

Приоритетное направление 5.2. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ
МАТЕРИАЛОВ, ВКЛЮЧАЯ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Программа 5.2.2. РОСТ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Проект 5.2.2.8. РОСТ И СВОЙСТВА ШИРОКОЗОННЫХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ И КРЕМНИЯ

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

• Проводилась большая серия работ по выращиванию кристаллов щелочно-земельных фторидов (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) с редкоземельными фторидами. Выявлен интересный с точки зрения применения в гамма каротаже $\text{SrF}_2:\text{CeF}_3$. Основная работа заключалась в отработке технологии выращивания кристаллов $\text{BaF}_2:\text{Cd}^{2+}$ диаметром 65 мм и длиной 80 мм. Выращивание осуществлялось в вакууме при давлении 10-3 мм.рт.ст. Для предотвращения испарения примесей с высокой упругостью паров использовался метод выращивания под затвором расплава исходного материала. Отличительной особенностью разработанного сцинтилляционного кристалла с подавленной длительной компонентой является узкий интервал концентраций легирующей примеси – CdF_2 .

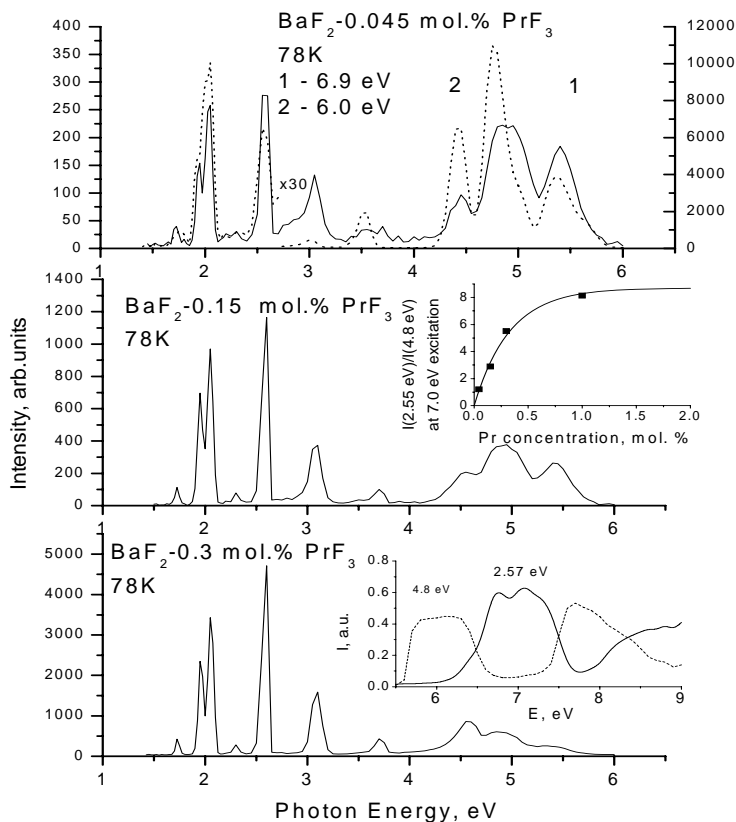


Рис. 10. Спектры свечения кристаллов BaF_2 -Pr при 78K. Образцы возбуждались светом 6.9 эВ (сплошные линии) и 6.0 эВ (пунктир). Врезка на среднем графике показывает концентрационную зависимость отношения интенсивностей каскадной люминесценции при 2.57 эВ к 5d-4f свечению при 4.8 эВ. Врезка внизу показывает спектры возбуждения этих полос люминесценции.

Исследованы спектры поглощения, свечения и возбуждения кристаллов BaF_2 ,

SrF_2 , CaF_2 с примесью PrF_3 в концентрациях от 0,005 мол.% до нескольких мольных процентов в диапазоне энергий фотонов от 1 до 12 эВ. Pr центры, обладающие фотонным каскадом, обнаружены во всех трех кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . Концентрация таких центров, контролируемая по спектрам возбуждения и свечения, увеличивается сверхлинейно с ростом концентрации празеодима в кристаллах фтористого бария и стронция. Фотонный каскад – это явление, когда более одного фотона люминесценции рождается на каждый поглощенный фотон. Фотонный каскад является весьма перспективным для разработки эффективных люминесцентных ламп, не содержащих ртути.

В кристаллах фтористого кальция и стронция, облученных ионизирующим излучением обнаружены восстановленные примесные центры с симметрией ближайшего окружения O_h , C_{3v} , C_{2v} . Сделано предположение, что образование восстановленных примесных центров (кадмия или цинка), имеющих симметрию C_{3v} или C_{2v} , обусловлено присоединением к их ближайшему окружению одной или двух анионных вакансий. Эффективное образование анионных вакансий связано

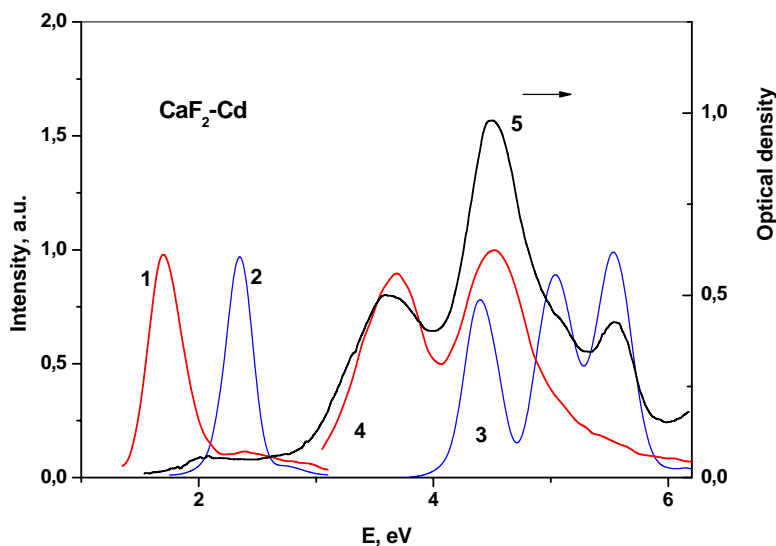
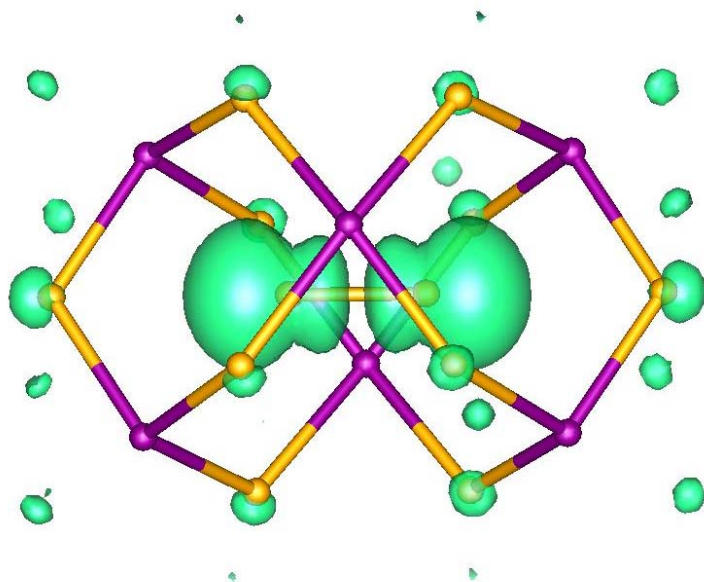


Рис. 11. Спектры свечения (1,2), возбуждения (3,4) и поглощения (5) кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Cd}$, облученных рентгеновским излучением при 295 К с последующим обесцвечиванием светом 4.5 эВ при комнатной температуре. Спектры свечения измерены при возбуждении светом 3.5 эВ (1) при 295 К и 5.4 эВ (2) при 77 К.

с наличием в кристалле электрических полей, обусловленных зарядовым состоянием примеси. Понижение энергетического барьера для разделения собственных радиационных заряженных пар дефектов. При электрических полях порядка $10^6\text{-}10^7$ В/см оценки дают понижение энергетического барьера в диапазоне 0,25-0,75 эВ, соответственно.

- Рассчитана центральная конфигурация экситона в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , представляющая собой V_k -центр и электрон, образовавший с ним связанное состояние (рис. 12). Длина связи в молекуле F_2^- оказывается примерно на $0,01 \text{ \AA}$ меньше, чем для V_k -центра, и составляет $1,89 \text{ \AA}$ в CaF_2 и $1,92 \text{ \AA}$ в SrF_2 . Рассчитанные энергии люминесценции экситона также оказываются весьма близки –



6,74 эВ в CaF_2 и 6,6 эВ в SrF_2 .

Данные энергии рассчитывались как разности энергий триплетного и синглетного состояний экситона. В кристалле CaF_2 данная конфигурация оказывается неустойчивой

Рис. 12. Спиновая плотность центральной конфигурации экситона в SrF_2 .

- Проведена экспериментальная проверка режимов рафинирования кремния в ковше (рис.13). Впервые в мире показана возможность повышения и поддержания температуры кремния в ковше за счет изменения объемов подаваемой газовой смеси. Этот результат открывает совершенно новые возможности в металлургии кремния.



Рис. 13. Изменение температуры в ковше($^{\circ}\text{C}$) и объема подаваемого газа времени

• Проведены исследования по определению характера поверхности ликвидуса над монофазной областью кристаллизации твердых растворов на основе бериллиевого индиалита (БИ) в сечении $Ve=1$ форм. ед., параллельном плоскости $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ в системе $MgO-BeO-Al_2O_3-SiO_2$. Температуры плавления определены методом ДТА (дериватограф STA 449C Jupiter) для трех рядов образцов, обедненных компонентом SiO_2 относительно стехиометричного БИ (рис.14). В исследованной области системы $MgO-BeO-Al_2O_3-SiO_2$: 1) поверхность ликвидуса снижается для БИ^{ТР} (максимально на $12^\circ C$) при обогащении их MgO и постоянстве BeO (1форм. ед.), т.е. при смещении составов от ряда БИст-Ве-мулит к ряду БИст-поле шпинели; 2) температуры плавления БИТР еще более понижаются (максимально на $16^\circ C$) при обогащении их BeO ; 3) слабый максимум в области композиции БИст-Ве-мулит приурочен к области монофазности БИТР. Впервые выявлен наклон поверхности ликвидуса по изоконцентрате BeO , включающей точку БИ.

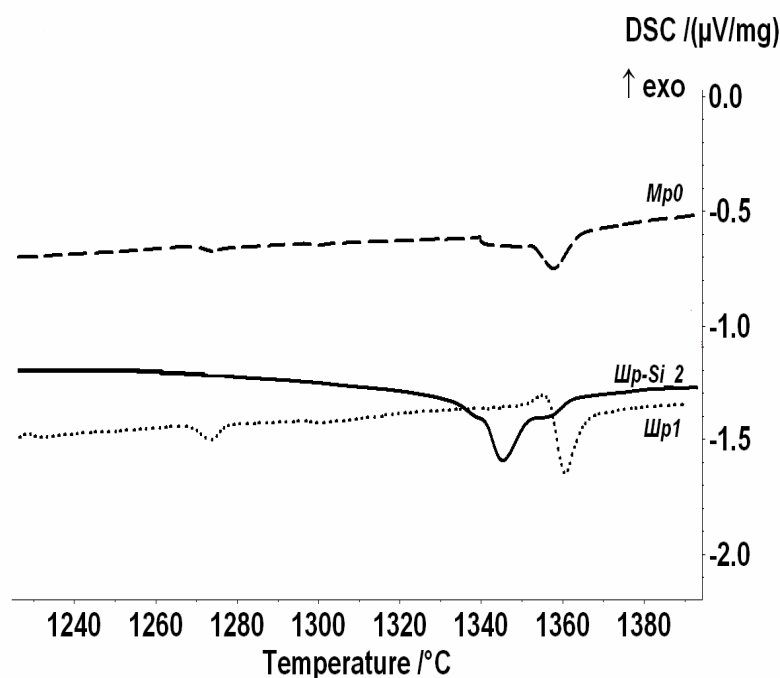


Рис 14. Вид эндопиков в композициях рядов БИст-У (Mr_0), БИст-З ($Шр_1$) и БИст- Z^{Si} ($Шр^{Si_2}$).