
**Приоритетное направление II.7. ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ:
НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ, В ТОМ ЧИСЛЕ ФУЛЛЕРЕНЫ,
НАНОТРУБКИ, ГРАФЕНЫ, ДРУГИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ, А ТАКЖЕ
МЕТАМАТЕРИАЛЫ**

**Программа II.7.5. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ ДЛЯ
ПРИБОРОВ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ. ЭЛЕКТРОНИКА, ОПТИКА,
СИСТЕМЫ ПАМЯТИ, СЕНСОРЫ.**

**Проект II.7.5.9. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ
ДЕТЕКТОРОВ, СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОПТИКИ: СИНТЕЗ, РОСТ И
СВОЙСТВА**

(Рег. № 01201055603)

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

Блок 1. Сцинтилляторы (отв. исполнители: д.ф.-м.н. Е.А. Раджабов, д.ф.-м.н. А.В. Егранов)

- Две основные полосы при 167-169 нм и 180-183 нм с соотношением интенсивностей 10:1 наблюдались в спектрах свечения кристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2$ с примесью Ho^{3+} . Полосы принадлежат переходам с 5d уровня на уровни 5I8, 5I7 4f- оболочки иона гольмия. Обе полосы свечения содержат медленную и быструю компоненты затухания. Время затухания быстрой компоненты равно 4.2, 18.1, 50 нс в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2$ при возбуждении в длинноволновую полосу около 182 нм при 9К. Основные 5d-4f полосы свечения принадлежат запрещенным по спину переходам.

Совокупность экспериментальных результатов позволяет сделать вывод, что ниже 5d излучательного состояния Ho^{3+} находится близлежащий $4f^{10}$ уровень, переход на который и объясняет появление быстрых компонент затухания в полосах свечения, соответствующих запрещенным по спину 5d-4f переходам. Изменение времени быстрой компоненты затухания в зависимости от энергетического зазора между 5d-4f уровнями в кристаллах $\text{MeF}_2\text{-Ho}^{3+}$ обусловлено изменением вероятности многофононных переходов так же, как для 4f-4f переходов в $\text{MeF}_2\text{-Re}^{3+}$ наблюдавшихся ранее. Выполнение этого так называемого Band Gap - закона, хорошо известного для f-f многофононных переходов, для переходов 5d-4f обнаружено нами впервые.

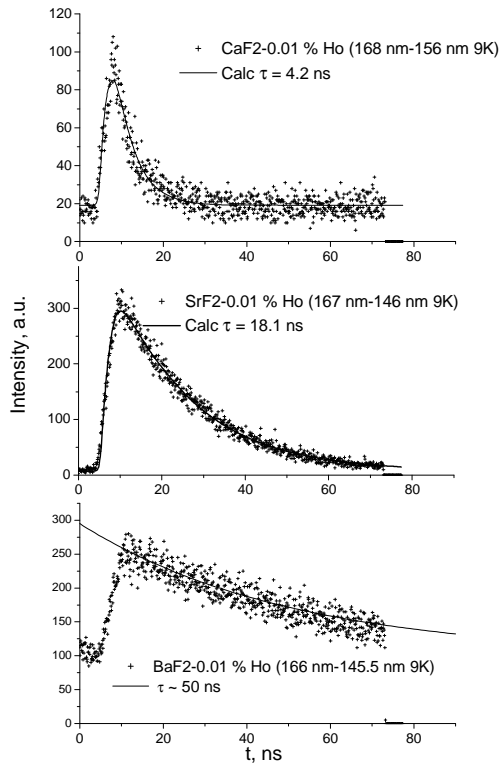


Рис. 51. Быстрая компонента затухания запрещенных по спину переходов 4f-5d в ионах гольмия в кристаллах щелочноземельных фторидов.

Измерены сцинтилляционные свойства беспримесных кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и кристаллов, активированных различными концентрациями ионов Ce^{3+} . Наибольший световой выход показали кристаллы фтористого стронция. Световой выход беспримесного кристалла SrF_2 составляет 42 % от NaI-Tl , световой выход кристаллов SrF_2 , активированных 0,3 мол.% ионов Ce^{3+} , составляет 32 % от выхода NaI-Tl , что существенно ниже значений, полученных из спектров при возбуждении рентгеновским излучением. Эти результаты не корректированы на спектральную чувствительность фотоэлектронного умножителя. Для получения абсолютного светового выхода полученные величины выхода для SrF_2 и $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ следует увеличить в 1,5-1,8 раза. Кристаллы фтористого стронция могут составить конкуренцию известным сцинтилляторам NaI-Tl , учитывая их негигроскопичность, большую плотность и близкий световой выход.

Блок 2. Бериллиевые индиалиты (отв. исполнитель к.г.-м.н. М.А. Михайлов)

- **Методом проявления структуры расплава** установлена концентрационная зависимость *фазовых портретов* расплавов надликвидусной области части системы «бериллиевый индиалит – кордиерит – берилл» (обогащенной магнием) (Рис. 52а). Из этих расплавов при кристаллизации формируются твердые растворы на основе

бериллиевого индиалита (БИ). Из расплава, отвечающего стехиометричному БИст ($\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), выращены слитки этого вещества с проявлением лишь части примесных метастабильных фаз, обнаруженных в ликвационной области: либо муллита, либо форстерита и кристобалита (Рис. 52б, в). «Исчезновение» основных метастабильных фаз со структурой петалита (ФСП) и сапфирина при кристаллизации – результат их преобразования в БИст. Это подтверждается близостью составов главной фазы ликвационной области – ФСП ($\text{Mg}_{1.28}\text{Be}_{0.82}\text{Al}_{2.12}\text{Si}_{6.36}\text{O}_{18}$ и $\text{Mg}_{1.95}\text{Be}_{1.00}\text{Al}_{1.93}\text{Si}_{6.08}\text{O}_{18}$) и образовавшихся БИ1 [$\text{Mg}_{2.00}\text{Be}_{1.00}\text{Al}_{2.00}(\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y)\text{O}_{18}$] ($0.00 < y < 0.02$) и БИ2 [$\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Be}_{1.00}\text{Al}_{2.00}(\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y)\text{O}_{18}$] ($0.05 < x < 0.14$; $0.05 < y < 0.10$). Разница составов БИ1 и БИ2 отразилась в величинах показателей их преломления: $N_g=1.537$, $N_p=1.534$ и $N_g=1.547$, $N_p=1.544$, соответственно.

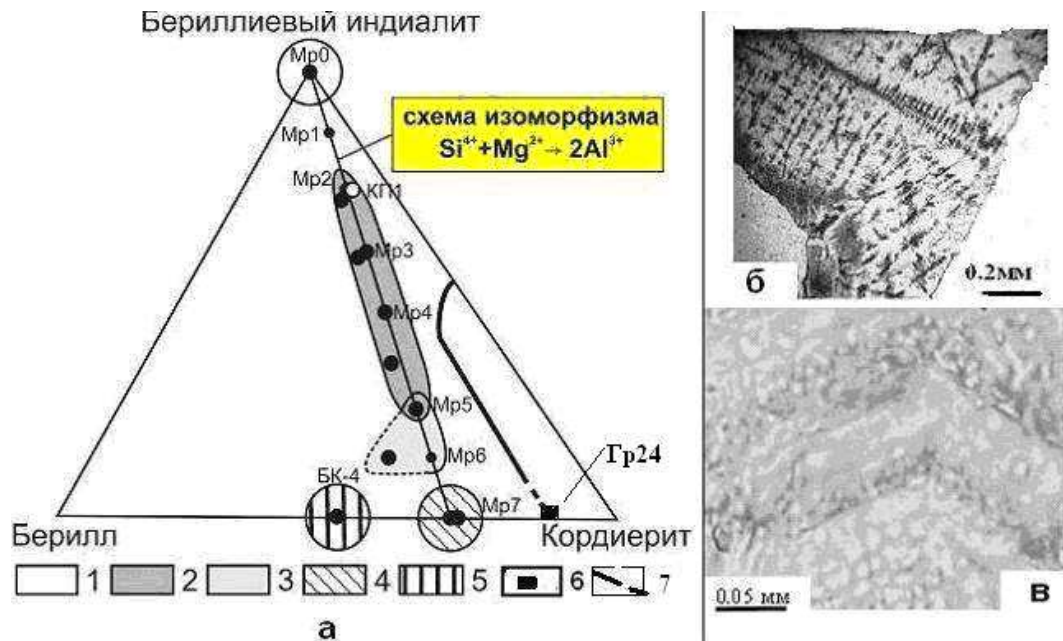


Рис. 52. а – положение участков с разными фазовыми портретами метастабильных ассоциаций в надликвидусной области системы «БИ-кордиерит-берилл»: 1 – типа петалита (ФСП), сапфирин с примесью кристобалита и форстерита; 2 – типа β -кварца (ФСКВ) с ФСП; 3 – ФСКВ с примесью ФСП и хризоберилла; 4 – ФСП, муллита и ФСКВ; 5 – ФСКВ с примесью хризоберилла; 6 – ФСП, муллит, ФСКВ с примесью шпинели, хризоберилла; 7 – граница между областями с одной и двумя фазами кордиерита. б – кристобалит (черное) в БИ (серое); в - форстерит (изометричные зерна), маркирующие микрозональность БИ.

Смещение составов исходной композиции от БИст вдоль линии, отвечающей схеме изоморфизма $\text{Si}^{4+} + \text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}$, выявило контрастные изменения фазовых портретов расплавов (Рис. 52а). Уже для нестехиометричного состава $\text{Mg}_{1.78}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.28}\text{Si}_{5.85}\text{O}_{18}$ (КП1) с примесью Cr_2O_3 (0.5мас.%) в *воздушной* атмосфере основная ассоциация

атомов в расплаве отвечала структуре β -кварца (ФСКВ) двух составов: ФСКВ1 - $\text{Mg}_{1.79}\text{Fe}_{0.01}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.22}\text{Si}_{5.88}\text{O}_{18}\cdot\text{Na}_{0.03}$ ($N_g=1.540$, $N_p=1.537$) и ФСКВ2 $\text{Mg}_{1.74}\text{Cr}_{0.01}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.34}\text{Si}_{5.81}\text{O}_{18}\cdot\text{Na}_{0.07}$ ($N_g=1.547$, $N_p=1.544$). ФСКВ здесь инкрустирован 15 % ФСП и примесью ограненного хризоберилла размером 3-15 μm (Рис. 53а) состава $(\text{Be}_{1.003}\text{Si}_{0.007})(\text{Al}_{1.444}\text{Cr}_{0.540}\text{Mg}_{0.006}\square_{0.01})\text{O}_4$, уникального по содержанию Cr. Такой же хризоберилл сформировался здесь и в бесцветном «перистом» БИ, нарощем на затравку кордиерита. Близость реальных составов БИ $\text{Mg}_{1.79}\text{Cr}_{0.01}\text{Fe}_{0.01}\text{Be}_{1.06}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{5.83}\text{O}_{18}\cdot\text{Na}_{0.07}$ и ФСКВ ($\text{Mg}_{1.79}\text{Fe}_{0.01}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.22}\text{Si}_{5.88}\text{O}_{18}\cdot\text{Na}_{0.03}$ в пересчете на 18 кислорода) позволяет предположить реализацию здесь реконструктивного полиморфного перехода: БИ \rightarrow ФСКВ. Превышение суммы катионов в структуре ФСКВ ($\text{Mg}_{0.20}\text{Be}_{0.12}\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{0.65})\text{O}_2$ ($\Sigma_{\text{катионов}}=1.22$ форм. ед. ~ 22 отн. %) по отношению к материнской формуле SiO_2 позволяет отнести эту фазу к «начинённой производной силикатной структуре» («stuffed derivatives of silica structure») по Бюргеру [Дэна и др., 1966¹⁵]. Видимо, эта «начинка» состоит из MgO_i и части BeO_4 . Из расплава состава КП1 в *атмосфере Ar* сформировался визуально серый монокристалл БИ состава $(\text{Mg}_{1.76}\text{Al}_{0.24})(\text{Be}_{1.08}\text{Al}_{2.14}\text{Si}_{5.79})\text{O}_{18}$ (Рис. 53б) с примесью бесхромистого же берилла трех морфологических типов (Рис. 53в). Здесь весь хром оттесняется фронтом кристаллизации в расплав.

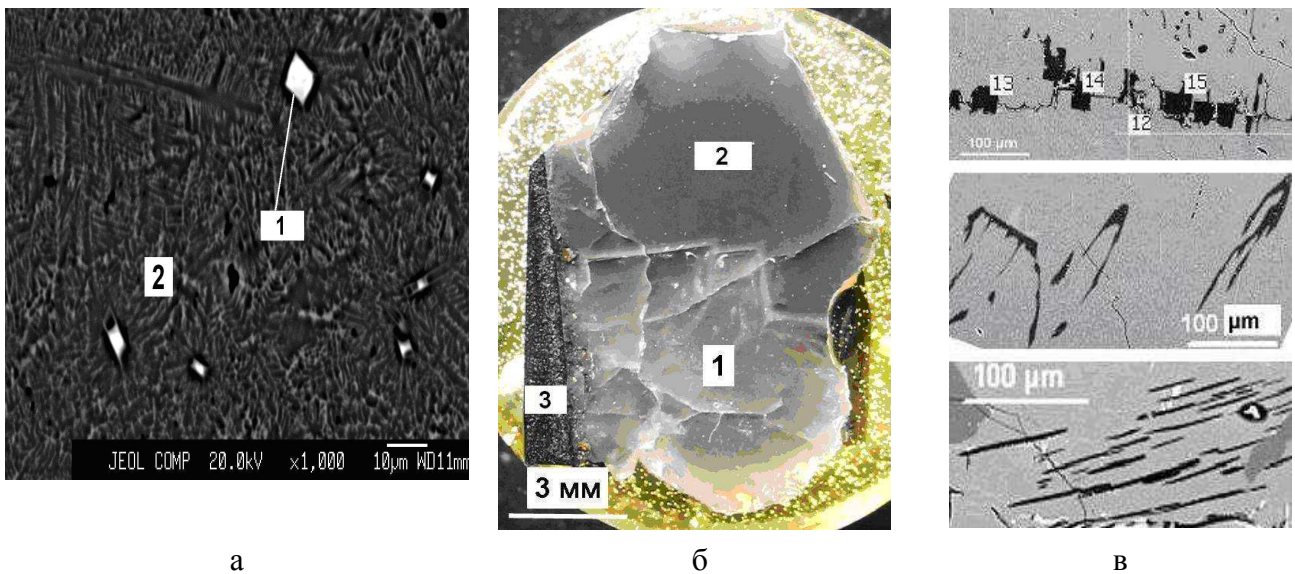


Рис. 53. Вид объектов исследования: а - хризоберилл (1) в ФСКВ (2); б – монокристалл БИ (1), выращенный из расплава (2) в графитовом тигле (3); в – три морфологических типа берилла (черное) в БИ (серое), цифры – РСМА-точки.

¹⁵ Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К. Система минералогии. Т. III. Минералы кремнезема. – М.: Мир, 1966. – 430 с.

Температурной разверткой твердофазного процесса показано, что именно при подготовке прекурсора композиции КП1 с использованием золь-гель метода был реализован наиболее полный реконструктивный полиморфный переход ФСКВ→ФСП→БИ, схематично представляющий иерархию структур при фазовых трансформациях магний-алюмо-берил-лиевых силикатов (Рис. 54). Это преобразование на локальном уровне может быть выражено схемой: $MgO_i^{ФСКВ} + AlO_4^{ФСКВ} \rightarrow MgO_i^{ФСП} + AlO_4^{ФСП} \rightarrow MgO_6^{БИ} + AlO_4^{БИ}$. Расчет кристаллохимических формул ФСКВ и ФСП (на 2 и 10 кислорода) с получением формул $(Mg_{0.19}Be_{0.12}Al_{0.24}Si_{0.67})_{\Sigma=1.22}O_2$ и $(Mg_{1.09}Be_{0.61}Al_{1.39}Si_{3.10})_{\Sigma=6.19}O_{10}$ позволил также выявить избыток количеств катионов (на 22 и 3 отн. %, соответственно) и отнести эти метастабильные фазы к «начинённым производным силикатным структурам».

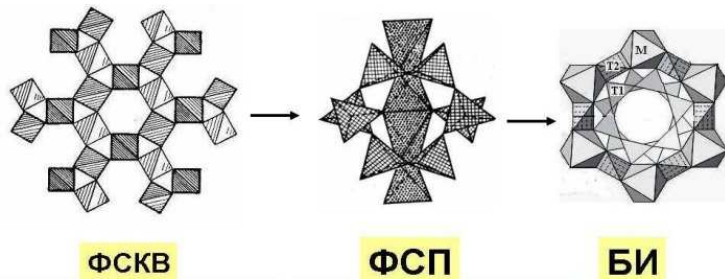


Рис. 54. Схема реконструктивного полиморфного преобразования структур в процессе твердофазного синтеза композиции $Mg_{1.78}Be_{1.09}Al_{2.28}Si_{5.85}O_{18}$ при золь-гель методе подготовки прекурсора.

При дальнейшем изменении исходной композиции вдоль выбранного направления – от Мр2 ~ $(Mg_{1.824}Al_{0.167})Be(Al_{2.167}Si_{5.833})O_{18}$ до Мр5 ~ $(Mg_{1.50}Al_{0.45})Be(Al_{2.55}Si_{5.50})O_{18}$, (Рис. 51а) – в ассоциациях расплава продолжают доминировать образования типа β-кварца (ФСКВ) с различными долями ФСП. В области близкой к Мр6 ~ $(Mg_{1.416}Al_{0.584})Be(Al_{2.582}Si_{5.417})O_{18}$, в ассоциациях (ФСКВ+ФСП) расплава зафиксировано *значительное количество* хризоберилла (реликта твердофазного продукта). В фазовом портрете расплава композиции Мр7 ~ $(Mg_{1.33}Al_{0.67})Be(Al_{2.67}Si_{5.33})O_{18}$ (наиболее обедненной кремнием и магнием за счет обогащения алюминием) кроме доминирующей ФСП и 15% ФСКВ, проявились образования типа муллита, формирующие ограненные кристаллы (Рис. 55а). Расплавы более высокотемпературных композиций, соседствующих с Мр7 по линии «берилл-кордиерит», резко отличны по своим фазовым портретам. Так, в расплаве состава БК4 ассоциации ФСКВ инкрустированы реликтовым

хризобериллом (Рис. 55б), а в расплаве Гр24 на фоне ФСКВ (40 %) выделяется кристобалит (40 %) и примеси (ФСП и шпинель).

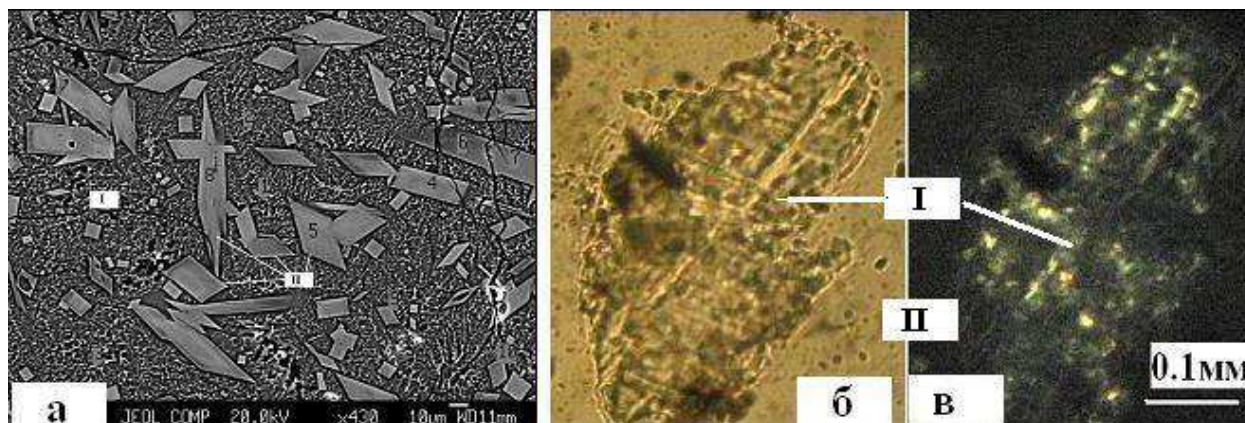


Рис. 55. Выделение: а - кристаллов муллита (II) в матрице ФСП (I) - композиция Мр7; реликтовый хризоберилл (I) в расплаве (II) - композиция БК4: б – в проходящем свете, в – в скрещенных николях. Арабскими цифрами отмечены объекты, проанализированные РСМА количественно.

Мозаичный характер распределения участков с разными фазовыми портретами в расплавах исследованных композиций указывает на высокую неоднородность исследованной надликвидусной части диаграммы состояния системы «бериллиевый индиалит – кордиерит – берилл». Это следует использовать при выращивании кристаллов БИ из расплава и оценке генезиса их примесного состава.

Блок 3. Кремний для солнечной энергетики (отв. исполнитель д.ф-м.н. А.И.Непомнящих).

Исследование условий получения мультикремния для солнечных элементов. Определение эффективных коэффициентов распределения примесей в кремнии в области низких концентрации. Создать модель руднотермического восстановления двуокиси кремния углеродсодержащими соединениями.

- Микронзондовым анализом выявлены многокомпонентные (состоящие из трех и более элементов) микровключения размером до 100 микрон (в слитках мультикремния, выращенных при высоких скоростях (1,5 см/ч) кристаллизации и малокомпонентные микровключения размером до одного микрона в слитках мультикремния, полученных при скоростях кристаллизации от 0,5 до 1 см/ч (Рис. 56). Установлено, что микровключения являются следствием концентрационного переохлаждения, возникающего в расплаве вблизи фронта кристаллизации.

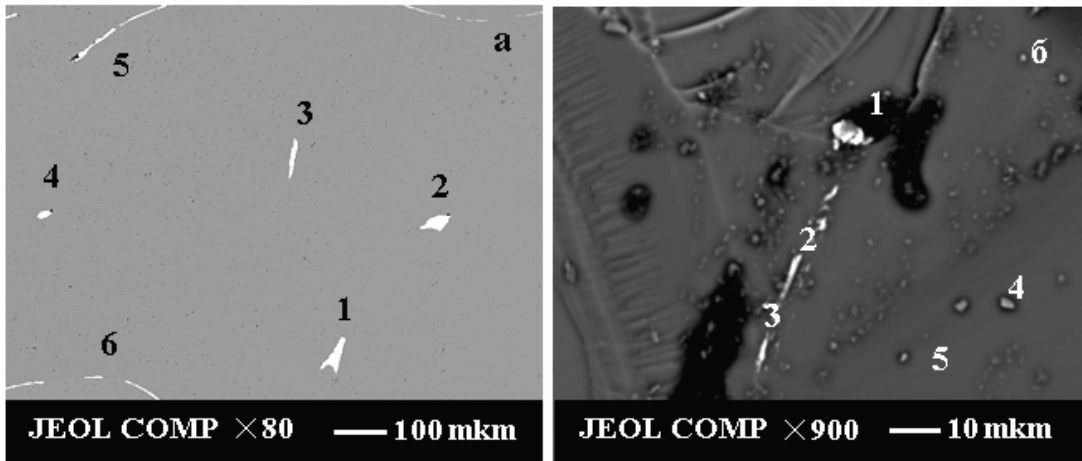


Рис. 56. Изображения многокомпонентных (а) и малокомпонентных (в) микровключений в кристаллах мультикремния.

Найдены условия получения мультикремния 6N и 7N и получены экспериментальные образцы SoG мультикремния (Табл. 4, 5).

Таблица 4.

Содержание примесей в экспериментальных образцах мультикремния, ppmw.

F
0
.

Fe
1.
3

Таблица 5.

Электрофизические характеристики образцов

Образец	p/n	ρ , Ом*см	τ , мкс	μ , см ² /В*с	n, см ⁻³
КРС 63Н	p	0.22	2.1	175	$1.6 \cdot 10^{17}$
КРС 64Н	p	0.66	4	254	$3.7 \cdot 10^{16}$