

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



« 12 » 01 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
(промежуточный)

Научный руководитель темы

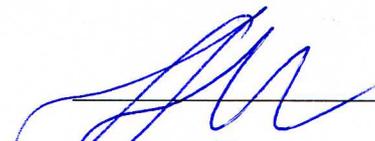

подпись, дата
12.01.2016

д.ф.-м.н. профессор А.И.Непомнящих

Иркутск 2016

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

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



подпись, дата
12.01.2016

А.И. Непомнящих

Ответственные исполнители темы:

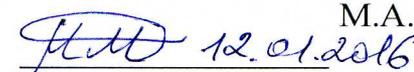
д-р физико-математических наук



подпись, дата
12.01.2016

Е.А. Раджабов (раздел 1)

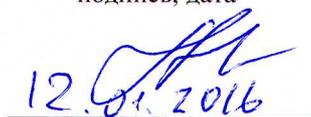
кандидат геолого-минералогических
наук



подпись, дата
12.01.2016

М.А. Михайлов (раздел 2)

д-р физико-математических наук,
профессор



подпись, дата
12.01.2016

А.И. Непомнящих (раздел 3)

УДК 535.343.2

Реферат

Отчет включает 25 стр., 14 илл., 2 табл.

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

Задачи на 2015 г.:

1. Изучение спектроскопии кристаллов щелочноземельных фторидов и LaF_3 с примесями редкоземельных и переходных ионов. Проведение квантово-химических расчетов кристаллов с Eu , Sm с учетом спин-орбитального взаимодействия.

2. Проведение экспериментального определения иерархии структур в системе бериллиевый индиалит-кордиерит-берилл.

3. Изучение различных типов межзеренных границ в мультикремнии.

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 Eu^{2+} и 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 F_3^- центров. Молекулярные ионы F_3^- в кристаллах щелочноземельных фторидов (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) и LaF_3 характеризуются широкой полосой поглощения около 6 эВ. В спектрах кристаллов с примесями (Nd , Sm , Tm , Yb) помимо дырочной полосы F_3^- при 200 нм обнаруживаются слабые полосы, которые принадлежат центрам RE^{2+} -анионная вакансия. В спектрах LaF_3 с примесями (Y , Ce , Pr , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Lu) помимо полос дырочных центров (F_3^- при 200 нм и V_{KA} при 320 нм) обнаружены полосы сравнимой величины, которые можно приписать центрам 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^{\cdot} 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 $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ 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

Введение.....	6
Раздел 1 Твердотельные детекторы.....	7
Раздел 2 Бериллиевый индиалит.....	16
Раздел 3 Кремний для солнечной энергетики	18
Основные результаты проведённого исследования.....	22
Список публикаций по теме.....	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 щелочноземельных фторидов и 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 %. Начата подготовка к выращиванию кристаллов LaCl_3 с редкоземельными активаторами.

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 BaBrI , BaBrCl и SrBrI . Выбраны режимы сушки сырья и найдены оптимальные варианты шихты для ростовых экспериментов. Разработан алгоритм вакуумирования кварцевых ампул с шихтой для выращивания кристаллов щелочноземельных галогенидов.

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 Eu^{2+} и 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).

Исследованы спектры поглощения молекулярных ионов F_3^- в кристаллах LaF_3 , SrF_2 , CaF_2 , BaF_2 с редкоземельными активаторами в ультрафиолетовой области. 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 щелочноземельных фторидов (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) и LaF_3 характеризуются широкой полосой поглощения около 6 эВ (рис.1).

Неэмпирические расчеты кластеров решеток CaF_2 и LaF_3 показывают образование молекулярного иона F_3^- с энергией перехода, соответствующего $^1\Sigma_g^- - ^1\Sigma_u$ в свободном ионе, близкой к экспериментальной.

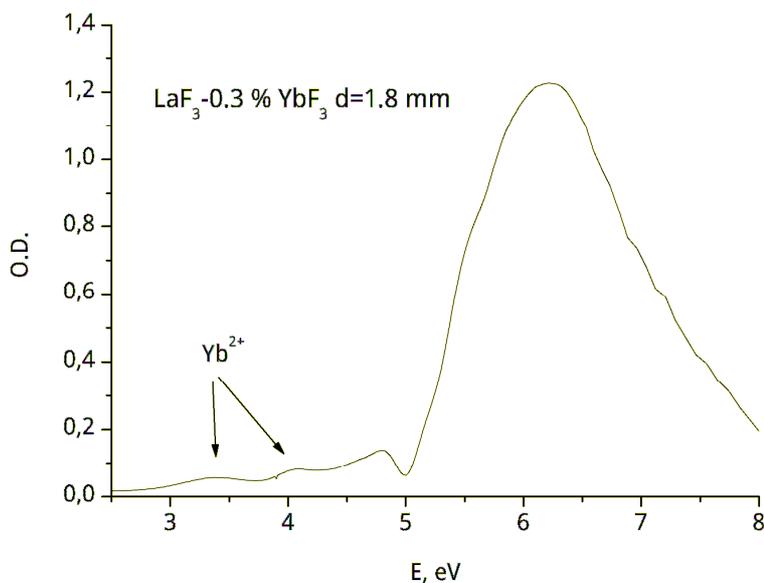


Рис. 1. Спектр поглощения кристаллов $\text{LaF}_3\text{-}0.3\% \text{ YbF}_3$ при комнатной температуре, наведенный рентгеновским излучением. Указаны предполагаемые полосы F_3^- и Yb^{2+} центров. Провал около 5 эВ обусловлен преобразованием ионов Ce^{3+}

Исследованы спектры поглощения кристаллов LaF_3 беспримесных и с примесью редкоземельных фторидов (YF_3 , CeF_3 , NdF_3 , PrF_3 , SmF_3 , EuF_3 , GdF_3 , TbF_3 , DyF_3 , HoF_3 , ErF_3 , TmF_3 , YbF_3 , LuF_3). По виду спектров поглощения облученных кристаллов все примеси делятся на две группы. В спектрах кристаллов с примесями (Nd, Sm, Tm, Yb) помимо дырочной полосы F_3^- при 200 нм обнаруживаются слабые полосы, которые принадлежат центрам RE^{2+} -анионная вакансия. В спектрах LaF_3 с примесями (Y, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) помимо полос дырочных центров (F_3^- при 200 нм и V_{KA} при 320 нм) обнаружены полосы сравнимой величины, которые можно приписать центрам $\text{RE}^{3+}\text{-F}$. Предварительные квантовохимические расчеты и оценки уровней в зонной схеме подтверждают этот вывод.

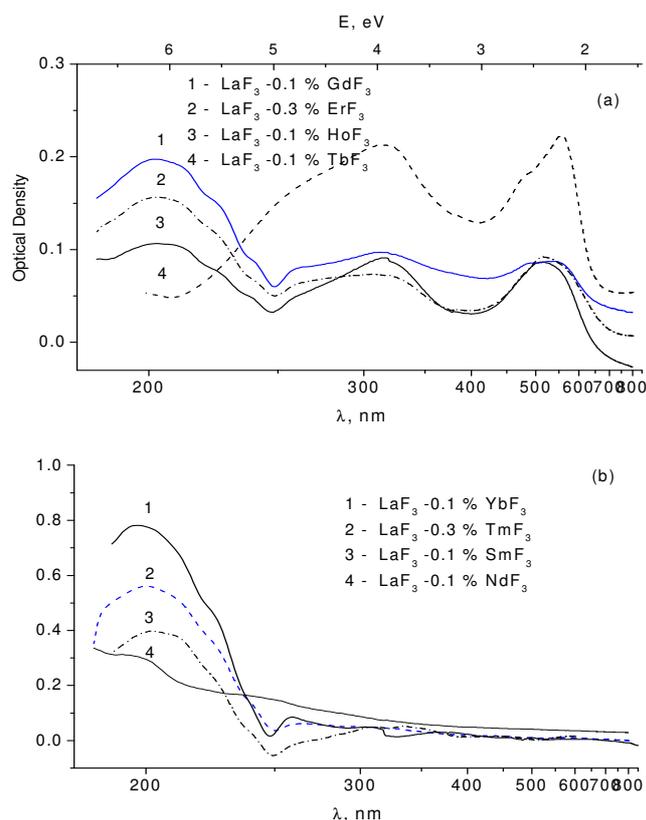


Рис. 2 Спектры поглощения кристаллов фторида лантана с редкоземельными примесями, наведенные рентгеновским излучением при комнатной температуре.

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+} . Тип электронных центров окраски, созданных рентгеновским облучением легированного LaF₃, 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.2)

Оптические спектры (поглощение, излучение, возбуждение, распад) и диэлектрическая релаксация были измерены для двухвалентного европия (и частично для иттербия) в кристаллах фторида лантана. Поглощение Eu^{2+} содержит не только асимметричную слабо структурированную полосу при 245 нм, но и длинноволновые полосы при 330, 380 нм. Широкополосная эмиссия 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 Eu^{2+} .

Величина ионной проводимости $\text{LaF}_3\text{-Eu}$ прямо пропорциональна коэффициенту поглощения Eu^{2+} полос. Пик диэлектрической релаксации $\text{LaF}_3\text{-EuF}_3$ в области $10^3\text{-}10^5$ герц обусловлен вращением диполей Eu^{2+} -анионная вакансия. Длинноволновые полосы поглощения при 330, 380 нм обусловлены переходами с основного состояния $4f^7 \text{Eu}^{2+}$ на состояния соседней вакансии фтора.

Исследованы спектры поглощения радиационно-окрашенных кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных трехвалентными ионами Er, Nd, Tm, Yb в диапазоне температур 80-300 К.

На рисунке 3 представлены спектры поглощения кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных NdF_3 . После радиационного окрашивания при 80 К в кристаллах наблюдаются полосы поглощения с максимумами около 4 эВ, принадлежащие V_k центрам. Также наблюдаются полосы, принадлежащие $4f\text{-}5d$ переходам двухвалентных ионов Nd-полосы с максимумами при 0.8 эВ, 2.1 эВ, 2.8 эВ, 3,8 эВ, 4.2 эВ и 5.2 эВ - CaF_2 ; 0.9 эВ, 2.2 эВ, 2.8 эВ, 3.8 эВ, 4 эВ и 5 эВ - для SrF_2 ; 1.2 эВ, 2.2 эВ, 2.5 эВ, 3.9 эВ – BaF_2 . При нагревании радиационно-окрашенных кристаллов до 570 К (CaF_2), 520 К (SrF_2), 470 К (BaF_2) наблюдается окисление Nd^{2+} (Рис.4) Полоса поглощения, наблюдающаяся в спектрах всех исследованных кристаллов с максимумом около 6 эВ, принадлежит дырочным F_3^- центрам.

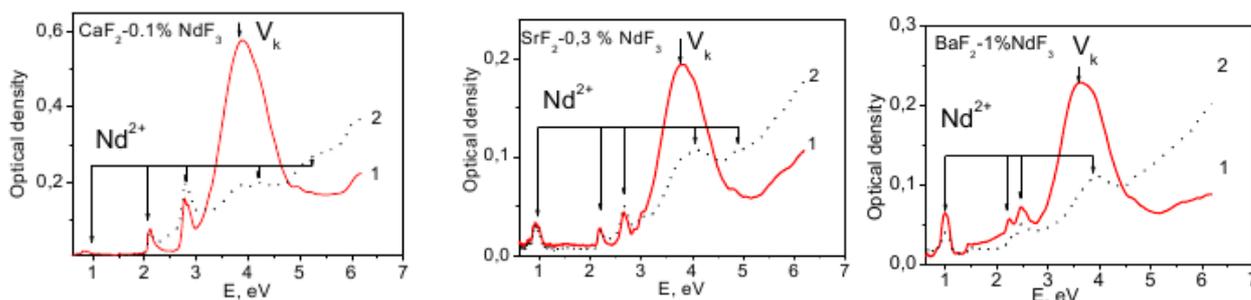


Рис. 3. Спектры поглощения радиационно-окрашенных при 80 К кристаллов CaF_2 (a), SrF_2 (b), BaF_2 (c), активированных NdF_3 после радиационного окрашивания при 80 К (кривая 1) и после нагревания окрашенных кристаллов до 120К (кривая 2). Спектры измерены при 80 К.

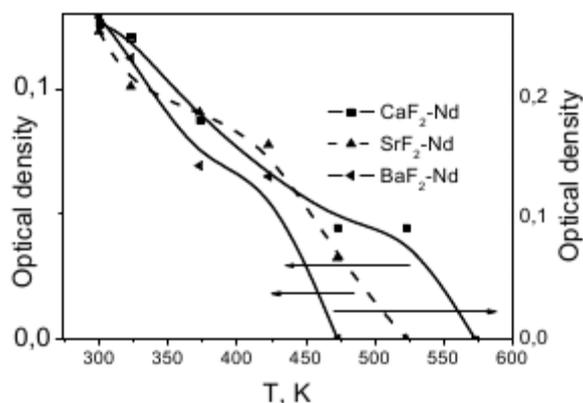


Рис. 4. Термическое разрушение Nd^{2+} в радиационноокрашенных при 300 К кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных NdF_3 . Изменение оптической плотности измерено в полосе поглощения Nd^{2+} с максимумом при 0.8 эВ (CaF_2), 0.9 эВ (SrF_2), 1.2 эВ (BaF_2).

Также полосы поглощения 4f-5d переходов двухвалентных редкоземельных ионов наблюдались при радиационном окрашивании кристаллов щелочноземельных фторидов, активированных Er, Tm, Yb (рис.5)

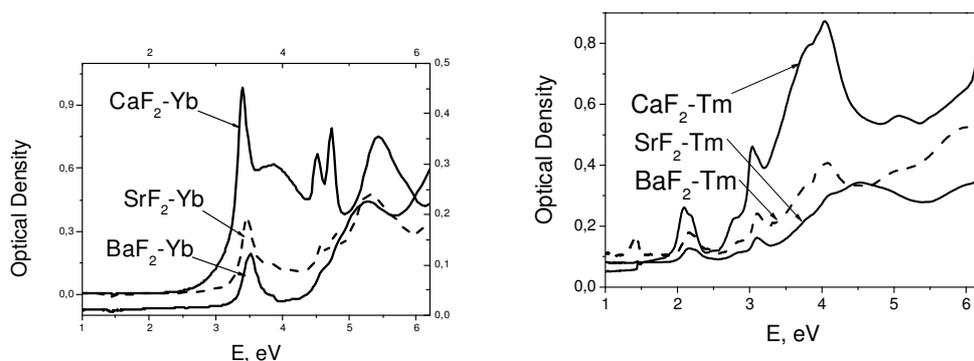


Рис.5 Спектры поглощения радиационно-окрашенных при 300 К кристаллов CaF₂, SrF₂, BaF₂, активированных трехвалентными ионами Yb, Tm.

Таким образом можно сделать заключение, что при радиационном окрашивании кристаллов CaF₂, SrF₂, BaF₂, активированных трехвалентными ионами Er, Nd, Tm, Yb, наблюдается восстановление редкоземельных ионов до двухвалентного состояния. Также радиационное окрашивание кристаллов щелочноземельных ионов приводит к образованию дырочных F₃⁻ центров.

Проведено исследование люминесценции фотохромных центров в кристаллах CaF₂, активированных ионами Lu. В радиационноокрашенных при комнатной температуре кристаллах при возбуждении в зеленой области спектра обнаружено свечение в ИК-области с максимумом при 1,23 эВ (рис. 6, кривая 2). В спектре возбуждения наблюдались две полосы в области 2,54 и 3,15 эВ (рис. 6, кривая 1). Положение полос возбуждения совпадает с экспериментально измеренным спектром поглощения фотохромных PC(Lu) центров (рис. 6, кривая 3), а также с рассчитанным (рис. 6, кривая 4). Из совпадения полос возбуждения с полосами поглощения PC(Lu) центров можно сделать вывод, о том, что свечение обусловлено переходами в PC(Lu) центре. Интенсивность люминесценции растет с понижением температуры согласно закону Мотта

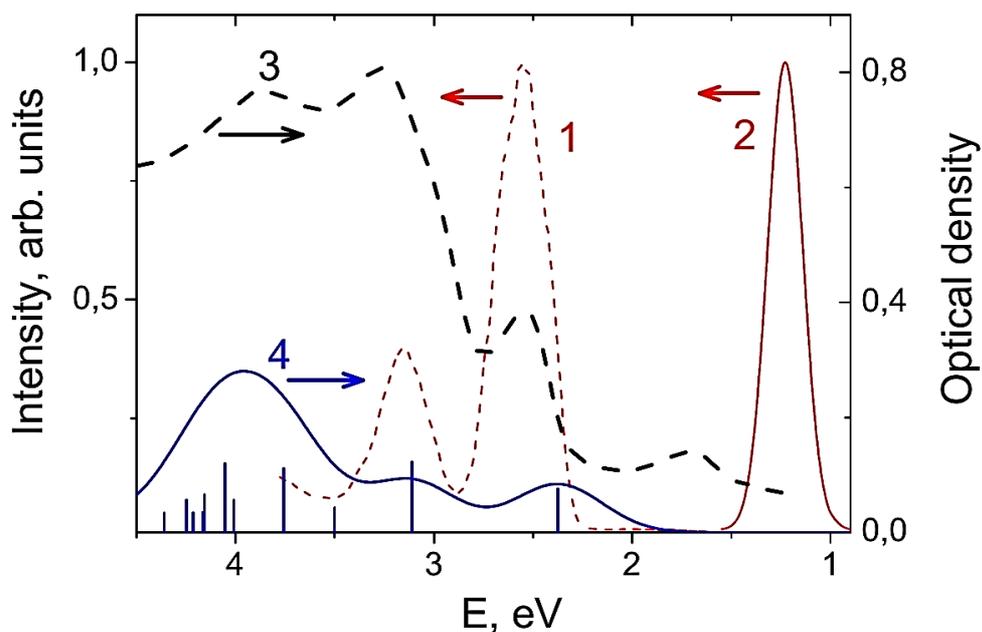


Рис. 6. Измеренные при 80 К спектры возбуждения (кривая 1), свечения (кривая 2), и оптического поглощения (кривая 3) PC(Lu) центров в облученных при 300 К кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Lu}^{3+}$. На кривой 4 представлены результаты теоретического расчета спектров поглощения PC(Lu) центра.

Энергия активации процесса тушения равна $\Delta E = 0,47$ эВ. На основании расчетов и экспериментальных данных представлена модель центра свечения PC(Lu). Люминесценция наблюдается при переходах с высокоэнергетичных состояний, представляющих собой смешанные p-состояния F' центра и низкоэнергетичные d-состояния иона Lu^{3+} на основное слегка возбужденное $1s$ состояние F' центра (рис. 7).

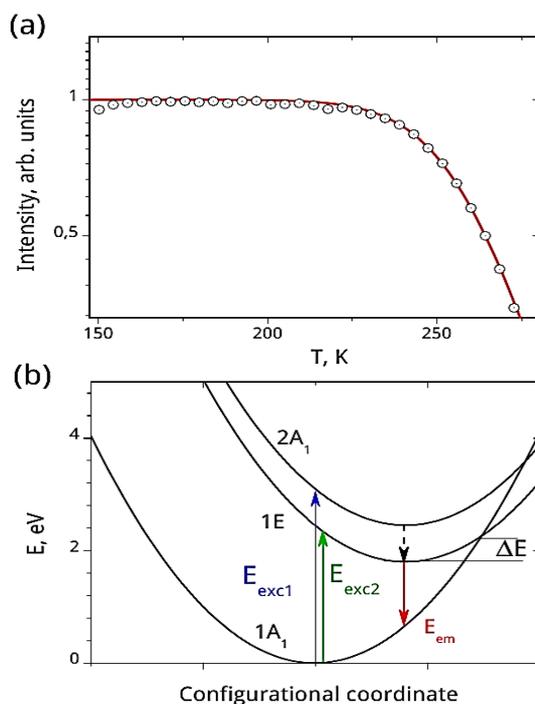


Рис. 7. Температурная зависимость интенсивности люминесценции PC (Lu) центров. Красная кривая аппроксимация экспериментальных точек формулой Мотта (а). Модель люминесцирующего PC(Lu) центра: $E_{\text{exc1}} = 3,15$ эВ; $E_{\text{exc2}} = 2,54$ эВ; $E_{\text{em}} = 1,23$ эВ и $\Delta E = 0,47$ эВ, рассчитана по формуле Мотта.

На основе простой теоретической оценки показано, что двухвалентные редкоземельные ионы (La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y), образующие в кристаллах щелочноземельных фторидов фотохромные центры (PC^+ и PC центры), неустойчивы в кубическом окружении в этих кристаллах, так как их основное d^1 состояние локализовано в зоне проводимости. Это приводит к делокализации электрона и превращению этих ионов в устойчивое трехвалентное состояние. Такой вывод находится в согласии с общей тенденцией этих ионов не образовывать устойчивые соединения с кислородом и галоидами в двухвалентном состоянии. Далее было показано, что анионная вакансия понижает d^1 состояние относительно зоны проводимости на 1-2 эВ, что приводит к стабилизации двухвалентного состояния этих ионов. Как показано ранее, образование анионной вакансии около двухвалентного редкоземельного иона связано с конфигурационной неустойчивостью, возникающей при локализации вырожденного d^1 состояния в зоне проводимости (примеры необычно сильного Ян-Теллеровского искажения). Кроме редкоземельных ионов, следует ожидать подобной неустойчивости в кристаллах щелочноземельных фторидов, активированных переходными металлами. Ионы Co^+ и Ni^+ имеют потенциалы ионизации, близкие к рассмотренным двухвалентным редкоземельным ионам, что предполагает локализацию их основного d-состояния в зоне проводимости. С этой целью проведены предварительные исследования кристаллов CaF_2 и SrF_2 , активированных двухвалентными ионами Co. Окрашивание этих кристаллов рентгеновским излучением приводит к образованию Co^+ ионов (рис. 8).

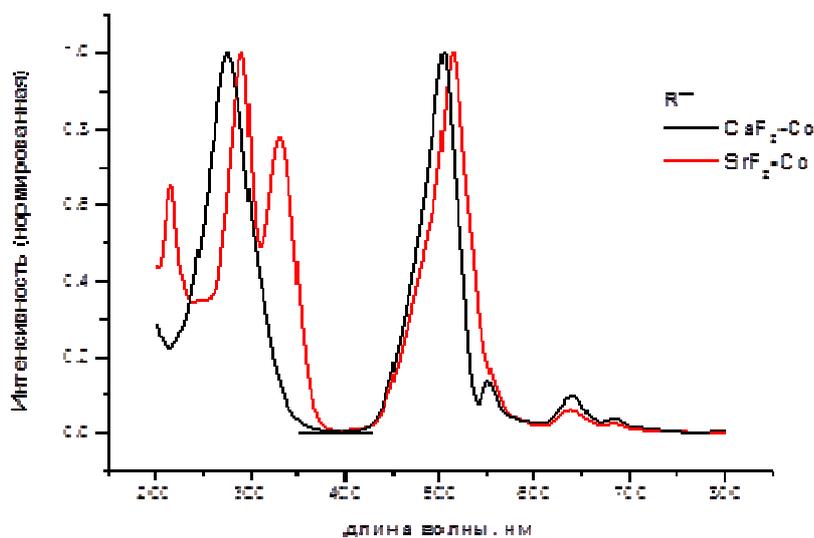
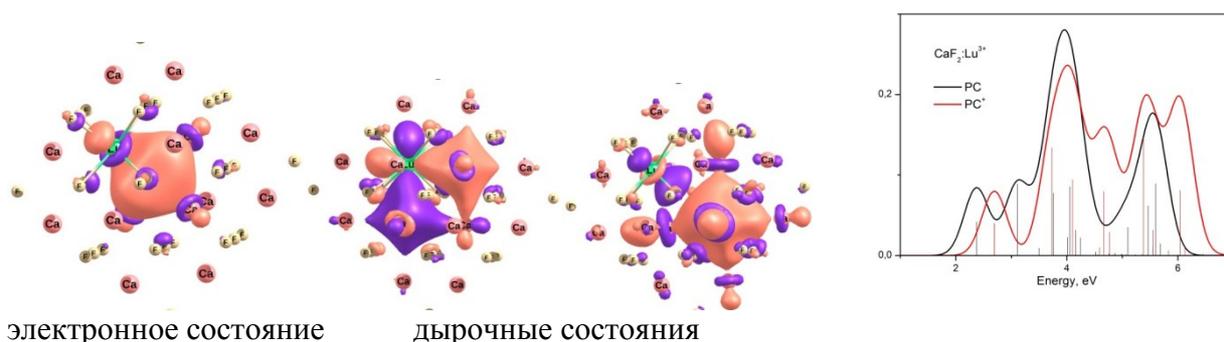


Рис. 8. Спектры возбуждения и свечения кристаллов CaF_2 и SrF_2 , активированных двухвалентными ионами Co, облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре.

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

С помощью программных комплексов PC Gamess и Gaussian 03 проведены расчеты оптических переходов PC и PC+ центров в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Lu}^{3+}$. Расчеты показали, что PC центр соответствует F^2 -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^2 -центра на состояния, содержащие в себе как 5d уровни иона Lu^{3+} , так и уровни F-центра (рис.9).



электронное состояние

дырочные состояния

Рис.9. Спектр поглощения фотохромных центров (справа) и одноэлектронные плотности состояний, участвующих в формировании наиболее интенсивных полос спектра поглощения PC центра (слева).

Теоретически исследованы ионы Ce^{2+} в щелочноземельных фторидных кристаллах (CaF_2 , SrF_2). 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 Ce^{2+} в CaF_2 и SrF_2 находится в хорошем согласии с экспериментальными данными (рис. 10, 11). Для обоих кристаллов основное состояние иона Ce^{2+} - $4f^15d^1$ 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 Ce^{2+} в CaF_2 и получили новый результат для Ce^{2+} O_h в SrF_2 . Экспериментально полученные узкие полосы для кубического Ce^{2+} в CaF_2 и SrF_2 находятся в хорошем согласии с $4f1\ 5d1 \rightarrow 4f^2$ спектром.

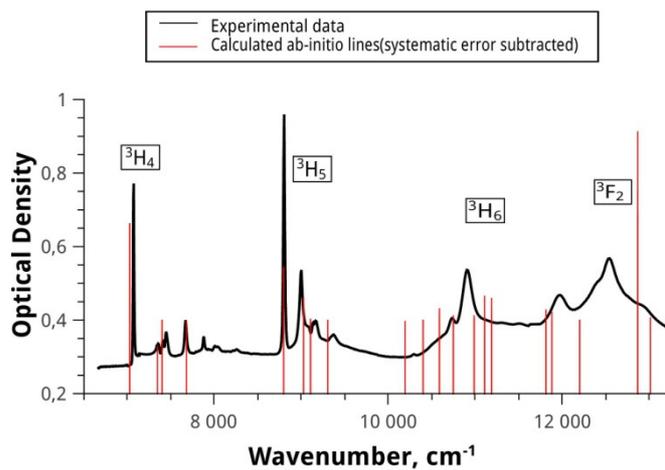


Рис. 10. Теоретический (красный) и экспериментальный (черный) спектр поглощения Ce^{2+} в CaF_2 .

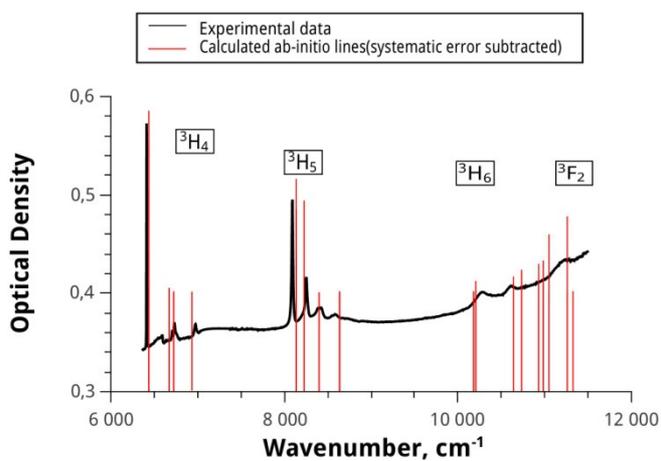


Рис. 11. Теоретический (красный) и экспериментальный (черный) спектр поглощения Ce^{2+} в SrF_2 .

Раздел 2 Бериллиевый индиалит (БИ)

Иерархия структур в системе бериллиевый индиалит-кордиерит-берилл.

Показано, что в субсолидусной области Mg-обогащенной части системы «бериллиевый индиалит ($Mg_{2-x}Be_{1+y}Al_{2+z}Si_{6-m}O_{18}$)-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_{тв.р}) выявлено три типа изменения суммарной топологической информационной сложности новообразованных соединений: либо ее увеличение, либо сохранение (при выращивании кристаллов БИ_{тв.р}), 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.

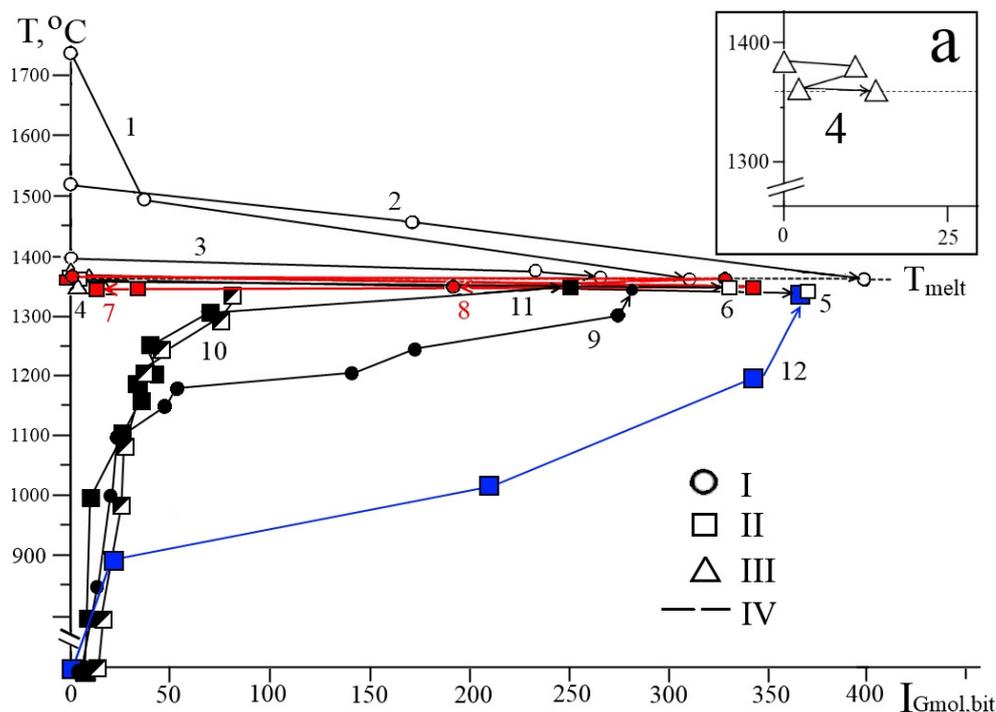


Рис. 12. Поведение величин суммарных показателей топологического информационного содержания ассоциаций фаз (ΣI_{Gmol}) при разных вариантах кристаллизации надликвидусных расплавов БИ_{тв.р} (1-8) и твердофазных смесей (9-12) с изменением температуры в системе. Стрелка указывает на величину ΣI_{Gmol} конечной ассоциаций фаз в каждом варианте кристаллизации. Рост из расплава в Ar-атмосфере (1-3, $\Delta T_{распл./кристалл} = 80-180^\circ/cm$; 4 - $\Delta T_{распл./кр-л} = 15^\circ/cm$, $V_{кр} = 0.60$ мм/ч; 5 - $\Delta T_{распл./кр-л} = 12^\circ/cm$, $V_{кр} = 0.46$ мм/ч), в воздушной атмосфере (6 - $\Delta T_{распл./кр-л} = 5^\circ/cm$, $V_{кр} = 0.45$ мм/ч; 7 - $\Delta T_{распл./кр-л} = 5^\circ/cm$, $V_{кр} = 0.60$ мм/ч). На врезке (а) подробнее описан случай (4). Красным цветом отмечены случаи, когда после кристаллизации БИСС формируются родственные ему метастабильные фазы, синим – золь-гель процесс ТФС. Форма символа (круг, квадрат, треугольник) указывает на одинаковость исходной смеси: I – Mr_0 , II – $KП1$, III – $Mp2$. IV – значение ΣI_{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 $50^{\circ}C$ и непрерывное перемешивание; 2) двух-четырёхчасовое нагревание до $70^{\circ}C$ и непрерывное перемешивание; 3) кратковременное нагревание до $70^{\circ}C$ 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 $1340^{\circ}C$ в течение часа на воздухе. Получен монофазный БИ.

Раздел 3 Кремний для солнечной энергетики

Межзеренные границы в мультикремнии

Проведены исследования методами рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (EPMA), дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD) и наведенного электронным пучком тока (EBIC) в растровом электронном микроскопе структурных особенностей и электрической активности границ зерен в мультикремнии, выращенном из рафинированного металлургического кремния. Исследовались образцы поперечного распила из верхней части слитка mc-Si, выращенного методом Бриджмена из рафинированного металлургического кремния, с удельным электрическим сопротивлением $3.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и средним временем жизни неравновесных носителей заряда 4.2 мкс. Содержание элементов примесей в слитке mc-Si определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, Element 2 Finnegan MAT). Средние значения концентрации примесей в мультикремнии приведены в таблице 1.

Таблица 1. Средние значения концентрации примесей в мультикремнии, ppm

Элемент	B	Al	P	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
Концентрация	0.2	0.7	0.09	1.9	0.09	0.003	0.05	0.04	1.2	0.01	0.04

Поверхность исследуемого образца полировали механически алмазными пастами и химически смесью кислот HF и HNO₃, затем напыляли Al для создания барьеров Шоттки. Исследования распределения скорости рекомбинации методом тока, индуцированного электронами, проводили при комнатной температуре в сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 840 при энергии пучка 35 кэВ. Использовали ток пучка 1–10 А, что дает полную интенсивность генерации электронно-дырочных пар $5.5 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Усилитель тока Keithley 428 использовали для регистрации сигнала в EBIC измерениях. Контраст изображений EBIC измеряли с помощью функции Grayscale в программном обеспечении Adobe Photoshop CS 5.1 multi. После химического удаления приповерхностного слоя и механической полировки поверхности алмазными пастами были проведены исследования поверхности образца методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (JXA8200/JEOL). Типы границ зерен и параметры разориентации определяли методом дифракции обратно рассеянных электронов (JIB-Z4500/JEOL).

На рис. 13а представлена карта границ зерен исследуемого образца mc-Si, полученная в режиме EBSD. Структурные параметры границ зерен на данном фрагменте, а также величина контраста данных границ зерен, рассчитанная из рис. 13b, приведены в табл. 2. Однако у многих границ, наблюдаемых в режиме обратно рассеянных электронов (рис. 13c), контраст не

превышает предела обнаружения метода ($\sim 0.5\%$), что видно из табл. 2. Более того, у ряда границ величина контраста неоднородна вдоль границы, поэтому в табл. 2 приведены минимальные и максимальные значения контраста, измеренного вдоль каждой границы.

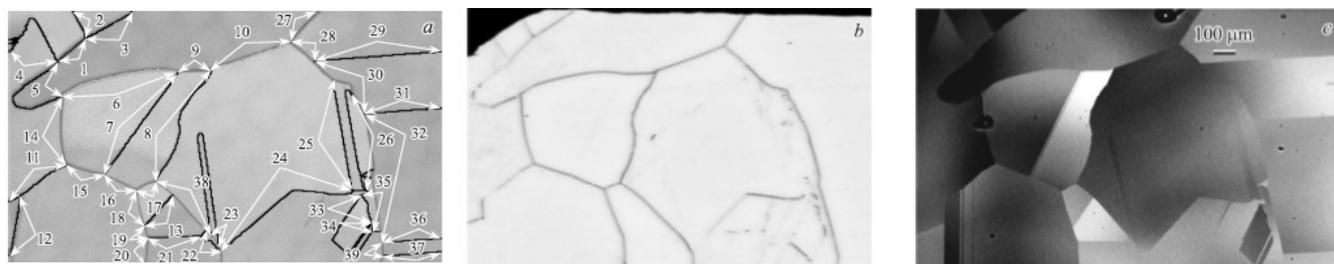


Рис. 13. Изображения полированной поверхности mc-Si, полученные в режимах EBSD (a), EBIC (b) и обратно рассеянных электронов (c).

Таблица 2. Общие характеристики границ зерен (согласно нумерации рис. 13a)

№ GB	Тип GB	Параметры разориентации соседних зерен		Контраст EBIC вдоль GB, %	
		Угол, °	Ось вращения	min	max
1	$\Sigma 27b$	35.64	-210	7.2	7.9
2	$\Sigma 9$	38.95	011	7.9	9.3
3	$\Sigma 3$	59.42	1-11	6.5	20.8
4	$\Sigma 3$	59.99	-1-11	4.3	7.9
5	$\Sigma 9$	39.06	0-1-1	2.1	20.8
6	$\Sigma 15$	44.99	0-1-2	12.2	18
7	$\Sigma 3$	59.09	-1-11	0.7	2.8
8	$\Sigma 27a$	31.21	101	9.3	20.1
9	R	29.71	1-2-1	17.3	22.3
10	$\Sigma 15$	50.1	02-1	12.9	15.1
11	$\Sigma 3$	59.98	-1-11	0.7	12.9
12	$\Sigma 3$	59.99	-111	0	18
13	$\Sigma 3$	59.79	1-1-1	0	0.7
14	R	50.29	-4-32	11.5	18.7
15	R	29.7	142	15.1	18
16	R	53.6	110	15.1	16.5
17	R	18.93	2-1-1	11.5	16.5
18	R	49.45	-21-4	10.8	12.2
19	R	33.68	-342	10.8	11.5
20	R	56.65	2-1-2	18	19.4
21	$\Sigma 9$	39.4	0-1-1	0	0.7
22	$\Sigma 3$	59.89	-1-11	0	5
23	$\Sigma 3$	59.8	11-1	0	20.1
24	$\Sigma 9$	39.3	-10-1	0.7	24.5

Все наблюдаемые границы можно разделить на 3 категории:

1) границы зерен с переменным (неоднородным) контрастом – это специальные границы

$\Sigma 3\{111\}$ (№ 3, 11, 12, 23, 33, 34), $\Sigma 9\{110\}$ (№ 5, 24, 35) и $\Sigma 27a\{110\}$ (№ 8);

2) границы зерен, проявляющие слабый контраст – это в основном границы $\Sigma 3\{111\}$ (№ 7, 13, 22, 25, 26, 29, 31, 36, 37) и $\Sigma 9\{110\}$ (№ 21)];

3) границы с однородным сильным контрастом – основную часть границ данной категории составляют границы со случайной ориентацией R: (№ 9, 14–20, 27–32, 38, 39), а также границы $\Sigma 15\{210\}$ (№ 6, 10), $\Sigma 27b\{210\}$ (№ 1) и $\Sigma 3\{111\}$ (№ 4).

Особый интерес представляли специальные границы, относящиеся к первой категории. На рис. 13*b* видно, что в исследуемом образце контраст отдельных участков специальных границ, в основном являющихся стыками их частей или местами изломов, довольно высокий. По данным табл. 2 максимальные значения контраста для специальных границ $\Sigma 3\{111\}$ на отдельных их участках достигают 20%, для границ $\Sigma 9\{110\}$ – 24%, при этом минимальные значения контраста для большинства этих границ не превышают 1%. Как известно, специальные границы ($\Sigma 3, \Sigma 9$), как правило, демонстрируют слабый контраст в широком интервале температур. Ввиду особенностей строения, этот вид границ считается наименее электрически активным, в большинстве своем при комнатной температуре они не проявляют выраженного контраста в режиме EBIC.

В режиме вторичных электронов исследовалась поверхность образца, предварительно обработанная в течение 10 с селективным травителем HF : HNO₃ : CH₃COOH (в соотношении объемных частей 5 : 10 : 2 соответственно). Исследования структуры травленной поверхности позволили выявить общие тенденции структурных особенностей границ зерен, обуславливающих степень их рекомбинационной активности. Так, специальные границы, относящиеся ко второй категории, представляют собой ровные прямые линии без выраженных нарушений и видимых дефектов. В отличие от них, специальные границы из первой категории не являются на всем протяжении прямыми линиями, имеют локальные изломы, которые хорошо видны при больших увеличениях. Так, стык границ $\Sigma 3$ № 11 и № 12 представляет собой область локального разрыва границы № 11 и сопряженную с ней в присутствии множества дислокаций границу № 12, вдоль которой последовательно расположены дислокационные ямки травления (рис. 14*a*).

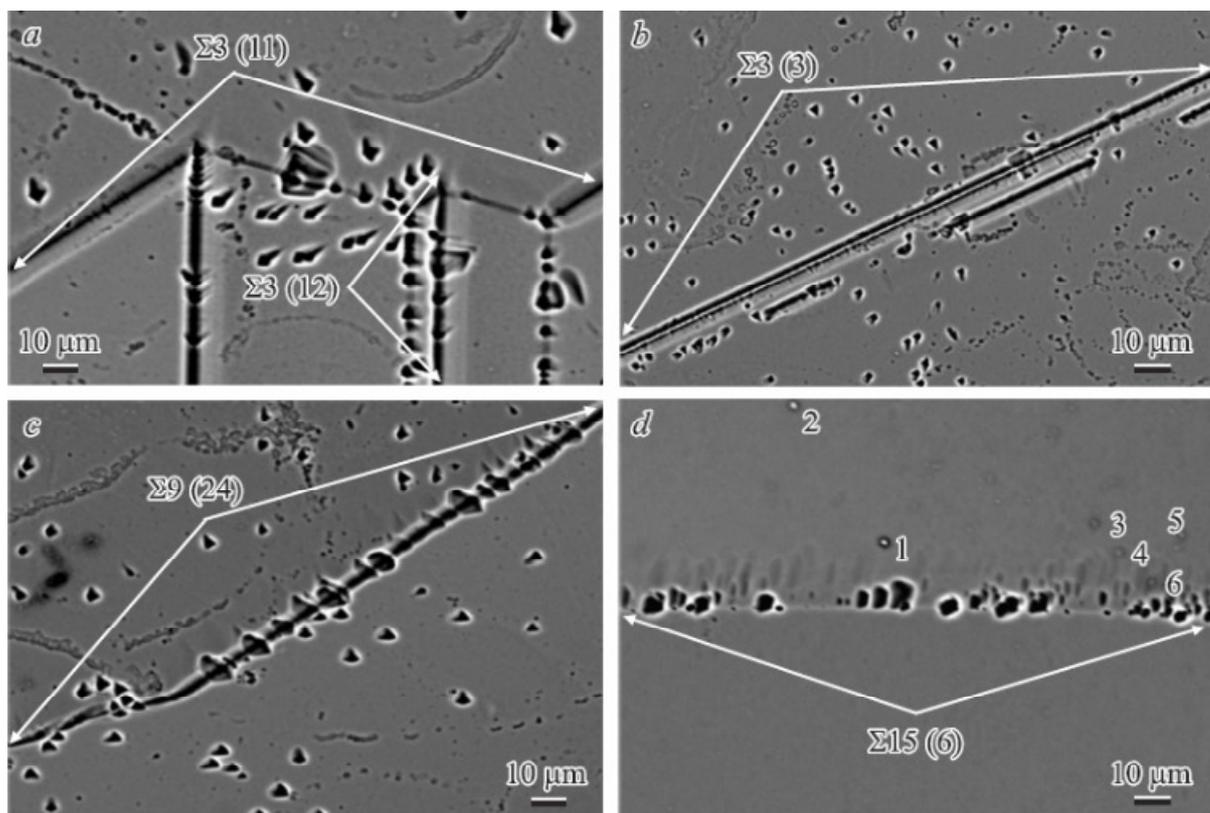


Рис. 14. Изображения в обратно рассеянных электронах различных участков травленной поверхности mc-Si с границами зерен, пронумерованных согласно рис. 13а: $\Sigma 3$ – границы № 11 и № 12, (а); $\Sigma 3$ – граница № 3 (b); $\Sigma 9$ – граница № 24 (c); $\Sigma 15$ – граница № 6 и precipitates 1–6 в зерне (d).

Следует отметить, что именно на этом участке границы № 12 наблюдается наибольший контраст. Граница № 3 также проявляет максимальный контраст в областях присутствия дислокационных ямок травления, расположенных вдоль линии границы (рис. 14b). Непосредственно в областях границ $\Sigma 3$ наблюдается минимальное количество дислокаций, о чем свидетельствуют единичные ямки травления на самих линиях границ и высокая их плотность вблизи границ. Однако электрически активные специальные границы с более низкой степенью симметрии ($\Sigma 9$, $\Sigma 15$, $\Sigma 27a$ и $\Sigma 27b$) содержат дислокации, плотность которых, судя по ямкам травления, заметно повышается в местах изгибов и изломов (рис. 14c,d). При исследовании методом электронно-зондового микроанализа представляется возможным наблюдение различных precipitates и особенностей их расположения в макроструктуре mc-Si. Так, скопление precipitates наблюдали в одном из крупных зерен (рис. 14d). Следует отметить, что расположение precipitates (наиболее крупные из них отмечены на рис. 14d, 1–6) действительно близко к специальной границе № 6, однако в области самой границы подобных precipitates не обнаружено. Распределение примесей в структуре mc-Si происходит преимущественно по областям зерен, в которых, вероятнее всего, precipitates занимают энергетически выгодные позиции в микродефектах (дислокациях, кавернах, порах и т. д.). Непосредственно в областях границ зерен присутствие precipitates не выявлено

Основные результаты проведённого исследования

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 Eu^{2+} и Ce^{3+} в широком концентрационном интервале (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 F_3^- центров. Молекулярные ионы F_3^- в кристаллах щелочноземельных фторидов (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) и LaF_3 характеризуются широкой полосой поглощения около 6 эВ. В спектрах кристаллов с примесями (Nd, Sm, Tm, Yb) помимо дырочной полосы F_3^- при 200 нм обнаруживаются слабые полосы, которые принадлежат центрам RE^{2+} -анионная вакансия. В спектрах LaF_3 с примесями (Y, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) помимо полос дырочных центров (F_3^- при 200 нм и V_{KA} при 320 нм) обнаружены полосы сравнимой величины, которые можно приписать центрам $\text{RE}^{3+}\text{-F}$.

При радиационном окрашивании кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных трехвалентными ионами Er, Nd, Tm, Yb, наблюдается восстановление редкоземельных ионов до двухвалентного состояния.

Обнаружена люминесценция фотохромных центров в кристаллах CaF_2 , активированных ионами Lu. На основании расчетов и экспериментальных данных представлена модель центра свечения PC(Lu). Люминесценция наблюдается при переходах с высокоэнергетичных состояний, представляющих собой смешанные p-состояния F' центра и низкоэнергетичные d-состояния иона Lu^{3+} на основное слегка возбужденное 1s состояние F' центра.

Показано, на основе простой теоретической оценке, что двухвалентные редкоземельные ионы (La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y), образующие в кристаллах щелочноземельных фторидов (ЩЗФ) фотохромные центры (PC+ и PC центры), неустойчивы в кубическом окружении в этих кристаллах, так как их основное d1 состояние локализовано в зоне проводимости. Подобную локализацию основного d-состояния можно ожидать для ионов переходных металлов. Получены предварительные результаты исследования ЩЗФ, активированных ионами кобальта.

Проведены расчеты оптических переходов PC и PC+ центров в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Lu}^{3+}$ 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 $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ с примесью хрома (0.5 мас%) из золь-гель прекурсоров, позволяющий получать монофазный бериллиевый индиалит (БИ).

Исследования электрических и структурных особенностей границ зерен различных типов в мультикристаллическом кремнии, выращенном методом Бриджмена из рафинированного металлургического кремния, позволили определить 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. Различие в поведении специальных границ в исследуемых образцах от кристаллов mc-Si, выращенных другими методами, может быть обусловлено структурными особенностями самих границ, количеством примесей, присутствующих в исходном материале – металлургическом кремнии, а также условиями сегрегации примесей в примененном методе роста mc-Si

Список публикаций по теме

1. Раджабов Е.А., Козловский В.А. Спектры двухвалентного самария в кристаллах LaF_3 // Известия РАН. Серия физическая, 2015, Т. 79, № 2, С. 275-279
2. Шалаев А.А., Бобина Н.С., Паклин А.С., Шендрик Р.Ю., Непомнящих А.И. Оптические и люминесцентные свойства монокристаллов LiF:Cu и LiF:Mg,Cu // Известия РАН. Серия физическая, 2015, Т.79, №2, С. 287-290
3. Егранов А.В., Сизова Т.Ю., Шендрик Р.Ю., Смирнова Н.А. Влияние катионных примесей на радиационное дефектообразование в щелочноземельных фторидах // Известия РАН. Серия физическая, 2015, Т.79, №2, С. 304-307.
4. Махлянова А.М., Брянский Н.В., Непомнящих А.И. Применение лазерной абляции для исследования газовой-жидких включений в природном кварце методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. // Известия РАН. Серия физическая, 2015, Т. 79, №2, с.226-229
5. Доржиева С.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Непомнящих А.И., Шендрик Р.Ю., Буш А.А., Базарова Ж.Г. Люминесценция Ln-Zr-содержащих молибдатов// Известия РАН. Серия физическая, 2015, Т. 79, №2, С. 300-303.
6. Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Белозерова О.Ю., Богданова Л.А. Кристаллохимический аспект преобразования вещества в ряду «аморфный гель-кристаллический Mg-Be-Al-силикат» в субсолидусных условиях // Кристаллография, 2015, Т. 60, №1, С. 21-28
7. Пещерова С.М., Якимов Е.Б., Непомнящих А.И., Павлова Л.А., Феклисова О.В. Рекомбинационная активность границ раздела в мульткристаллическом кремнии // Физика и техника полупроводников, 2015, Т. 49, Вып. 6, С. 741-746
8. Мальчукова Е.В., Абрамов А.С., Непомнящих А.И., Теруков Е.И. Алюмоборосиликатные стекла, содопированные редкоземельными элементами, как радиационно-защитные покрытия солнечных батарей // Физика и техника полупроводников, 2015, Т. 49, Вып. 6, С.753-757
9. Myasnikova A., Mysovsky A., Paklin A., Shalaev A. Structure and optical properties of copper impurity in LiF and NaF crystals from ab initio calculations // Chemical Physics Letters.-2015, V.633, P. 218-222
10. Popov N.V., Radzhabov E.A. and Mysovsky A.S. First-principles study of electronic structure of Ce^{3+} centres in alkaline-earth fluorides including spin-orbit and scalar relativistic effects // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2015,80 012025doi:10.1088/1757-899X/80/1/012025

11. Непомнящих А.И., Пресняков Р.В., Антонов П.В., Бердников В.С. Монокристаллический рост кремния на плоском дне тигля // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 1 (12). С. 11-17.
12. Lazebnykh V.Yu., Mysovsky A.S. Ab initio and atomistic simulation of local structure and defect segregation on the tilt grain boundaries in silicon// J. Appl. Phys., 2015, 118, 135704; <http://dx.doi.org/10.1063/1.4932203>
13. Махлянова А.М., Зарубина О.В., Демина Т.В., Павлова Л.А., Непомнящих А.И. О примесных фазах в кварцитах промышленного типа// Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология, 2015, № 3 (14), С. 27-36.