована поликристаллическими слоями стабильного бериллиевого индиалита (в среднем отвечающего формуле  $Mg_{1,80}Cr_{0,04}Be_{0,65}Al_{3,10}Si_{5,43}O_{18}$  с видообразующим магнием в октаэдре  $MgO_6$ ) (рис. 20). Постепенность смещения расплава в сторону метастабильности по мере роста слитка проявилась в соответствующем увеличении доли примеси благородной шпинели, обогащенной хромом  $(Mg_{0,95}Be_{0,045}Si_{0,005})^{IV}(Al_{1,31}Cr_{0,67}Mg_{0,02})^{VI}O_4$  (с видообразующим тетраэдром  $MgO_4$ ) в

объеме доминирующего бериллиевого индиалита.



Рис.18. Рост кристалла БИ (1) из расплава (2) в Ag-атмосфере. 3 - графитовый тигель.

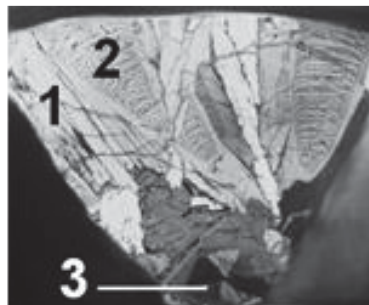


Рис.19. Рост грани призмы (1) и пинакоида (2) секториального БИ на затравке кордиерита (3) в воздушной среде

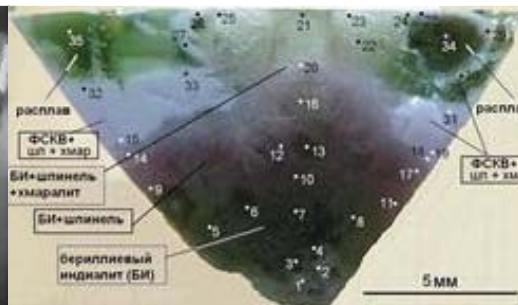


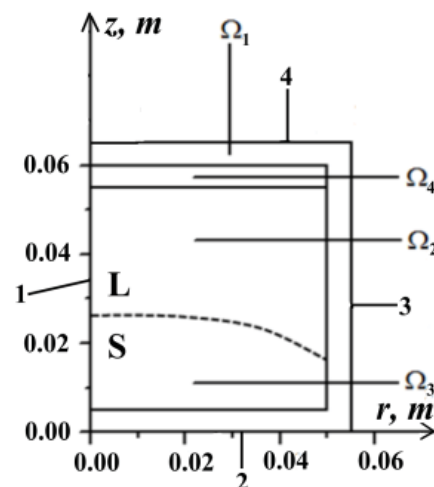
Рис.20. Разрез слитка (перпендикулярно его поверхности), полученного при  $V_{кр.}=2$  мм/ч. Арабские цифры – точки микрорентгеноспектрального количественного анализа участков слитка.

## Раздел 3 Кремний для солнечной энергетики

### Рост мультикристаллического кремния

Выращивание мультикристаллического кремния из полупроводникового и металлургического кремния проводилось в двух различных установках, отличающиеся осевыми градиентами температуры теплового поля нагревателя – 5 °С/см и 15 °С/см, соответственно. Перед опусканием тигля с расплавом кремния в градиентную зону он предварительно выдерживался в горячей зоне с постоянной температурой. Для анализа влияния условий выращивания на характеристики полученных кристаллов было привлечено численное моделирование гидродинамики и сопряжённого теплообмена (проводилось в Институте теплофизики СО РАН Антоновым П.В. и Бердниковым В.С.) с использованием метода конечных элементов. С целью выравнивания теплового поля применялось равномерное вращение тигля с расплавом, поэтому задача рассматривалась в осесимметричной постановке. Численное моделирование для изображённой ниже расчётной области (рис. 21) в комплексе с граничными условиями основано на решении системы уравнений Навье-Стокса в переменных *температура - функция тока - окружная скорость - вихрь*.

Рис. 21 - Схема двумерной расчётной области ( $r$  - радиус,  $z$  - высота):  $\Omega_1$  - графитовый тигель,  $\Omega_2$  – жидкий кремний (L),  $\Omega_3$  – твердый кремний (S),  $\Omega_4$  – вакуумная прослойка. Границы области: 1- ось вращения тигля, 2- наружное дно тигля, 3- внешняя боковая стенка тигля, 4- поверхность крышки тигля



Справочные данные по теплофизическим свойствам материалов выбраны постоянными при средней температуре. При решении уравнения теплопроводности учитывался отвод теплоты кристаллизации в твёрдую фазу. Фронт кристаллизации, разделяющий твёрдую и жидкую фазы с различными теплофизическими свойствами, идентифицировался как изотерма плавления кремния в приближении нормального роста атомно-шероховатой поверхности.

При выращивании mc-Si методом Бриджмена на первоначальном этапе в качестве исходной загрузки использовался кремний полупроводниковой чистоты. Дело в том, что решая задачу получения заданных электрофизических свойств полупроводника, необходимо было убедиться, что нужные параметры в большей части объёма слитка получаются на основе традици-

онного сырья в конкретных ростовых условиях. Проводя эти процессы, нам впервые удалось получить монокристаллический рост кремния на плоском дне тигля без применения донной заправки. Параметры этого процесса следующие: осевой градиент температуры нагревателя – 15 К/см, перемещение системы тигель-расплав-кристалл - 2,8 см/ч, вращение системы тигель-расплав-кристалл – 10 об/мин.

На рис. 22 изображён фрагмент продольного распила слитка, отображающий стадию монокристаллического роста с плоским структурным переходом, характерным для двойникования 1-го порядка по плоскости  $\{111\}$ . По отношению к наблюдаемой плоскости общее направление кристаллизации является нормалью. При распиле слитка получены сколы, которые были использованы в характеристике структуры образца. Спайность в кремнии характеризуется, как

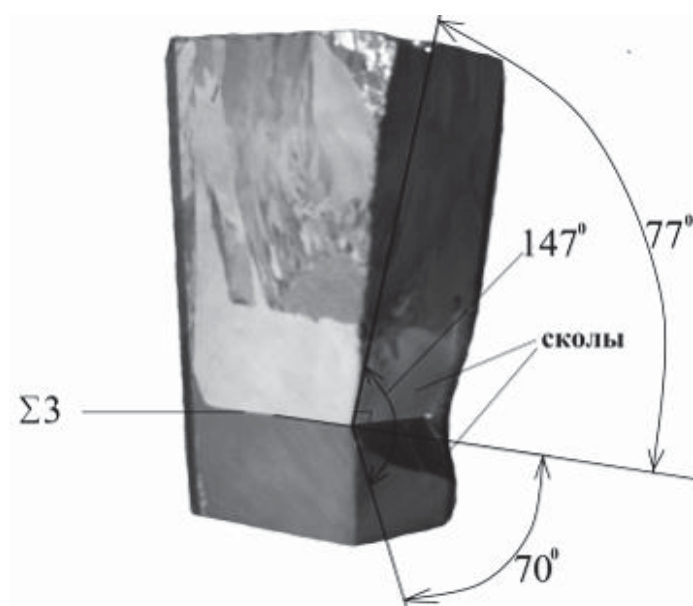
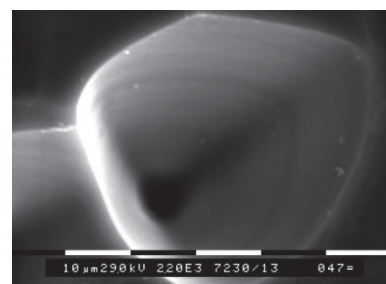


Рис. 22 - Измеренные углы между плоскостью структурного перехода и поверхностями сколов слитка

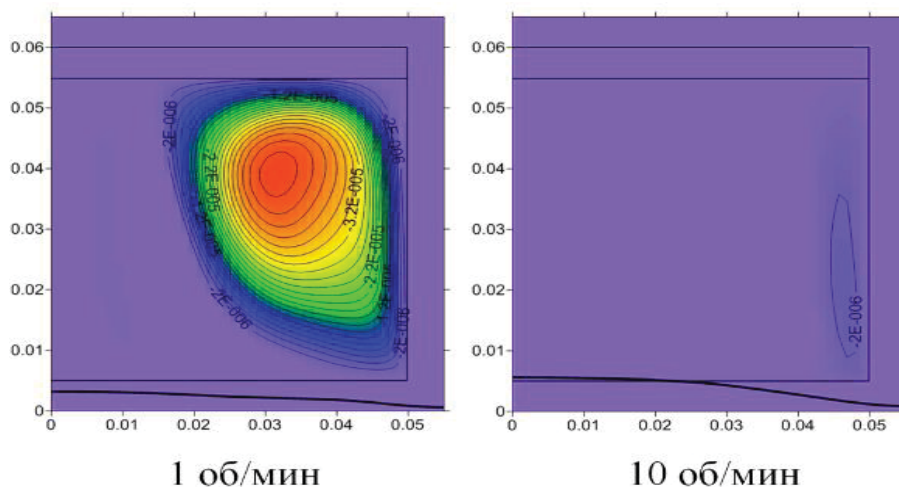
несовершенная по плоскостям  $\{111\}$ . Измерены углы между плоскостью структурного перехода и поверхностями сколов. Нижний угол близок к значению  $70,5^\circ$ , что соответствует взаимному расположению таких плоскостей в кубической решётке, как  $\{111\}$  и  $\{-111\}$ . Если в кристаллах с ГЦК – решёткой ось вращения совпадает с направлением  $\langle 311 \rangle$ , то при двойниковании 1-го порядка происходит разворот на угол  $146,4$ . Измеренные углы со справочными данными показывают хорошее совпадение, указывающее, что наблюдаемый переход и есть плоскость двойникования 1-го порядка (« $\Sigma 3$ » обозначает, что каждый 3-й атом от смежных областей образует т.н. решётку совпадающих узлов). Анализ микроструктуры протравленной поверхности распила слитка, сделанного ниже структурного перехода и параллельно ему, выявил множество винтовых дислокаций (рис. 23), являющихся вероятными источниками ступеней при послойном росте грани  $\{111\}$ .

Рис. 23 - Ямка травления винтовой дислокации в плоскости  $\{111\}$  - тетраэдр со смещённым центром



Для выяснения соответствующей организации поля температур в расчётной области было проведено численное моделирование заданных в эксперименте условий выращивания. Специфика конвекции при вращении жидкости связана с действием сил инерции – силы Кориолиса и центробежной силы. В плоскости  $r$ - $z$  происходит смещение в сторону боковой стенки тигля основного вихря торообразного течения расплава, который за счёт вязкого трения оставляет в центральной части вторичные вихри противоположного направления, скорость течения в которых много меньше. Задавая необходимую угловую скорость тигля с расплавом, мы добиваемся подавления свободной конвекции, т.е. перевода расплава практически в режим твёрдотельного вращения (рис. 24).

Рис. 24. Подавление основного вихря течения расплава в режиме свободной конвекции с ростом скорости вращения тигля в момент выхода изотермы плавления на поверхность дна тигля



Таким образом, в отсутствии активного отвода тепла через дно тигля в плоскодонном варианте метода Бриджмена возможно обеспечить радиальный градиент и минимальную температуру в приосевой области для появления зародыша.

**2016 год. Выращивание mc-Si из металлургического кремния высокой чистоты.** Ранее нами было установлено существенное влияние скорости выращивания mc-Si на основе кремния чистоты 99,76 ат.% (табл. 2) на структуру и распределение примесей в слитках mc-Si. По табл. 2 можно видеть, что рост сопровождался концентрационным переохлаждением 0,4 К.

Таблица 2. Содержание примеси  $C_0$  в кремнии состава №1 (ICP MS), наклон линии ликвидуса  $\partial T/\partial C$  и снижение температуры ликвидуса  $\Delta T$

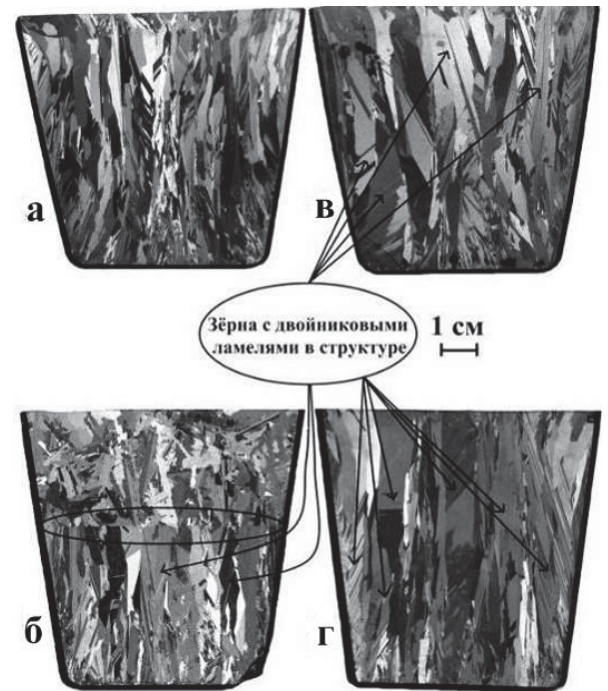
Элемент	$C_0$		$\partial T/\partial C, [10^{-4} \times K/ppmw]$	$\Delta T = C_0 \times \partial T/\partial C, [K]$
	ppmw	ат./см <sup>3</sup>		
B	12	$2,3 \cdot 10^{17}$	9,1	0,0109
P	30	$1,7 \cdot 10^{18}$	3,1	0,0093
Al	175	$8,4 \cdot 10^{18}$	5,1	0,0892
Cu	8	$9,1 \cdot 10^{17}$	1,9	0,0015
Mg	11	$4,8 \cdot 10^{17}$	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

Максимально допустимой является скорость роста  $V$ , при которой происходит эффективная очистка исходного сырья и формирование плоским фронтом кристаллизации заданной столбчатой структуры без ячеисто-дендритных образований. Соответствующие значения скорости  $V \approx 5-6$  мм/ч (рис. 25, в) и  $V=1,4-1,6$  см/ч (рис. 25, а) получены при градиенте температуры  $G=5$  К/см и  $G=15$  К/см, соответственно. Соотношение  $G/V \approx 3,6 \cdot 10^8$  К·с/м<sup>2</sup> сохраняется. Вместе с тем концентрационное переохлаждение даёт возможность металлографически выявить расположение и форму фронта кристаллизации, когда стадию столбчатого роста мы хотим прервать отключением силового питания нагревателя. Использование этого приёма показывает, что даже значительная разница в величине скорости вращения тигля не влияет на форму фронта при выращивании mc-Si (см. рис. 25а и рис. 26б). Влияние вращения выражается в качественных изменениях столбчатой структуры слитков mc-Si (рис. 26).



Рис. 25. Границы областей столбчатого роста и быстрой заморозки в слитках из кремния чистоты 99,999999 ат.% (а) и кремния чистоты 99,76 ат.% (б), выращенных: 1) со скоростью опускания тигля 0,5 см/ч без вращения (а); 2) со скоростью опускания тигля 1,5 см/ч и вращением – 6 об/мин (б)

Рис. 26. 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



Столбчатую структуру образуют визуально выделяемые *материнские* зёрна по форме, близкой к полиэдрической в сечении, перпендикулярном росту. Они образованы межзёренными границами *общего* типа. Материнское зерно содержит прямолинейные границы *специального* типа, возникающие при двойниковании 1-го порядка и не влияющие на перенос носителей заряда.

В результате эксперимента установлено, что размер материнских зёрен с сопутствующим плоскопараллельным двойникованием увеличивается при снижении угловой скорости системы тигель-расплав-кристалл от 1 об/мин до 0,1 об/мин. Для анализа влияния равномерного вращения тигля на столбчатую структуру слитка был проведён расчёт полей температур для соответствующих угловых скоростей. Формы изотерм, приведённые для двух стадий процесса (рис. 27 и 28), показывают заметную чувствительность к скорости вращения системы тигель-расплав-кристалл. При изменении угловой скорости от нуля до 1 об/мин происходит снижение температуры кристаллизации в точке пересечения оси вращения системы с пунктирной линией реального фронта:

а) на стадии затвердевания 1/4 объёма кремния примерно на 1К:

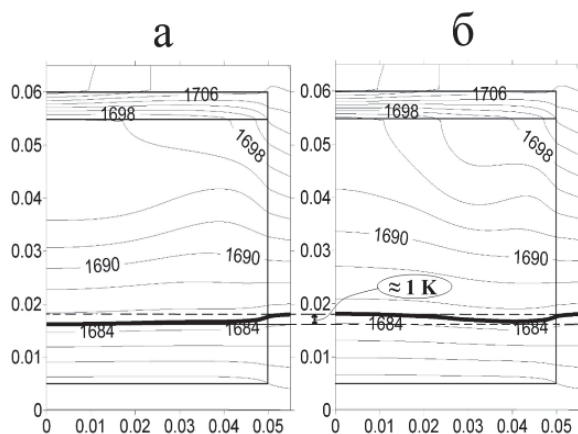
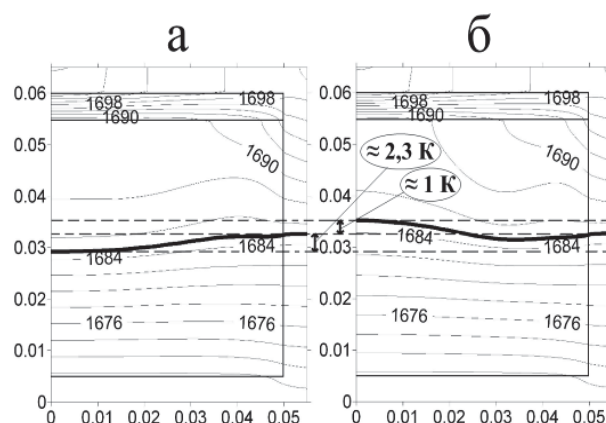


Рис. 27. Поле температур в системе тигель-расплав-кристалл на стадии кристаллизации 1/4 объема кремния в режиме без вращения (а) и с вращением 1 об/мин (б). Цифра в кружке показывает отличие температуры на внешней стенке от температуры на оси вращающейся системы

б) на стадии затвердевания 1/2 объема кремния примерно на  $1+2,3=3,3$  К:

Рис. 28. Поле температур в системе тигель-расплав-кристалл на стадии кристаллизации 1/2 объема кремния в режиме без вращения (а) и с вращением 1 об/мин (б). Цифры в кружке показывают отличие температуры на внешней стенке от температуры на оси вращающейся системы



Численная модель сопряжённого теплообмена не учитывает влияния эффекта грани на столбчатый рост кремния, поскольку твёрдый кремний на границе с расплавом имеет как атомно-гладкие участки поверхности из семейства плоскостей  $\{111\}$ , так и атомно-шероховатые. Полученные выше цифры сопоставимы со стартовым переохлаждением ( $\sim 4$  К) при послойном росте грани кремния  $\{111\}$ . Снижение температуры растущей поверхности обусловлено избытком поверхностной энергии, уходящей на образование межзёренных границ общего типа.

Поскольку максимально допустимая скорость кристаллизации металлургического кремния чистотой 99,76 ат.% не обеспечивает долю основного вещества в слитке mc-Si выше 99,999 ат.%, то последующие эксперименты были проведены с высокочистым металлургическим кремнием, имеющим долю основного вещества 99,99-99,999 ат.%. В физическом смысле это означает приближение исходных концентраций примесей к областям их твёрдых растворов в кремнии. С учётом описанных выше закономерностей установлены следующие параметры выращивания mc-Si: скорость перемещения тигля – 5 мм/ч, скорость вращения тигля – 0,2 об/мин, осевой градиент – 5 К/см. С целью обеспечения уровня выше 99,99 ат.% исходные для выращивания загрузки были скомпонованы на основе полупроводникового ( $>99,99999$  ат.%) и металлургического кремния ( $<99,76$  ат.%). Исходная концентрация примеси при этом рассчитывалась, исходя из её содержания в лигатуре, добавляемой в общую загрузку и представляющей



собой порошок, полученный из конечного слоя направленно закристаллизованного металлургического кремния чистотой 99,76 ат.%. В табл. 3 для загрузок №1 (99,76 ат.%) и №2-5 (<99,999 ат.%) приведены исходные концентрации примесей.

Таблица 3. Содержание основных элементов в исходных загрузках для выращивания mc-Si ( $\times 10^{16} \text{см}^{-3}$ ) 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 растворимости	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 для солнечной энергетики. В табл. 4 показаны рассчитанные эффективные коэффициенты распределения примесей.

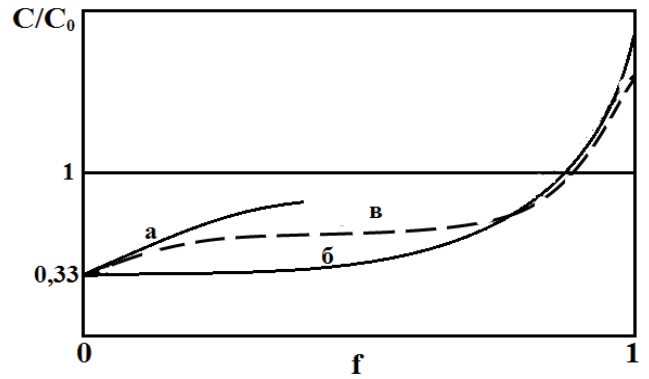
Таблица 4. Эффективные коэффициенты распределения примесей при выращивании mc-Si на основе загрузок № 1-5

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	-	-	-

Установлен характер распределения примесей в слитках mc-Si, показывающий, что свободная конвекция в расплаве оставляет влияние диффузионного переноса вещества (рис. 29). Анализ экспериментальных профилей распределения основан на приближении полного перемешивания расплава (приближение Пфанна). Влияние диффузии выражается в том, что:

а) на начальной стадии кристаллизации имеет место переходный процесс, связанный с насыщением диффузионного пограничного слоя в расплаве;

Рис. 29. Распределение германия в кремнии, выращенном в режиме свободной конвекции:  
 а – чистая диффузия ( $V\delta/D \gg 1$ ),  
 б - полное перемешивание ( $V\delta/D \ll 1$ ), в - истинное распределение ( $V\delta/D \sim 1$ )



б) увеличение на промежуточной стадии кристаллизации толщины диффузионного пограничного слоя  $\delta$  повышает эффективный коэффициент распределения согласно теории Бартона-Прима-Слихтера:

Основываясь на том, что на распределение примеси в слитке оказывает влияние диффузия примеси в расплаве, имеющая место в режиме свободной конвекции ( $V\delta/D \sim 1$ ), при аппроксимации экспериментальных данных функцией (1) для расчёта эффективного коэффициента распределения в работе предложено ориентироваться на точки  $C(f)$ , относящиеся к верхней половине слитка ( $f \geq 0,5$ ).

Распределение Пфанна (2) приводится каждый раз при  $C_0 - \Delta$  и  $C_0 + \Delta$  ( $\Delta$  - погрешность в определении исходной концентрации согласно методике ICP MS). Примеры распределения примесей германия и кобальта (рис. 30) показывают результат влияния диффузионного переноса вещества.

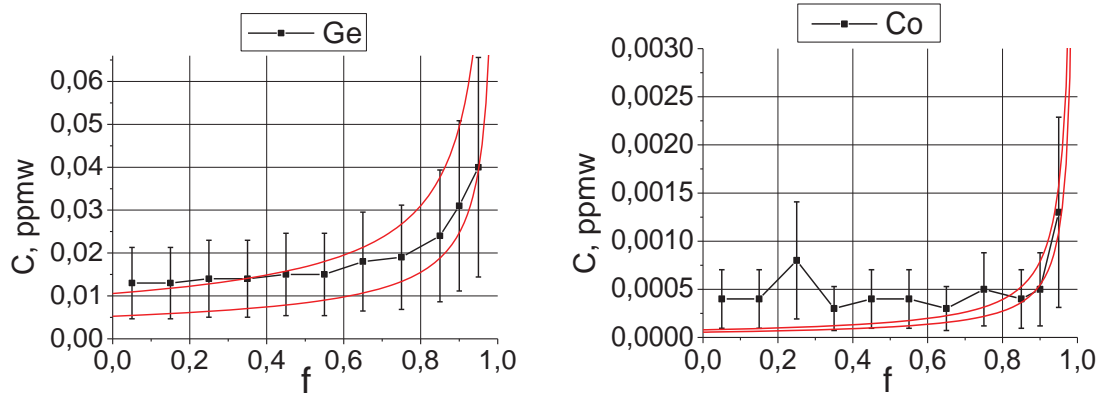


Рис. 30 Распределение примесей германия ( $k_{eff}=k_0=0,33$ ) и кобальта по высоте слитка mc-Si

По элементам ряда железа мы можем проследить, что уменьшение концентраций в исходной загрузке до пределов растворимости и ниже ведёт к возрастанию эффективных коэффициентов распределения примесей. Чтобы не происходило возрастания коэффициента распределения примеси, необходимо снижать значение её конвективно-диффузионного параметра – т.н. концентрационного числа Пекле  $V\delta/D$ , т.е. либо снижать скорость кристаллизации  $V$ , либо снижать толщину диффузионного слоя  $\delta$  за счёт увеличения осевого градиента температуры  $G$ . Оба

случая подразумевают повышение соотношения градиента температуры и скорости роста  $G/V$ . Конкретное его значение зависит от исходного содержания примесей в рафинированном металлургическом кремнии высокой чистоты.

Тем не менее, эксперимент показал, что снижение скорости выращивания практически на порядок существенно не снижает величину эффективного коэффициента распределения, за исключением некоторых элементов (в табл. 5 это Ni и V). Однако снижение скорости приводит к разным значениям Холловской подвижности для слитка №2 ( $238 \text{ см}^2/\text{В}^*\text{с}$ ) и для слитка №6 ( $178 \text{ см}^2/\text{В}^*\text{с}$ ).

Таблица 5. Эффективные коэффициенты распределения примесей при выращивании mc-Si со скоростью 5 мм/ч (слиток №2) и со скоростью 0,7 мм/ч (слиток №6).

mc-Si	Fe	Ni	V	Ge	Mn	Co
Слиток №2 (загрузка №2, см.табл. 2)	0,015	0,04	0,0015	0,33	-	0,001
Слиток №6 (загрузка №2, см.табл. 2)	0,02	0,008	0,0005	-	0,035	0,001

Для группы слитков №3-6 мы провели обработку данных количественного хим. анализа с помощью пакета STATISTICA 6.1, реализующего методы кластерного и факторного анализа, способного выявлять некие признаки/факторы и распределять анализируемые участки кристалла со схожими признаками по группам/кластерам. Анализ путём сравнения объектов (проб/образцов), исходя из признаков (соотношений элементов), называется Q-типом анализа, а в случае сравнения признаков, на основе объектов — R-типом анализа. Был применён метод древовидной кластеризации при формировании кластеров несходства проб с использованием, в качестве наиболее общей меры, Евклидова расстояния  $d(x,y)=\{\sum_i (x_i - y_i)^2\}^{1/2}$  (рис. 31).

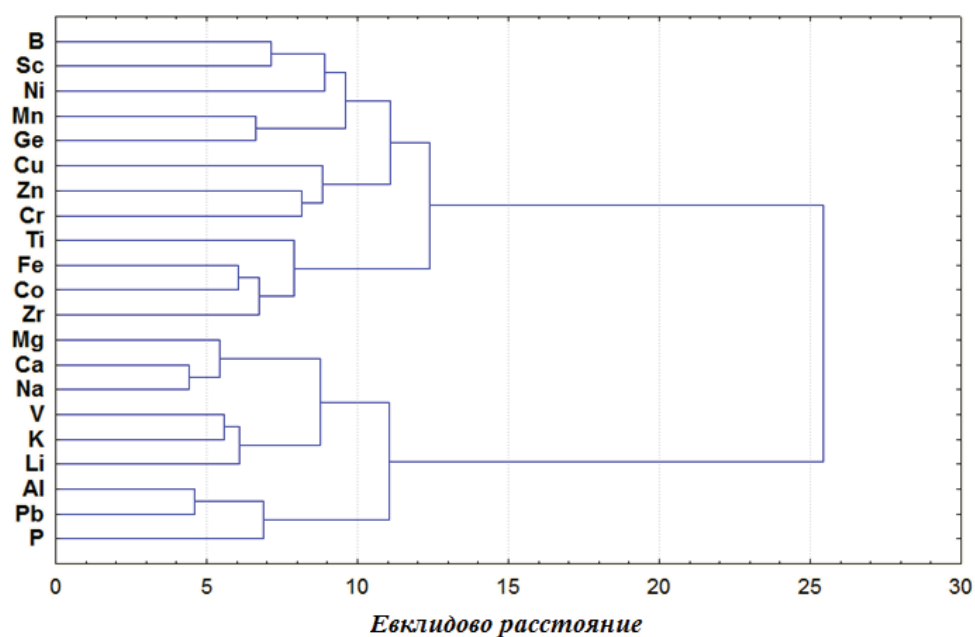


Рис. 31. R-анализ. Метод Уорда. Иерархическая дендрогамма для 21 элемента

Установлено, что наиболее ощутимую разницу в статистике распределения примесей для слитков №3-5 с одной стороны и №6 с другой стороны (рис. 32) демонстрирует метод объединения кластеров в группы по Уорду.

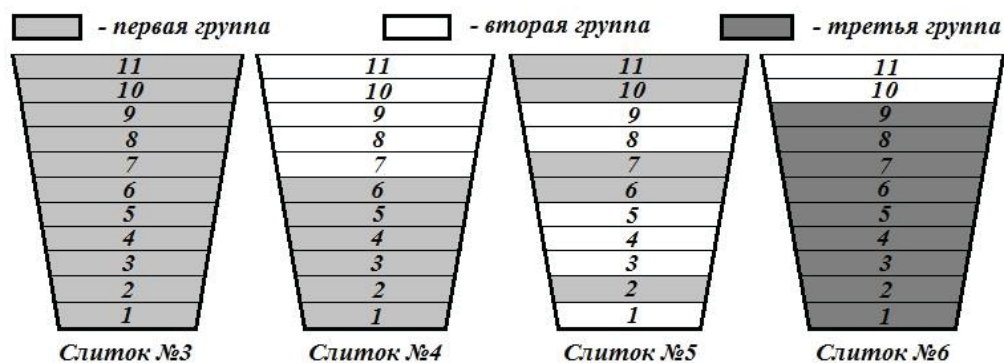


Рис. 32. Q-анализ. Распределение примесей по группам проб кремния

Неясность в вопросе влияния скорости выращивания на эффективные коэффициенты распределения примесей требует расширить диапазон задаваемых скоростей выращивания мультикремния. Для этого нужен больший вертикальный градиент температуры на фронте кристаллизации. С этой целью мы отдельно рассмотрели вопрос влияния на этот параметр способа крепления системы «стеклоуглеродный тигель – расплав - кристалл». После того, как был изготовлен блок управления перемещением и вращением верхнего штока лабораторной установки для выращивания мультикремния, было установлено, что крепление тигля на верхнем водоохлаждаемом штоке установки позволяет задавать скорость выращивания в 2-3 раза выше (13

мм/ч), чем при креплении на нижнем водоохлаждаемом штоке (5 мм/ч), с сохранением при этом плоской формы фронта кристаллизации. Линию фронта мы оценивали: а) ориентировочно по перпендикулярному к ней расположению границ или смежных зёрен в слитке; б) более точно по границе раздела столбчатой и ячеисто-дендритной структур, когда стадию столбчатого роста поликристалла, сопровождающегося концентрационным переохлаждением  $\sim 0,4\text{K}$ , мы прерывали отключением силового питания нагревателя. Чтобы дополнительно расширить возможности управления тепломассопереносом при направленной кристаллизации в конструкцию теплового узла были внесены изменения, которые можно видеть на рис. 33. Так, кольцо-диафрагма 7 служит для увеличения вертикального градиента температуры на фронте кристаллизации. Подставка для стеклоглеродного тигля с аналогичной ему формой усечённого конуса (изначально крепившаяся либо к держателю тигля 9, идущего к верхнему штоку, либо помещённая на пьедестал, идущий к нижнему штоку) была разделена на две части: ловушку для тигля 5 и зажим для тигля с кремнием 8.

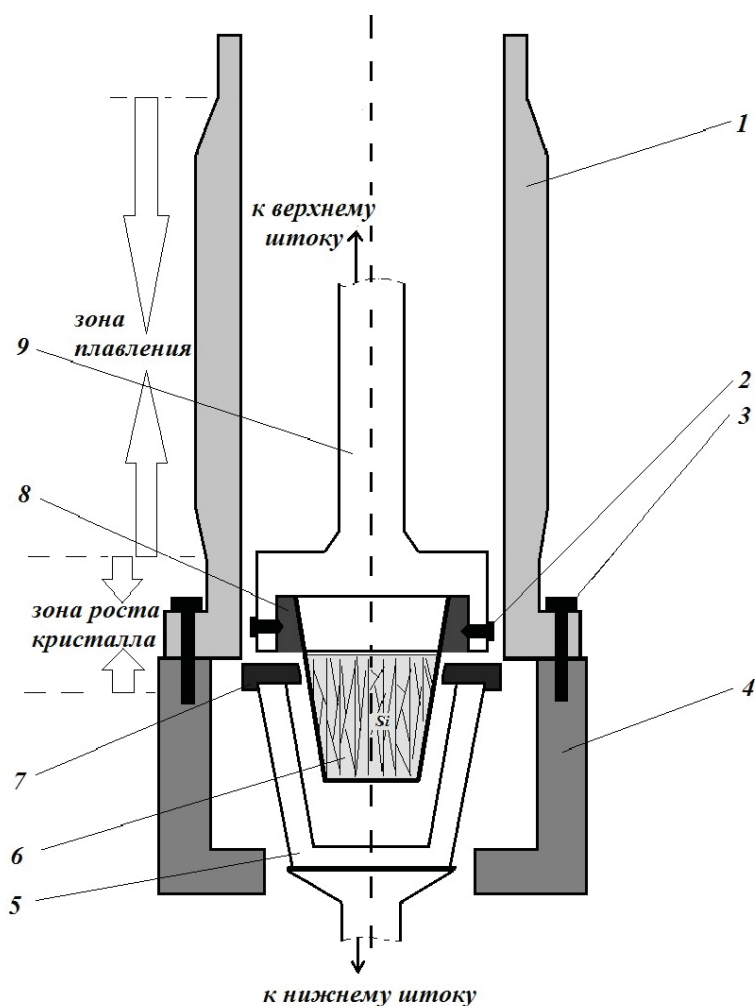


Рис. 33. Схема крепления нагревателя и системы «тигель-расплав-кристалл» (материал — графит): 1- нагреватель; 2, 3- болты крепления тигля и нагревателя; 4- токоподводящие шины; 5- ловушка для тигля с кремнием; 6- слиток кремния в тигле из стеклоглерода; 7- диафрагма; 8- зажим тигля; 9- держатель тигля

Причина разделения подставки в том, что коническая графитовая стенка с толщиной 10 мм имеет теплопроводность больше, чем стенка стеклоглеродного тигля (2 мм), поэтому в условиях, когда в вакууме будет обеспечена азимутальная неоднородность радиационной теплопередачи от нагревателя, неподвижный тигель с кремнием будет окружён азимутально-однородным тепловым полем. Это в свою очередь нарушит условие возникновения сквозной конвективной ячейки в расплаве, вместо которой разовьётся свободно-конвективное течение торообразной структуры.

### Межзеренные границы в мультикремнии

Проведены исследования структуры мультикристаллического кремния и распределения времени жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ) по поверхности и в объеме образцов. Выявлены закономерные зависимости электрофизических характеристик от строения зёрен и межзёренных границ. Изучены межзеренные границы в мультикремнии, выращенном методом Бриджмена-Стокбаргера из расплава металлургического рафинированного кремния. 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 JXA8200 и атомно-силового микроскопа после металлографического многостадийного травления. Регистрировались топографические особенности рельефа поверхностей кристаллов мультикремния, обработанных в селективном травителе (Рис. 34).

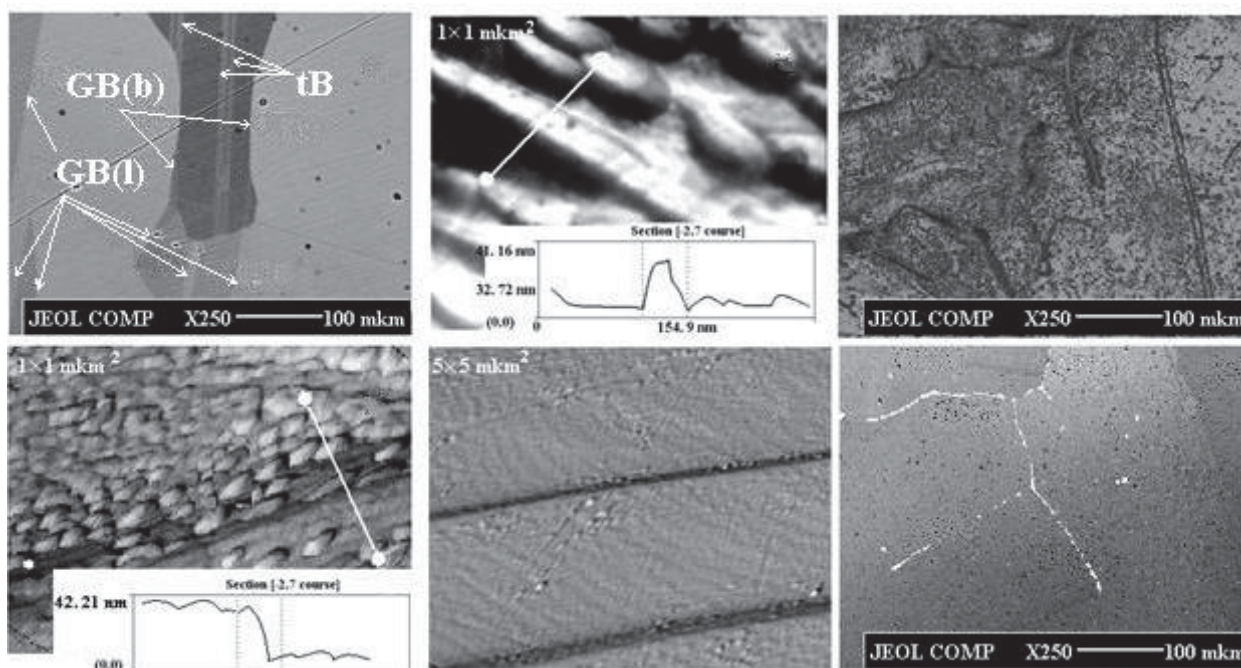


Рис. 34. Границы зёрен в мультикремнии: а, е – изображения в обратно-рассеянных электронах

полированных алмазной пастой фрагментов поверхностей мультикремния Крс 145 и Крс 26н, соответственно; б, г, д – изображения границ зерен при высоких увеличениях в атомно-силовом микроскопе; в – изображение травленной поверхности (е) в обратно-рассеянных электронах.

**2016 год.** Установлено, что при росте кристаллов мультикремния вертикальным методом Бриджмена-Стокбаргера из расплава происходит образование нескольких типов межзеренных границ. В зависимости от взаимной ориентации образующих границу зерен, а также степени разориентации этих зерен по отношению к плоскости, перпендикулярной направлению роста, формируются границы зерен различных типов. 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. Выявлены основные виды границ общего типа: линейризованные границы, разделяющие направленные вдоль оси роста зёрна, и границы обрыва, образующиеся между отклонёнными от направления роста зёрнами. Соответственно, нарушения направленности кристаллитов вдоль оси роста слитка в процессе кристаллизации приводит к образованию и увеличению кристаллитов, разделенных между собой границами обрыва общего типа. Установлено также, что границы обрыва проявляют высокую рекомбинационную активность по сравнению с линейризованными 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. Исследованы свойства специальных границ зерен в мультикремнии, выращенном из металлургического рафинированного кремния методом Бриджмена-Стокбаргера. Электрическую активность границ зерен исследовали методом наведенного тока (EBIC). Структурные особенности мультикремния определяли методами сканирующей электронной микроскопии (SEM, EPMA) и атомно-силовой микроскопии (AFM).

Результаты исследований распределения пространственной скорости рекомбинации по поверхности мультикремния наведенным током и основных параметров структуры различными методами микроскопии представлены на Рис. 35

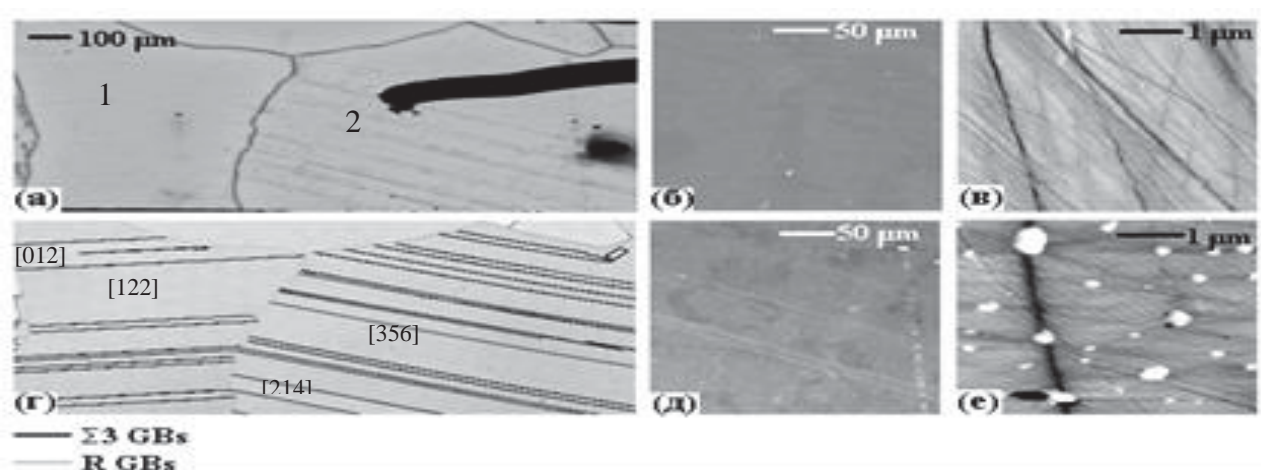


Рис. 35. Поверхность мультикремния: а – карта пространственного распределения скорости рекомбинации (ЕВІС); б, д – электронно-микроскопические изображения областей 1 и 2 во вторичных электронах; в, е – изображения атомно-силовой микроскопии участков поверхности областей 1 и 2 (а); г – карта распределения границ зерен специального типа (ЕВSD)

Как видно на изображениях «а» и «г» (Рис. 35), электрически активными являются все границы случайного типа (R GBs) и двойниковые границы второго порядка ( $\Sigma 3$  GBs) в области 2. Стоит отметить, что в области 1 также присутствуют  $\Sigma 3$  границы, однако они являются электрически неактивными.

Установлено, что в процессе кристаллизации мультикремния из металлургического рафинированного кремния методом Бриджмена-Стокбаргера формируется преимущественно крупноблочная макроструктура слитка. Большая часть крупных зерен в мультикремнии содержит границы двойников, более 90% из которых  $\Sigma 3$  границы. В зависимости от условий кристаллизации, исходной концентрации примесей в металлургическом рафинированном кремнии, а также от кристаллографической ориентации растущего зерна одни и те же дефекты могут проявлять различную электрическую активность. Выявлено сильное влияние кристаллографических параметров зерна на особенности его структуры, формирующейся в процессе кристаллизации. А именно, зерна с высокими индексами Миллера имеют меньшую ретикулярную плотность, чем зерна с малыми индексами Миллера, то есть скорость их кристаллизации выше и поверхности кристаллизации являются атомно-шероховатыми. Механизм присоединения частиц (атомов) к такой поверхности предполагает образование вакансий и пор по всему объему кристаллизующегося зерна, а также более высокую концентрацию примесей и дефектов. Несмотря на то, что зерно может иметь крупные размеры и содержать при этом электрически малоактивные  $\Sigma 3$  границы, от его кристаллографической ориентации в первую очередь будут зависеть его электрофизические характеристики. Поскольку одни и те же дефекты могут влиять по-разному на перенос носителей заряда, важно понимать их месторасположение в структуре слитка и учитывать эти факторы при подборе условий кристаллизации методом Бриджмена-Стокбаргера.



## 2016 год. Оптическое кварцевое стекло.

Традиционно для получения кварцевых концентратов высокой и ультравысокой чистоты используются горный хрусталь и жильные разновидности кварца различных геолого-промышленных типов. Как правило, жилы имеют небольшие запасы и характеризуются высокой степенью неоднородности. В отличие от жильных разновидностей высокочистые кварцы кварцитов Восточного Саяна, детально изучаемые ИГХ СО РАН, обладают высокой степенью однородности и высокой степенью чистоты. Наиболее перспективным является Ока-Урикский кварценосный узел, который находится в юго-восточной части Восточного Саяна в пределах водораздельного хребта р. Хойто-Гарган – правого притока р. Оки и р. Топхор-Жалга – левого притока р. Урик. В пределах Ока –Урикского узла нами выделены три основных разновидности наиболее чистых кварцитов Восточного Саяна (Рис. 36), являющиеся базовым материалом для получения прозрачного оптического кварцевого стекла. Суперкварциты и мелкозернистые отобранные на участке «Северный» (месторождение Бурал-Сардык) Ока-Урикского узла, сливные кварциты отобраны на участке «Юго-Западный». Визуально высокочистые разновидности кварцитов месторождения Бурал-Сардык, названные ранее “суперкварциты”, представляют собой мономинеральную породу белого цвета с порфирированной структурой.



Рис. 36. Кварциты Ока-Урикского участка: а-суперкварцит; б-мелкозернистый; в-сливной.

В результате обогащения суперкварцитов были получены кварцевые концентраты высокой чистоты. Суммарное содержание десяти регламентируемых примесей в полученных концентратах первой стадии обогащения составляет 10 ppm, а после второй стадии 7 ppm.

Таблица 6. Массовые доли примесей в кварцевых концентратах, ppm

Аналит	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	$\Sigma 10$	P	B
Исходный	6	27	1,7	0,8	1	0,17	0,02	3,5	6,3	0,13	<b>46,6</b>	0,2	0,2
После ХО	0,9	4,5	0,8	0,4	0,2	0,14	0,005	2,5	0,5	0,12	<b>10,1</b>	0,1	0,18
прокалка в Ag 1450 <sup>0</sup> C + ХО	1,1	4	0,6	0,4	0,2	0,18	0,006	0,2	0,3	0,18	<b>7,2</b>	0,1	0,16
ЮТА-4	0,3	8	1,4	0,7	0,07	0,004	0,01	1	0,4	0,2	<b>12,09</b>	0,1	0,05

Примечание: Технолог – О.Н.Соломеин, анализы выполнены В.Ю.Пономаревой.  
Методом вакуумно-компрессионной плавки в графитовых тиглях из полученных концентратов выплавлены экспериментальные образцы оптически прозрачных в видимой и инфракрасной области кварцевых стекол соответствующих марке КИ (рис. 37).

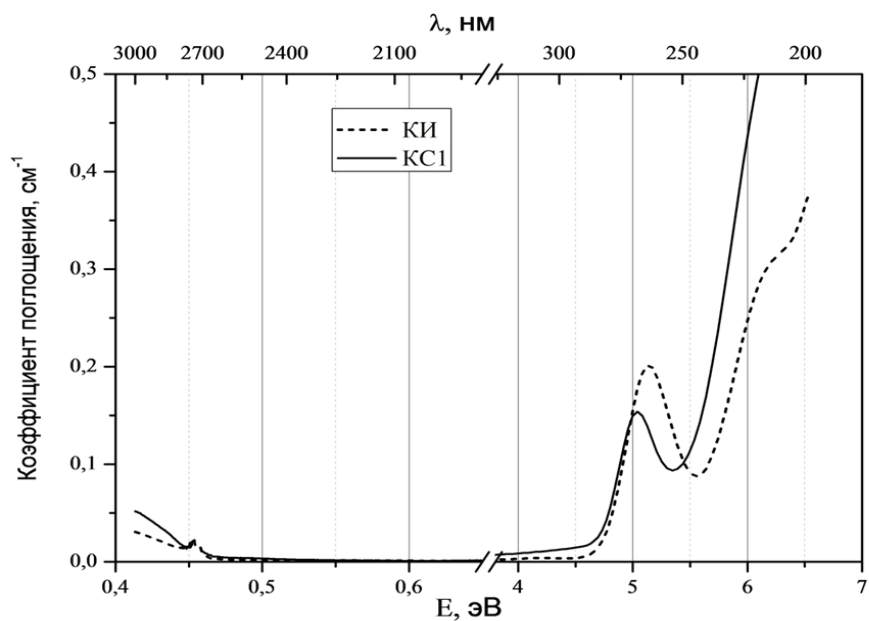


Рис. 37. Спектры поглощения стекла КИ и кварцевого стекла полученного вакуумно-компрессионным методом (КС1) при давлении 5 бар.

## Основные результаты проведённого исследования

1. Дополнительно к кристаллам щелочноземельных фторидов выращены кристаллы фторида лантана с примесями редкоземельных фторидов (Y, Dy, Lu) с концентрациями 0.01, 0.1 и 0.3 моль %. Осуществлен подбор ростовых режимов и выращены кристаллы BaBrI и BaBrCl методом Бриджмена-Стокбаркера на многозонной термической установке в вакуумированных кварцевых ампулах. Полученные кристаллы активировались редкоземельными ионами  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в широком концентрационном интервале (от 0,01 до 8 %).

2. Неэмпирическое моделирование центров  $\text{Sm}^{2+}$  в кристаллах  $\text{LaF}_3$  с учетом спин-орбитального взаимодействия выполнено как методом внедренного кластера так и периодическими расчетами. При образовании данных центров для сохранения электрической нейтральности кристалла необходимо присутствие зарядового компенсатора – в данном случае им является ближайшая к иону самария анионная вакансия в позиции  $F_2$ . Было показано, что  $4f_6$  уровни  $\text{Sm}^{2+}$  слабо изменяются в кристаллах вида  $\text{ReX}_3$  структурой ( $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{LaBr}_3$ ) и имеют одинаковый характер расщепления состояний и энергии.

3. Выращены кристаллы бериллиевого индиалита (БИ, идеальный состав  $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) из расплава методом Штебера на затравки кордиерита в Ar-атмосфере (в графитовых тиглях). Скорость роста 0,46 мм/ч при градиенте температуры на границе «расплав-кристалл» 13 град/см. Весь введенный в шихту оксид хрома отгеснился в расплав.

4. В результате обогащения суперкварцитов были получены кварцевые концентраты высокой чистоты. Суммарное содержание десяти регламентируемых примесей в полученных концентратах первой стадии обогащения составляет 10 ppm, а после второй стадии 7 ppm. Методом вакуумно-компрессионной плавки в графитовых тиглях из полученных концентратов выплавлены экспериментальные образцы оптически прозрачных в видимой и инфракрасной области кварцевых стекол соответствующих марке КИ.

5. Установлено существенное влияние скорости вращения тигля на формирование столбчатой структуры слитка кремния в результате изменения тепломассопереноса в режиме гравитационно-центробежной конвекции в расплаве. При частичном подавлении конвекции избыток поверхностной энергии в приосевой области плоского фронта кристаллизации препятствует росту материнских зёрен ~1 см.

6. Для поддержания эффективности очистки направленной кристаллизацией при формировании крупноблочной столбчатой структуры на основе металлургического кремния высокой чистоты (>99,99 ат.%) требуется задание соотношения градиента температуры и скорости выращивания  $G/V$  существенно выше минимального значения, обеспечивающего плоский фронт. Показано, что при минимальном соотношении  $G/V$  уменьшение концентраций

переходных примесей в исходном кремнии приводит к возрастанию их эффективных коэффициентов распределения при направленной кристаллизации.

7. В зависимости от условий кристаллизации, исходной концентрации примесей в металлургическом рафинированном кремнии, а также от кристаллографической ориентации растущего зерна одни и те же дефекты могут проявлять различную электрическую активность. Выявлено сильное влияние кристаллографических параметров зерна на особенности его структуры, формирующейся в процессе кристаллизации. А именно, зерна с высокими индексами Миллера имеют меньшую ретикулярную плотность, чем зерна с малыми индексами Миллера, то есть скорость их кристаллизации выше и поверхности кристаллизации являются атомно-шероховатыми.

### Список статей за 2016 год по теме

1. Bogdanov A., Mysovsky A., Pickard C.J., Kimmel A. Modelling the structure of Zr-rich  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ,  $x=0.4$  with a multiphase approach // Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, V. 18, № 40, P. 28316-28324. (ИФ=4,449)
2. Egranov A.V., Sizova T.Y., Shendrik R.Y., Smirnova N.A. Instability of some divalent rare Earth ions and photochromic effect // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2016. T. 90. С. 7-15. (ИФ = 2,048)
3. Popov N., Mysovsky A., Shendrick R., Radzhabov E. Theoretical study of  $\text{Ce}^{2+}$  cubic centres in alkaline earth fluoride crystals // Radiation Measurements, 2016, V. 90, Pages A1-A2, P. 55-58 (ИФ = 1,071)
4. Radzhabov E., Shendrik R. Anomalous europium luminescence in  $\text{LaF}_3$  // Radiation measurements, 2016, V. 90, P. 80-83 (ИФ = 1,071)
5. Sizova T., Radzhabov E., Shendrik R., Egranov A., Shalaev A. Study of  $\text{Nd}^{2+}$  absorption in X-irradiation  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  crystals // Radiation Measurements, 2016, V. 90, Pages A1-A2, P. 68-70 (ИФ = 1,071)
6. Shendrik R., Myasnikova A.S., Radzhabov E.A., Nepomnyashchikh A.I. Spectroscopy of divalent rare earth ions in fluoride crystals // Journal of Luminescence, 2016, V. 169, Part B, P. 635-640 DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.06.055 (ИФ = 2,693)
7. Shendrik R., Myasnikova A., Sizova T., Radzhabov E. Luminescence of photochromic centers in calcium fluoride crystals doped with  $\text{Lu}^{3+}$  ions // Radiation Measurements, 2016, V. 90, Pages A1-A2, P. 127-131 (ИФ = 1,071)
8. Жабоедов А.П., Непомнящих А.И., Соломеин О.Н. Разработка технологии получения кварцевого концентрата из кварцитов Восточного Саяна //Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, 2016, № 4, стр.92-99
9. Непомнящих А.И., Шалаев А.А., Сизова Т.Ю., Сапожников А.Н., Паклин А.С. Исследование процессов кристаллизации стекла из кварцитов месторождения Бурал-Сардык // География и природные ресурсы, 2016, № 6, С. 60-64
10. Раджабов Е.А. Молекулярные ионы  $\text{F}_3^-$  в кристаллах фторидов // Оптика и спектроскопия, 2016, Том: 120 № 2 С 307-312. (ИФ = 0,644)
11. Раджабов Е.А. Радиолиз кристаллов  $\text{LaF}_3$  с примесью редкоземельных элементов // Оптика и спектроскопия, 2016, Т. 212, № 4, С. 531-535. (ИФ = 0,644)
12. Федоров А.М., Макрыгина В.А., Непомнящих А.И., Елисеев И.А. Ресурсный потенциал Восточной Сибири на кварцевое сырье для получения высокочистых кварцевых материалов // География и природные ресурсы, 2016, № 6, С. 55-59

**Публикации по проекту за 2013-2016 годы.**

<b>индикатор</b>	<b>Ед. измерения</b>	<b>Всего за 2013-2016 гг.</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>
Количество публикаций в ведущих российских и международных журналах по результатам исследований, полученных в процессе реализации проекта	единиц	<b>46</b>	<b>9</b>	<b>13</b>	<b>12</b>	<b>12</b>
Количество публикаций в мировых научных журналах, индексируемых в базе данных «Сеть науки» (WEB of Science)	единиц	<b>30</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>6</b>	<b>9</b>
Число тезисов в конференциях	единиц	<b>103</b>	<b>28</b>	<b>31</b>	<b>21</b>	<b>23</b>
Число охраняемых объектов интеллектуальной собственности: зарегистрированных патентов в России зарегистрированных патентов за рубежом	единиц единиц					