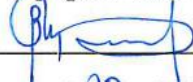


Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Радиофизический факультет
Кафедра полупроводниковой электроники

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП

д-р физ.-мат. наук, профессор



В.П. Гермогенов

« 20 » июня 2018 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ CdSiP₂

по основной образовательной программе подготовки бакалавров

Направление подготовки 03.03.03 – Радиофизика

Курасова Анна Сергеевна

Руководитель ВКР

кандидат физ.-мат. наук



С.Ю. Саркисов

« 20 » июня 2018 г.

Автор работы

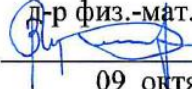
студент группы № 743



А.С. Курасова

Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Радиофизический факультет
Кафедра полупроводниковой электроники (КПЭ)

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель ООП


д-р физ.-мат. наук, профессор
В.П. Гермогенов
09 октября 2017 г.

ЗАДАНИЕ

по подготовке ВКР бакалавра
студенту Курасовой Анне Сергеевне группы № 743

1. Тема ВКР: Синтез, кристаллизация и исследование свойств CdSiP_2

2. Срок сдачи студентом выполненной ВКР:

- а) на кафедре 12.06.2018,
б) в ГЭК 18.06.2018

3. Краткое содержание работы:

Работа направлена на разработку лабораторной технологии получения кристаллов CdSiP_2 , пригодных для применения в нелинейной оптике. Для достижения целей работы необходимо подготовить и провести серию экспериментов по синтезу и кристаллизации CdSiP_2 . Исследование свойств получаемых кристаллов и продуктов синтеза будет проводиться с использованием методов оптической спектроскопии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализа.

4. Календарный график выполнения ВКР:

- а) Изучение литературы и оформление литературного обзора до 20.12.2017
б) Освоение экспериментальных методик до 01.03.2017
в) Проведение серии экспериментов по кристаллизации CdSiP_2 до 15.04.2018
г) Измерение оптических и структурных свойств CdSiP_2 до 15.05.2018
д) Оформление отчета по ВКР до 01.06.2018

5. Дата выдачи задания « 12 » октября 2017 г.

Руководитель ВКР –
кандидат физ.-мат. наук,
ст.н.с. ЛФЭ РФФ ТГУ



С.Ю. Саркисов

Задание приняла к исполнению



А.С. Курасова

РЕФЕРАТ

Отчёт по научно-исследовательской работе содержит 45 стр., 3 гл., 42 рис., приложений нет.

СИНТЕЗ, CdSiP_2 , НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ,
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ, СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПРОПУСКАНИЯ,
РОСТ КРИСТАЛЛОВ

В работе представлен обзор существующих за рубежом технологий синтеза и кристаллизации CdSiP_2 . Выявлены основные известные из литературных данных проблемы, возникающие при высокотемпературном синтезе и росте данного соединения. Проведена серия экспериментов по синтезу и кристаллизации CdSiP_2 . Найдены температурно-временные режимы процессов синтеза и кристаллизации. Для анализа фазового и химического состава полученного материала применены методы рентгеноструктурного анализа, рамановской спектроскопии, СЭМ-ЭДС анализа и оптической спектроскопии.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
1 Методы получения монокристаллов (литературный обзор)	7
1.1 Физико-химические основы выращивания монокристаллов	7
1.2 Основные методы выращивания кристаллов	9
1.2.1 Метод Чохральского	9
1.2.2 Метод зонной плавки	10
1.3 Свойства монокристаллов CdSiP ₂	11
1.4 Проблемы, возникающие при синтезе и росте монокристаллов CdSiP ₂	12
1.5 Методы синтеза и кристаллизации CdSiP ₂	12
1.5.1 Рост монокристаллов CdSiP ₂ в кварцевой ампуле с двойными стенками	12
1.5.2 Рост монокристаллов CdSiP ₂ вертикальным методом Бриджмена	14
1.5.3 Рост монокристаллов CdSiP ₂ в полупрозрачной горизонтальной печи	17
1.5.4 Рост монокристаллов CdSiP ₂ из расплава олова	19
1.5.5 Рост монокристаллов CdSiP ₂ методом химического транспорта	20
1.5.6 Рост монокристаллов CdSiP ₂ методом продольного градиента	21
1.5.7 Рост монокристаллов CdSiP ₂ с использованием вертикального метода	21
Бриджмена	
1.6 Заключение по литературному обзору и постановка задачи	23
2 Экспериментальные методики синтеза, кристаллизации и исследования свойств соединения CdSiP ₂	25
2.1 Синтез поликристаллического CdSiP ₂	25
2.1.1 Подготовка загрузки	25
2.1.2 Устройство печи	25
2.2 Метод Бриджмена-Стокбаргера	27
2.3 Метод направленной кристаллизации	27
2.4 Методы измерения свойств полученных поликристаллов и монокристаллов CdSiP ₂	29
2.4.1 Рамановская спектроскопия	29
2.4.2 Рентгеноструктурный анализ (рентгеновская дифрактометрия)	29
2.4.3 Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии	30
2.4.4 Измерение спектров оптического пропускания	30
3 Результаты экспериментов по синтезу и кристаллизации CdSiP ₂	31
3.1 Синтез соединения CdSiP ₂	31

3.1.1	Технология синтеза CdSiP ₂	31
3.1.2	Фазовый состав синтезированного материала	32
3.1.3	Спектры оптического пропускания	35
3.2	Кристаллизация соединения CdSiP ₂	36
3.2.1	Метод направленной кристаллизации	36
3.2.2	Кристаллизация методом Бриджмена	37
3.2.2.1	Устройство печи	37
3.2.2.2	Эксперимент по перекристаллизации CdSiP ₂	38
3.2.3	Спектры оптического пропускания полученных монокристаллов CdSiP ₂	39
3.2.4	Идентификация химических компонентов с помощью рамановской спектроскопии	40
3.2.5	Фазовый состав монокристалла CdSiP ₂	41
3.2.6	Исследование состава с помощью СЭМ-ЭДС	41
	Заключение	43
	Список литературы	44

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы полупроводникового соединения CdSiP_2 обладают перспективными нелинейно-оптическими свойствами для создания преобразователей частоты лазерного излучения в пределах ИК-диапазона: широким диапазоном прозрачности 0,55 – 10,0 мкм, нелинейной восприимчивостью $d_{36} = 85$ пм/В, лучевой стойкостью >45 МВт/см². Благодаря таким свойствам объёмные кристаллы CdSiP_2 пользуются спросом; имеется ряд научно-исследовательских и прикладных применений. В последнее время за границей вводится активная работа по совершенствованию ростовой технологии получения кристаллов CdSiP_2 , при этом качество кристаллов, выращиваемых различными научными группами, существенно разнится. Наилучшие результаты достигнуты группой материаловедов из США. Вместе с тем, в настоящее время в России кристаллы CdSiP_2 , пригодные для использования в нелинейно-оптических экспериментах и устройствах, не выращиваются. Создание технологии роста монокристаллов CdSiP_2 позволило бы развивать ряд их перспективных применений в области нелинейной оптики и лазерной физики.

Целью настоящей работы является разработка лабораторной технологии получения кристаллов CdSiP_2 . Для достижения указанной цели необходимо выполнить ряд задач, которые включают в себя: изучение литературных данных и анализ особенностей существующих технологий роста монокристаллического CdSiP_2 ; выбор температурно-временных режимов синтеза и кристаллизации; разработку методики подготовки реакционных ампул и загрузок исходных компонентов для синтеза и для кристаллизации поликристаллического CdSiP_2 ; изучение состава и свойств продуктов синтеза и кристаллизации.

1. Методы получения монокристаллов (литературный обзор)

1.1 Физико-химические основы выращивания монокристаллов

Монокристаллами называют кристаллические вещества, имеющие во всем своем объеме непрерывную, одинаково ориентированную кристаллическую решетку. От монокристаллов отличают поликристаллы, состоящие из различно ориентированных кристаллических зерен.

Рассмотрим [1] основные стадии процесса роста монокристалла. При нагреве поликристалла он при определенной температуре, при которой энергия теплового движения станет большей энергии потенциального взаимодействия, расплавится с исчезновением упорядоченности в расположении атомов. Зародышами жидкой фазы служат вакансии, чужеродные атомы, микроскопические пустоты и другие дефекты кристаллической решетки. При плавлении кристалла вся подводимая энергия идет на разрушение его кристаллической решетки, поэтому оно протекает при неизменной температуре $T_{пл}$, называемой температурой (или точкой) плавления. Переход вещества из кристаллического состояния в жидкое является фазовым переходом первого рода и носит название плавления. Следующей стадией роста монокристалла является кристаллизация, которая начинается с образования кристаллических зародышей.

Кристаллизацией называют естественный или искусственный процесс образования твердой кристаллической фазы в парах, расплавах, жидких растворах или твердых телах; в ходе кристаллизации вещество переходит в состояние с более высокой степенью упорядоченности атомов. В нашей работе мы используем кристаллизацию из расплава, в этом случае кристаллизация является обратным процессом по отношению к плавлению. Зародыш кристалла растет вследствие диффузии атомов из окружающей среды. Зародышеобразование происходит сравнительно медленно, так как для того чтобы соединиться и образовать кристалл исходные компоненты должны столкнуться друг с другом только в подходящих для них ориентациях и местах, схематически процесс представлен на рисунке 1.1 [2].

Предполагается, что вначале зародыш представляет собой неупорядоченное скопление атомов, ионов или молекул. Постепенно внутри этого скопления частички упорядочиваются, располагаясь в узлах кристаллической решетки. Образованию зародышей способствуют примеси в растворе, например, пыль, мельчайшие неровности на стенках сосуда.

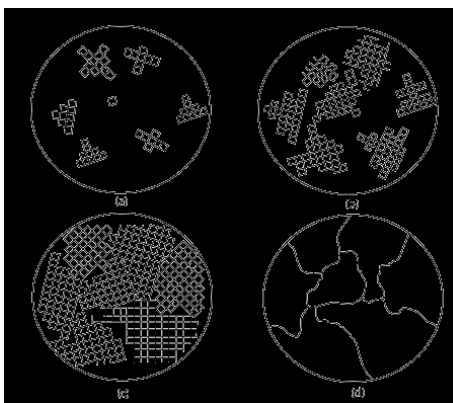


Рисунок 1.1 – Схематическое представление зародышеобразования [2]

Минимальный размер r_c зародыша, находящегося в равновесии со средой, способного к росту при данных температурных условиях называется критическим размером зародыша, а сам зародыш критическим или равновесным:

$$r_c = \frac{2 \times \sigma}{\Delta G_V} (1),$$

где σ - удельная поверхностная энергия зародыша на границе раздела жидкость-кристалл, ΔG_V - разность потенциалов Гиббса единицы объема жидкой и твердой фаз.

Таким образом, согласно термодинамической теории Гиббса зародыши новой фазы становятся устойчивыми только после достижения ими определенного критического размера, начиная с которого их рост понижает свободную энергию G системы. Пока такой зародыш не достиг критического размера, его рост сопровождается увеличением G , обусловленный тем, что затрачивается энергия на создание поверхности раздела между новой и старой фазами. Процесс роста зародыша возможен благодаря фазовым флуктуациям. В процессе роста кристалла атом «ищет» более удобное место для своего осаждения, то есть положение с наименьшей энергией. На рисунке 1.2 показано схематическое представление зарождения кристалла.

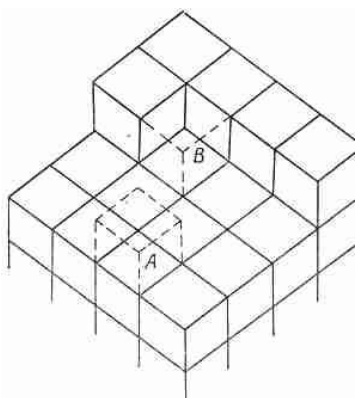


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение зарождения кристалла [2]

1.2 Основные методы выращивания кристаллов

В настоящее время для получения совершенных кристаллов большого диаметра чаще всего применяют следующие методы выращивания:

- из газовой (паровой) фазы при градиенте давления,
- из расплавов при температурном градиенте,
- из растворов при градиенте концентрации на границе раздела кристалл-раствор [3]

В нашей работе мы будем использовать метод роста кристаллов из расплава при температурном градиенте. Далее рассмотрены два широко используемых метода выращивания кристаллов из расплава при градиенте температуры. При этом метод Бриджмена-Стокбаргера будет рассмотрен подробнее отдельно, в разделе 2.2.

1.2.1 Метод Чохральского

В методе Чохральского исходный материал (шихту) загружают в тугоплавкий тигель и нагревают до расплавленного состояния. Затем затравочный кристалл в виде тонкого стержня диаметром в несколько миллиметров устанавливают в охлаждаемый кристаллодержатель и погружают в расплав. Столбик расплава, осуществляющий связь растущего кристалла с расплавом, поддерживается силой поверхностного натяжения и формирует мениск между поверхностью расплава и растущим кристаллом. Фронт кристаллизации (граница расплав-кристалл) оказывается расположенным над поверхностью расплава. От формы границы расплав-кристалл зависит качество кристалла. Схема выращивания кристалла показана на рисунке 1.3 [3].

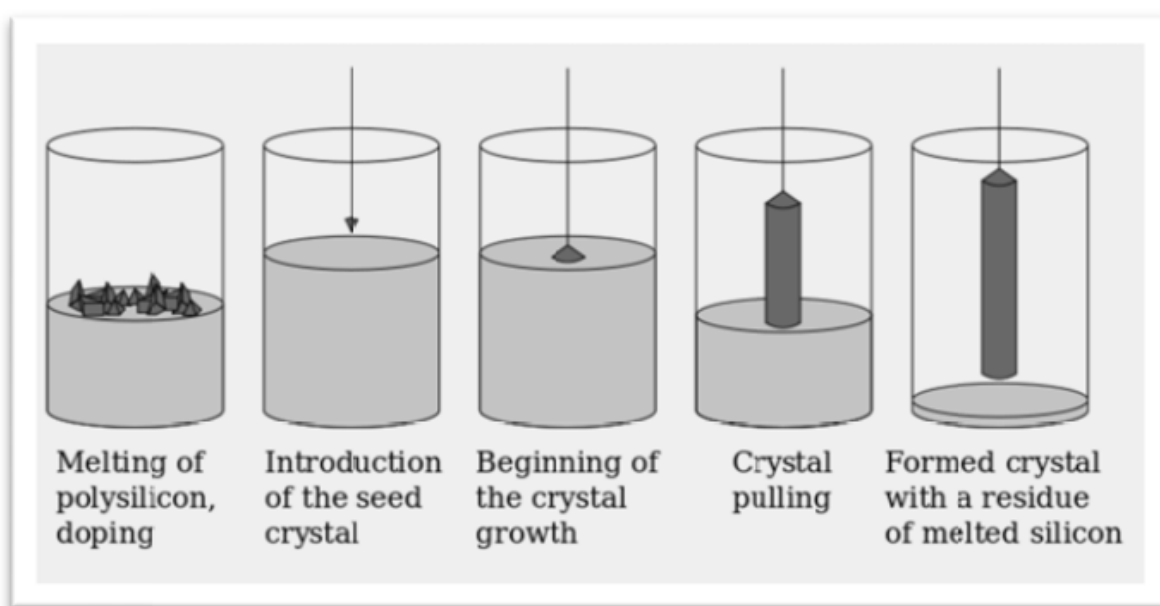


Рисунок 1.3 – Схема выращивания кристаллов методом Чохральского, последовательность этапов

[3]

В процессе вытягивания кристалл вращают с целью перемешивания расплава и выравнивания температуры на фронте кристаллизации [3]. Для снятия возникающих напряжений используют дополнительную печь, через которую проходит выращиваемый кристалл и при этом отжигается. Преимущество метода вытягивания из расплава заключается в том, что кристалл растет в свободном пространстве без контакта со стенками тигля, при этом можно менять диаметр растущего кристалла и визуально контролировать рост. Недостатком методом Чохральского является химическая неоднородность выращиваемых кристаллов, выражающаяся в монотонном изменении состава последовательных слоев кристалла вдоль направления роста.

1.2.2 Метод зонной плавки

Зонная плавка, состоит в перемещении узкой расплавленной зоны вдоль длинного твердого стержня из исходного материала. Различают бестигельные и контейнерные установки, а по расположению плавящегося материала – горизонтальные и вертикальные.

Бестигельная зонная плавка показана на рисунке 1.4 [3]. Она осуществляется в вертикальной трубе 1, в которой устанавливается подлежащий перекристаллизации стержень 2. Нагреватель 3 располагается вокруг стержня снаружи и внутри трубы. Для выполнения контейнерной зонной плавки на твердой загрузке, помещенной в контейнер, создается небольшой расплавленный участок, называемый зоной, который перемещается вдоль загрузки.

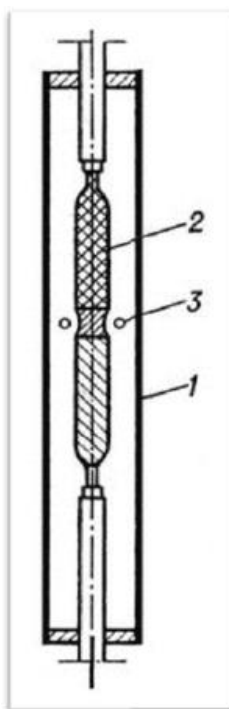


Рисунок 1.4 – Схема бестигельной зонной плавки [3]

При этом на одной поверхности раздела твердой и жидкой фаз происходит кристаллизация материала, а на другой (фронт плавления) – подпитка зоны исходным материалом [3].

1.3 Свойства монокристаллов CdSiP₂

CdSiP₂ является одним из самых перспективных нелинейно-оптических материалов для инфракрасного диапазона. Данный полупроводниковый кристалл является оптически одноосным отрицательным кристаллом и относится к классу халькопиритов. CdSiP₂ имеет уникальные свойства, такие как очень высокий нелинейно-оптический коэффициент ($d_{36}=84.5$ пм/В), хорошие термомеханические свойства (теплопроводность 13,6 Дж/м·К), микротвёрдость (9,3 Гпа), широкий диапазон прозрачности (0,5-9 мкм), двулучепреломление ($n_e-n_o=-0.5$), позволяющее достигать фазового согласования частот, большая ширина запрещенной зоны (2,45 эВ), которая исключает двухфотонное поглощение при накачке на длине волны 1,064 мкм [4-6].

CdSiP₂ принадлежит пространственной группе 142d с постоянными решетки $a = 5.68$ Å и $c = 10.431$ Å. Он имеет наименьшее значение $c/a=1.836$ среди халькопиритов, что указывает на то, что CdSiP₂ имеет наибольшее тетрагональное искажение, определяемое параметром смещения аниона $u = 0,2929$. Кристаллическая структура элементарной ячейки для CdSiP₂ и искаженного тетраэдра проиллюстрирована на рисунке 1.5 [6]. В тетраэдре два катиона Cd и два катиона Si, связанные с анионом P. Длина связи Cd-P составляет 2,561 Å, длина Si-P составляет 2,246 Å, угол Cd-P-Cd составляет 97,65°, а угол Si-P-Si составляет 118,25° [6].

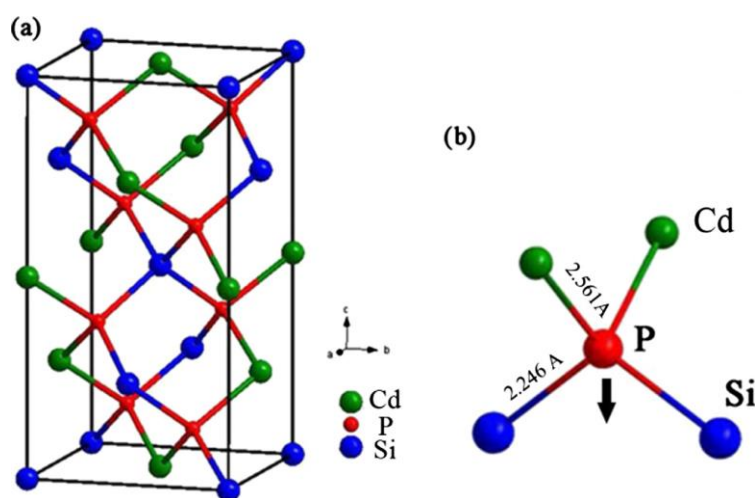


Рисунок 1.5 - Кристаллическая структура CdSiP₂ в элементарной ячейке (а) и слегка искаженный тетраэдр (б) [6]

1.4 Проблемы, возникающие при синтезе и росте монокристаллов CdSiP₂

Одной из главных проблем при синтезе CdSiP₂ является высокая температура плавления Si (1133 °C) и высокое равновесное давление паров фосфора при повышении температуры (22 атм при температуре 1133 °C). В течение процесса роста монокристаллов CdSiP₂ кварцевая ампула постоянно подвергается высокому внутреннему давлению (выше 22 атм). При этом при температуре, близкой к температуре размягчения кварцевого стекла (1400 °C), ампула склонна к взрыву и к серьезным деформациям [4-6]. Также CdSiP₂ часто прилипает и к графитовой лодочке, покрытой пиролитическим нитридом бора, вызывая отслоение пиролитического нитрида бора при удалении CdSiP₂. Прилипание и отслоение обычно выражены сильнее при синтезе, чем при росте кристалла, но это часто происходит во время обоих процессов [4-6]. Из-за отрицательного коэффициента теплового расширения, кристаллы CdSiP₂, выращенные из расплава, часто имеют дефекты в виде микротрещин [6].

1.5 Методы синтеза и кристаллизации CdSiP₂

1.5.1 Рост монокристаллов CdSiP₂ в кварцевой ампуле с двойными стенками

В работе [7] описан модифицированный метод Бриджмена для роста CdSiP₂, с использованием двух кварцевых ампул в трехзонной вертикальной трубчатой печи. Для проведения эксперимента авторы [7] брали кадмий, кремний и фосфор в соответствии со стехиометрией CdSiP₂, Cd и P загружали с небольшим избытком. Навески помещали в толстостенную кварцевую ампулу, которую вакуумировали до остаточного давления $1 \cdot 10^{-4}$ Па. Ампулу помещали внутрь двухзонной печи с областью низких температур в середине печи. В результате синтеза был получен высококачественный поликристаллический CdSiP₂. Рост монокристаллов CdSiP₂ производился в трехзонной трубчатой печи с помощью модифицированного вертикального метода Бриджмена. В печи была высокотемпературная зона, узкая зона кристаллизации и зона низких температур. В трубчатой печи использовалась спираль для нагрева каждой секции. Температура в зонах печи контролировалась при помощи терморегуляторов. Перегородка из Al₂O₃ с отверстием в центре использовалась чтобы создать соответствующий температурный градиент на границе роста. Перед ростом синтезированный поликристаллический слиток CdSiP₂ измельчался в порошок с размером зерен в несколько микрон, затем порошок помещался внутрь кварцевой ампулы, у которой внутренняя поверхность была покрыта углеродом (для того, чтобы уменьшить взаимодействие CdSiP₂ с ампулой). Ампула была вакуумирована до 10^{-4} Па и запаяна, затем ампула помещалась во вторую толстостенную кварцевую ампулу. Расчётная (для создания противодействия)

навеска поликристаллического CdSiP_2 помещалась внутрь второй ампулы, и затем эта ампула была вакуумирована до 10^{-3} Па и запаяна. Запаянная «двухстенная» ампула помещалась в печь. Температура в трех зонах медленно поднималась до 1150°C , 1150°C и 1080°C , соответственно, и затем выдерживалась 24 часа. Температурный градиент в области роста составлял $10\text{-}15^\circ\text{C}/\text{cm}$ в присутствии ростовой ампулы. На рисунке 1.6 показано схематическое изображение трехзонной вертикальной печи с кварцевой ампулой и температурный профиль в печи. Ампула механически опускалась в зону с более низкой температурой со скоростью $4\text{-}8$ мм/сутки. После завершения процесса затвердевания, ампула охлаждалась до комнатной температуры со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{ч}$.

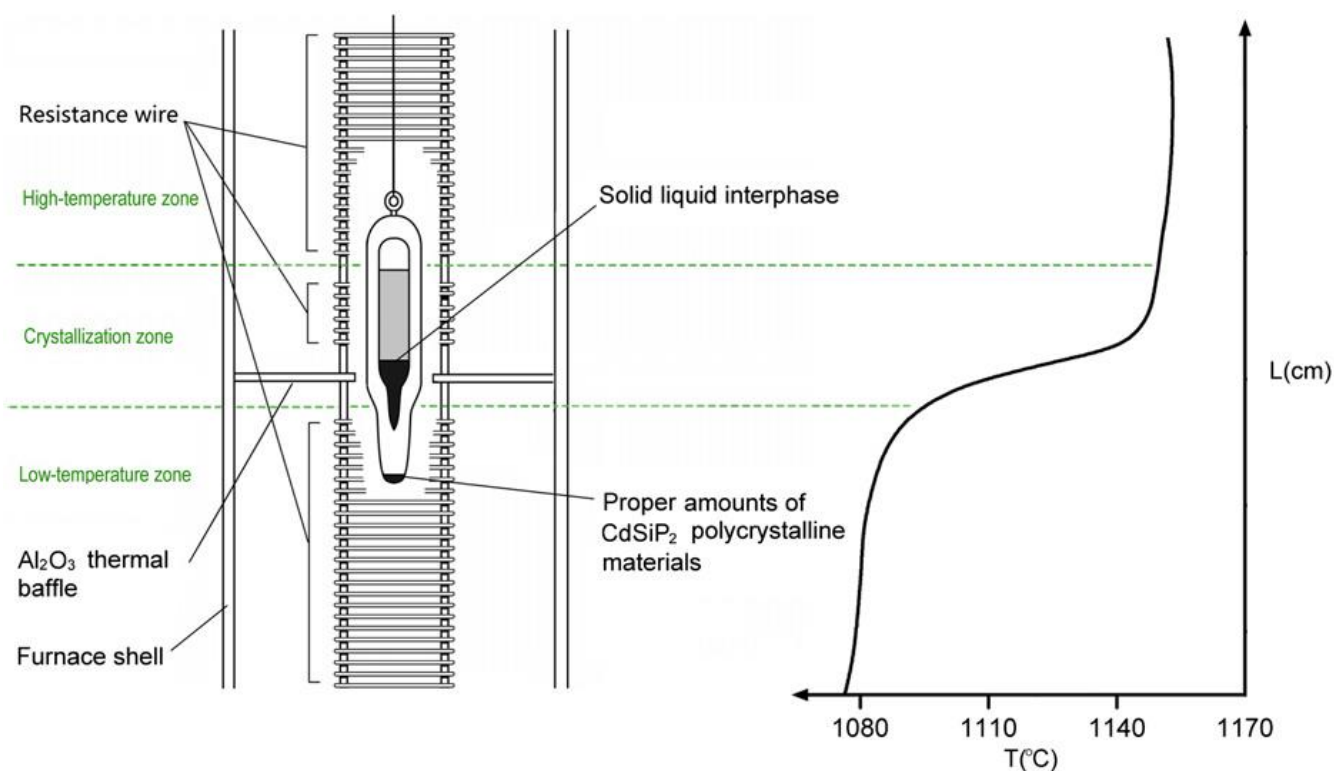


Рисунок 1.6 - Схема трехзонной печи. Показана кварцевая ампула с двойными стенками и температурный профиль в печи [7]

В результате был получен кристалл CdSiP_2 диаметром 15 мм и длиной 35 мм, который не содержал трещин и имел хорошую морфологию поверхности. Из выращенного кристалла были получены пластины с полированной поверхностью размером $5\cdot5\cdot2$ мм³. Пластины имели розово-красный цвет и были прозрачными для видимого света. Полученные в [7] образцы показаны на рисунке 1.7 и 1.8



Рисунок 1.7 - Фотография выращенного кристалла CdSiP₂ [7]

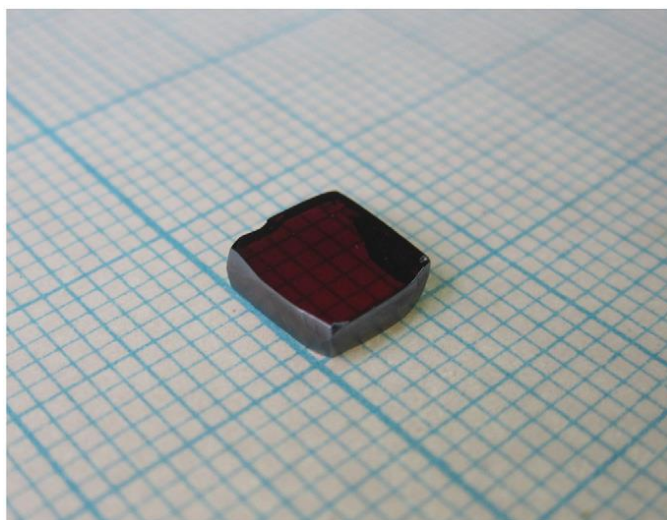


Рисунок 1.8 - Фотография отполированной пластины выращенного кристалла CdSiP₂ [7]

1.5.2 Рост монокристаллов CdSiP₂ вертикальным методом Бриджмена

В работе [8] использован синтез поликристаллического CdSiP₂ в однозонной печи и рост монокристалла CdSiP₂ вертикальным методом Бриджмена. Для приготовления загрузки брались высокочистые P, Cd и порошок Si в стехиометрическом соотношении. Навески помещались последовательно в лодочку, покрытую пиролитическим нитридом бора, затем в толстостенную кварцевую ампулу, которую вакуумировали до $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Для того, чтобы компенсировать нарушения стехиометрии из-за испарения фосфора, в ампулу добавлялся избыток фосфора около 0,1%. Во избежание взрыва кварцевой ампулы, вызванного избыточным давлением паров P, и образования соединения CdSiP₂, была создана пошаговая программа нагрева: выдержка при температуре 500 °С в течение 30

часов, затем при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 ч. После того, как температура достигала $1160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ампула выдерживалась в печи в течение 30 часов, при этом температура трижды опускалась до $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ и поднималась до $1160\text{ }^{\circ}\text{C}$, чтобы обеспечить однородный состав жидкой фазы CdSiP_2 . После синтеза, описанного выше, температура в печи снижалась со скоростью $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ до комнатной температуры для получения поликристаллического слитка. Синтезированные поликристаллы CdSiP_2 помещались в лодочку, покрытую пиролитическим нитридом бора, с закруглённым дном. Затем лодочка помещалась в толстостенную кварцевую ампулу, которая вакуумировалась до $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Далее ампула с поликристаллическим CdSiP_2 помещалась в вертикальную печь. Использованный для роста кристалла CdSiP_2 температурный профиль в печи показан на рисунке 1.9.

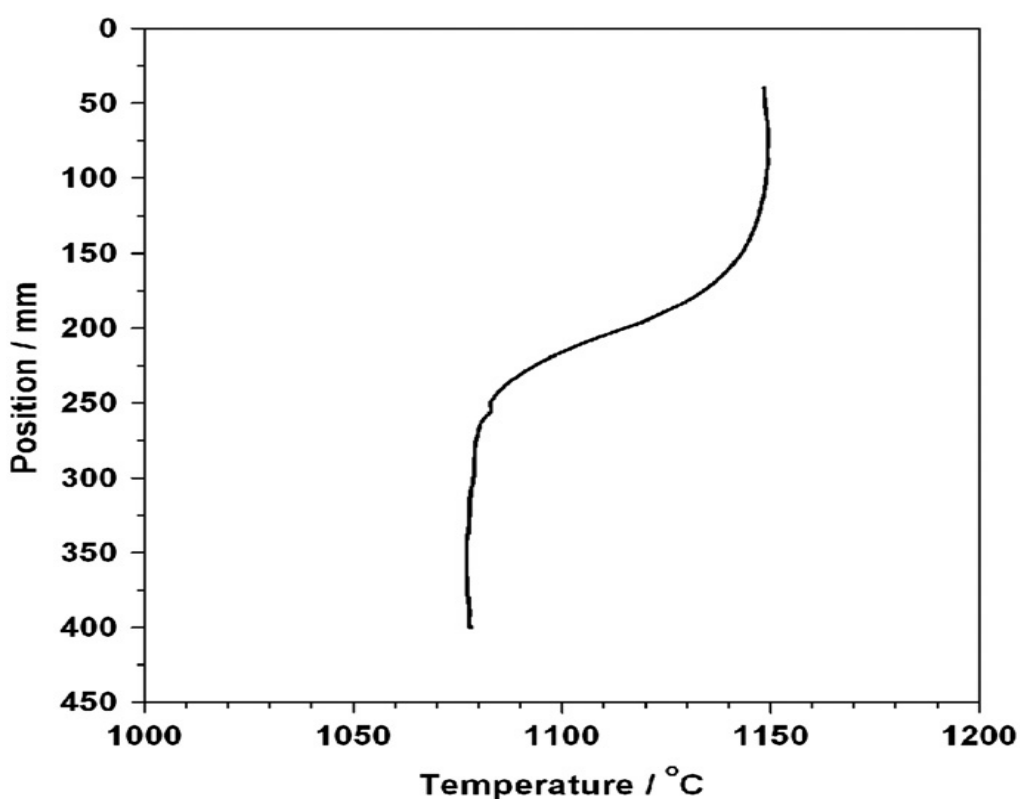


Рисунок 1.9 - Температурный профиль в печи для роста CdSiP_2 [8]

Термопара помещалась под ампулу для измерения истинного температурного профиля. Температура в горячей зоне была около $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, в холодной зоне - около $1080\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температурный градиент в точке плавления ($1133\text{ }^{\circ}\text{C}$) составлял около $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$. Ампула перемещалась со скоростью $0.1\text{--}2\text{ мм}/\text{ч}$ из горячей зоны в холодную. Температура в области кристаллизации и скорость протяжки ампулы подбирались таким образом, чтобы создать достаточное переохлаждение для роста монокристалла в конце лодочки.

После того, как расплав полностью затвердевал, печь охлаждали до комнатной температуры со скоростью 5–20 °С/ч. В результате получали поликристаллические слитки CdSiP_2 весом около 42 г (рисунок 1.10).



Рисунок 1.10 - Поликристаллический CdSiP_2 , синтезированный в однозонной печи [8]

После завершения роста кристалл CdSiP_2 отделялся от лодочки при помощи ультразвуковой обработки в течение 30 мин. Полученный в [8] слиток CdSiP_2 8 мм в диаметре и 40 мм в длину показан на рисунке 1.11. Вырезанный из слитка кристалл CdSiP_2 размерами 5,1·4,1·4,3 мм³ показан на рисунке 1.12.



Рисунок 1.11 - Монокристалл CdSiP_2 выращенный вертикальным методом Бриджмена [8]

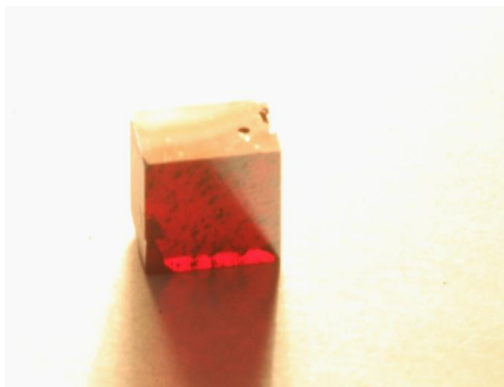


Рисунок 1.12 – Вырезанный монокристалл CdSiP_2 [8]

1.5.3 Рост монокристаллов CdSiP₂ в полупрозрачной горизонтальной печи

В [9] поликристаллический CdSiP₂ был синтезирован из исходных элементов: Cd, Si и красного P высокой чистоты (> 99.9999 %), взятых в стехиометрическом соотношении. Фосфор помещался в один конец толстостенной кварцевой ампулы, а Cd и Si помещались в графитовую лодочку, покрытую пиролитическим нитридом бора, расположенную в другом конце толстостенной кварцевой ампулы. Ампула была вакуумирована до $\sim 10^{-5}$ Тор и затем запаяна. Ампула помещалась в двухзонную печь. Горячая зона с Cd и Si нагревалась до температуры >1133 °C, а холодная зона с фосфором выдерживалась при температуре <600 °C.

С помощью данного метода авторы [9] успешно получили поликристаллический CdSiP₂, несмотря на очень высокое равновесное давление пара (~ 22 атм) в точке плавления CdSiP₂ (1133 °C). Фазовый состав синтезированного материала исследовался с помощью дифрактометра Miniflex. Для этого небольшое количество (~ 0.1 г) синтезированного материала измельчили для анализа. Полученная рентгенограмма порошковой дифракции показана на рисунке 1.13.

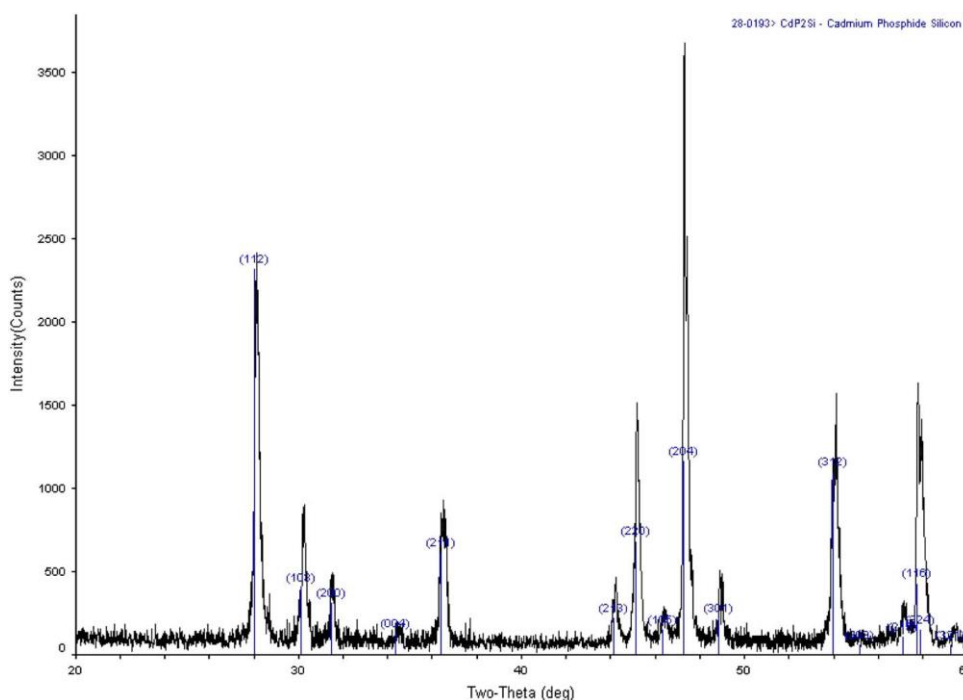


Рисунок 1.13 - Рентгенограмма порошка, синтезированного CdSiP₂ [9]

Для роста кристалла поликристаллический материал загружали в горизонтальную лодочку из графита, покрытую пиролитическим нитридом бора, которая была помещена в

другую толстостенную кварцевую ампулу. После запаивания кварцевая ампула помещалась в прозрачную ростовую печь, показанную на рисунке 1.14. В начале процесса роста в расплаве отсутствует зародыш. Формирование зародыша происходит во время роста кристалла при расплавлении всей загрузки. Затравки для роста монокристаллов были получены из материала, полученного без затравки. Рост CdSiP_2 проводили в горизонтальной печи с градиентом $1\text{--}5\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$. Рост кристалла происходил при понижении температуры в обеих зонах печи со скоростью $0.1\text{--}4.0\text{ мм/ч}$.

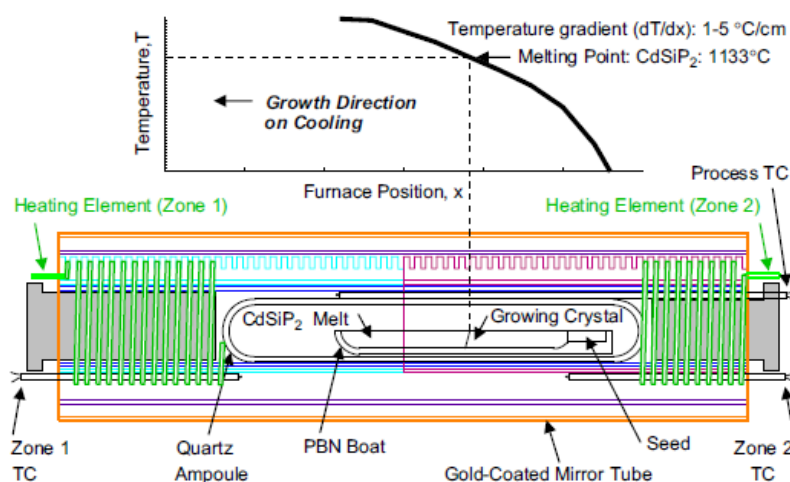


Рисунок 1.14 - Температурный градиент и схема прозрачной горизонтальной печи, использованной для роста CdSiP_2 [9]

После затвердевания расплава скорость охлаждения составляла $5\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$ до комнатной температуры. После затвердевания, монокристалл охлаждался до комнатной температуры.

Изображение выращенного кристалла CdSiP_2 показано на рисунке 1.15(a), на рисунке 1.15(b) - ориентированный и обработанный (отполированный) монокристалл (~ 7 мм толщиной). Специальные образцы были изготовлены из монокристаллического материала CdSiP_2 для измерения характеристик. На рисунке 1.16 показаны некоторые образцы, которые были изготовлены из монокристалла CdSiP_2 для измерения теплового расширения и коэффициентов преломления.

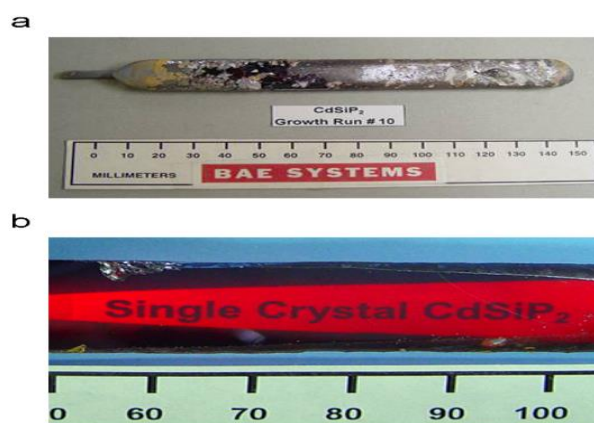


Рисунок 1.15 - Фотография выращенного слитка CdSiP₂(a); фотография вырезанного монокристалла CdSiP₂ (b) [9]



Рисунок 1.16 - Фотография ориентированных и обработанных монокристаллических образцов CdSiP₂, использованных для измерения свойств материала [9]

1.5.4 Рост монокристаллов CdSiP₂ из расплава олова

В работе [10] определено полное равновесное давление диссоциации для CdSiP₂, что позволило оценить стандартные значения энтальпии и свободную энергию диссоциации CdSiP₂. Монокристалл CdSiP₂ был выращен [10] из расплава олова путем смешивания исходного поликристаллического материала (приблизительно 8%) и 92% Sn чистотой 99,9999%. Загрузка помещалась в кварцевую ампулу, которая вакуумировалась и запаивалась. Затем ампула помещалась в закрытый графитовый цилиндр для предотвращения взрыва. Ампула нагревалась до 1200 °С, выдерживалась при этой температуре в течение 12 часов и далее медленно охлаждалась до комнатной температуры. Растворимость соединения в расплаве Sn при таких температурах не была

известна. Был получен кристалл темно-оранжевого цвета. Кристалл имел игольчатую морфологию. Размеры полученного монокристалла были малы для оптического применения. В [10] также было сделано несколько попыток выращивания CdSiP_2 из расплава с использованием закрытых графитовых цилиндров. В процессе роста происходила девитрификация кварца и взаимодействие расплава с диоксидом кремния.

1.5.5 Рост монокристаллов CdSiP_2 методом химического транспорта

Монокристалл CdSiP_2 был выращен в [10] методом химического транспорта в вакуумированной толстостенной кварцевой ампуле с использованием небольшого количества CdCl_2 как источника галогенов для переноса кремния, который являлся единственным компонентом с недостаточным давлением пара для переноса. Перенос происходил из зоны с более высокой в зону с более низкой температурой, что указывает на положительное изменение энтальпии процесса. Скорость нагрева до температуры роста кристаллов подбиралась, чтобы избежать взрывов ампулы. Наибольшие кристаллы были получены с использованием CdP_2 в качестве источника Cd и P и монокристаллического стержня кремния в качестве источника кремния. Схема загруженной ампулы внутри печи показана на рисунке 1.17. Бинарный фосфид расположен в «холодном» конце трубки, так, что в течение периода нагревания можно контролировать давление пара Cd и фосфора над кремниевым стержнем. Кроме того, использование CdP_2 позволяет достичь температур ($950\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$) за довольно короткий период времени (приблизительно 8 часов).

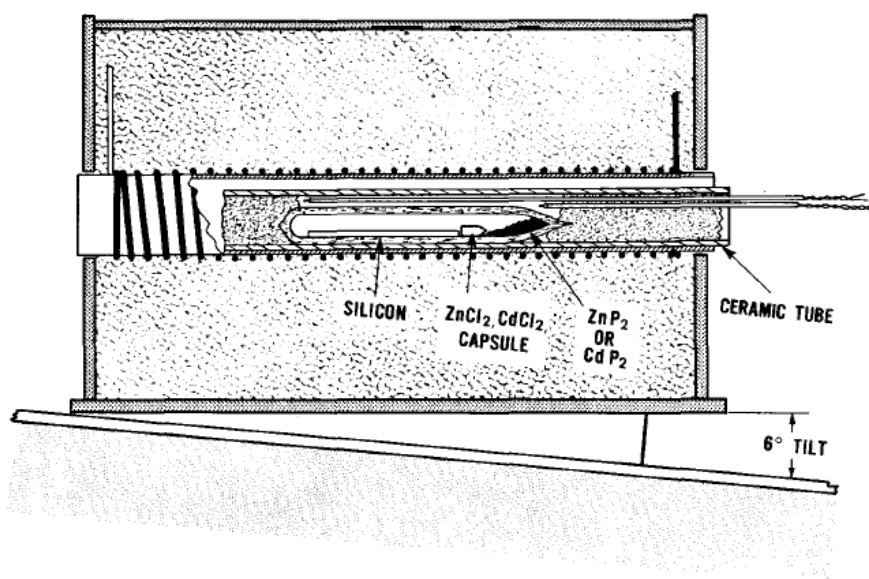


Рисунок 1.17 – Схема загруженной ампулы для роста кристаллов CdSiP_2 [10]

Важное значение имеет наклон печи 5-6° для стимулирования продольной конвекции. Температурный градиент около 2 °/см позволяет циркулировать Si с паром галогенида снизу-вверх в ампуле, и рост происходил по нормали к стержню из Si, хотя продольный градиент температуры составлял около 6 °/см. После 10-дневного роста кристаллы начинали появляться на холодном конце стержня из-за более крутого градиента, что приводило к уменьшению количества и размера кристаллов на кремниевом стержне. В итоге все соединение транспортировалось к холодному концу. Использование монокристаллического стержня из Si привело к меньшему числу центров зародышеобразования по сравнению с порошкообразным кремнием и ограничило скорость реакции с галогеном. Полученные кристаллы CdSiP₂, выращенные по этой методике имели размер 5·2·1 мм³.

1.5.6 Рост монокристаллов CdSiP₂ методом продольного градиента

В работе [10] также описан метод выращивания кристаллов CdSiP₂ путем переноса синтезированного порошка в продольном температурном градиенте с небольшим количеством CdCl₂ в качестве источника галогена. При такой методике достигались высокие скорости транспорта, но возникало неконтролируемое зарождение большого количества мелких кристаллов в холодном конце ампулы. Самые крупные полученные монокристаллы обладали размерами 1·1·0,5 мм³.

При использовании порошкообразных элементов в качестве исходных материалов было необходимо применять значительно более низкую скорость нагрева для того, чтобы обеспечить достаточное время для формирования фаз “элемент II-группы- элемент V группы” и тем самым уменьшить давление в ампуле и избежать взрывов. По мере нагревания, тройное соединение образовалось в местах расположения частиц кремния. В период нагревания, а также при конечной температуре, поддерживался градиент 6 °/см. Наибольшие полученные таким способом кристаллы CdSiP имели размер порядка 1·0,5·0,2 мм³.

1.5.7 Рост монокристаллов CdSiP₂ с использованием вертикального метода

Бриджмена

В [11] сообщается о росте монокристалла CdSiP₂ без трещин с использованием вертикального метода Бриджмена. Поликристаллы CdSiP₂ были синтезированы из исходных элементов Cd, Si, и P взятых в стехиометрическом соотношении. Синтезированный поликристаллический слиток измельчали в порошок, загружали в

лодочку, покрытую пиролитическим нитридом бора (PBN), а затем запаивали в толстостенной кварцевой ампуле, которую вакуумировали до $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Кварцевая ампула помещалась в трехзонную вертикальную печь. Температура в горячей зоне составляла около 1150-1160 °С, в холодной зоне - около 1080-1100 °С. Градиент температуры в точке плавления (1133 °С) составлял около 8-10 °С/см. При протяжке ампулы со скоростью 0,1-1 мм/ч из горячей зоны в холодную расплав частично затвердевал. После полного затвердевания кристалл охлаждали со скоростью 5-20 °С/ч до комнатной температуры. Благодаря использованию небольшого температурного градиента, менее 10 °С/см, и небольшой скорости охлаждения, менее 20 °С/час, было достигнуто уменьшение образования микротрещин. В результате, были успешно выращены [11] крупные монокристаллы CdSiP_2 без трещин с размерами $8 \cdot 40 \text{ мм}^3$. На рисунке 1.18 представлена фотография кристалла, выращенного вертикальным методом Бриджмена. Спектры инфракрасного пропускания для о- и е-поляризованного света были измерены с помощью спектрофотометра Hitachi U-3500 и спектрометра Perkin Elmer.

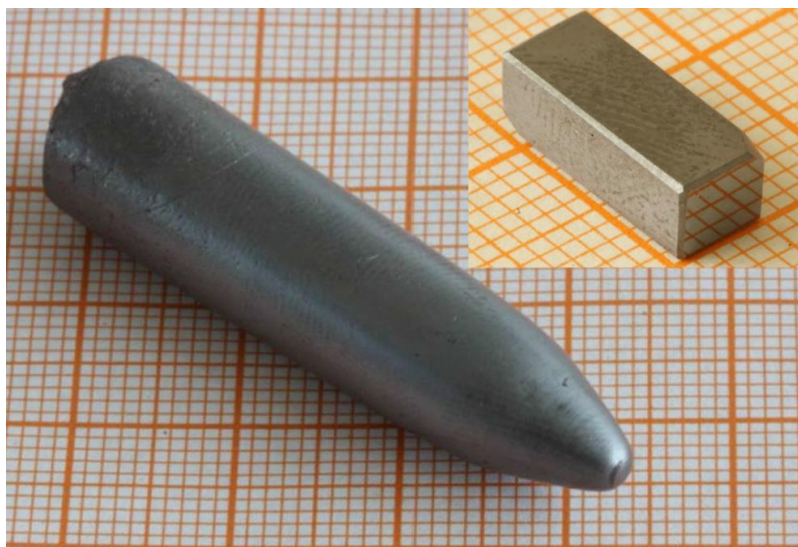


Рисунок 1.18 - Фотография монокристалла CdSiP_2 , выращенного вертикальным методом Бриджмена. Верхняя правая вставка - ориентированный и полированный монокристалл CdSiP_2 [11]

Для проведения измерений изготовили полированный монокристаллический образец CdSiP_2 толщиной 3 мм. Из рисунка 1.19 видно, что край поглощения кристалла CdSiP_2 находится около длины волны 578 нм, что указывает на то, что ширина запрещенной зоны CdSiP_2 составляет около 2,15 эВ. В диапазоне длин волн 1-6,5 мкм коэффициент пропускания кристалла составляет около 59%, что соответствует

теоретическому значению 60%. Кроме того, имеются два пика поглощения, связанные с дефектами, на длинах волн 1,32 мкм и 1,78 мкм.

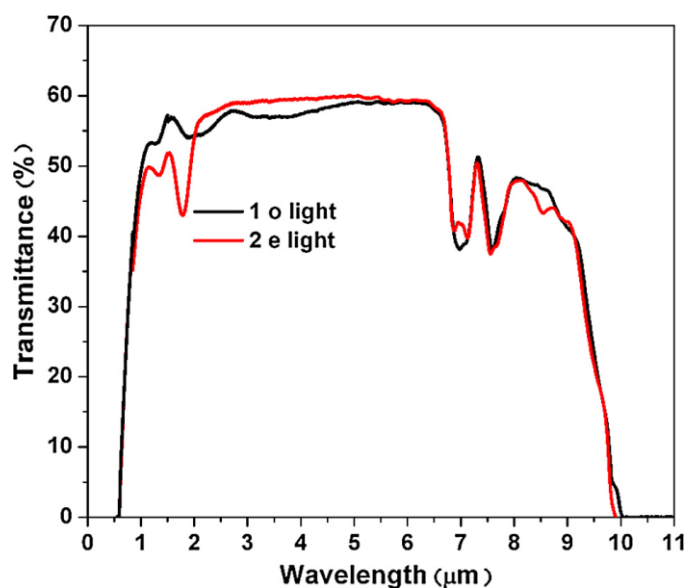


Рисунок 1.19 - Спектры пропускания CSP для о- и е- поляризованного света[11]

1.6 Заключение по литературному обзору и постановка задачи

В результате проведенного анализа литературных данных, были выявлены основные проблемы, возникающие при синтезе и росте CdSiP_2 из расплава. Выяснено, что одной из главных проблем при синтезе CdSiP_2 является высокая температура плавления Si (1133 °C) и высокое равновесное давление паров фосфора (22 атм при температуре 1133 °C). Это затрудняет использование кварцевых ампул из-за повышения вероятности взрыва ампулы. Часто возникает взаимодействие CdSiP_2 со стенками кварцевых ампул. Из-за отрицательного коэффициента теплового расширения, кристаллы CdSiP_2 , выращенные из расплава, часто имеют дефекты в виде микротрещин. Следует также отметить, что наилучшие кристаллы CdSiP_2 на данный момент получают в ростовых контейнерах из пиролитического нитрида бора и на затравку. Такая технология является более дорогой по сравнению с технологиями, основанными на методе Бриджмена. Установлено, что несмотря на существующий ряд технологических сложностей, имеются успешные работы по синтезу и кристаллизации CdSiP_2 в кварцевых ростовых контейнерах и при температурных режимах, реализуемых в печах резистивного нагрева. Также установлено, что существующие за рубежом технологии на данный момент позволяют получать кристаллы небольших размеров, качество которых сильно различается от

технологии к технологии. При этом технологии роста кристаллов CdSiP_2 существуют только за рубежом, а коммерчески доступные кристаллы отсутствуют.

В этой связи в настоящей работе была поставлена задача разработать лабораторную технологию получения кристаллов CdSiP_2 . Для разработки технологии получения монокристаллов CdSiP_2 требуется решить следующие задачи:

- 1) Выбрать размеры реакционной ампулы и способы подготовки исходных загрузок для синтеза CdSiP_2 ;
- 2) Провести серию экспериментов по синтезу и кристаллизации CdSiP_2 при различных температурно-временных режимах. Выбрать оптимальные температурно-временные режимы синтеза и кристаллизации CdSiP_2 ;
- 3) Провести измерения оптических свойств получаемых кристаллов;
- 4) Провести исследования химического и фазового состава, синтезированного и перекристаллизованного материала с помощью рентгеноструктурного анализа и СЭМ-ЭДС анализа.

2 Экспериментальные методики синтеза, кристаллизации и исследования свойств соединения CdSiP₂

2.1 Синтез поликристаллического CdSiP₂

2.1.1 Подготовка загрузки

Для проведения эксперимента по синтезу CdSiP₂ подготавливалась загрузка исходных компонентов. Навеска кадмия $m(\text{Cd})=25,91$ г обезжиривалась кипячением в толуоле. После обезжиривания проводили травление Cd в растворе азотной кислоты в деионизированной воде (HNO₃:H₂O) в соотношении 1:7 при комнатной температуре. Реакция травления проводилась в течение 40 секунд, при этом наблюдалась бурная реакция. Затем навеска тщательно промывалась водой (5 раз). После травления выкладывали Cd на фильтровальную бумагу, чтобы просушить. Ростовые ампулы (большого и малого диаметра) промывались в деионизированной воде и сушились в печи. Масса навески кадмия после травления составляла $m(\text{Cd})=13,62$ г. Далее проводился расчет всех навесок. Атомные массы исходных компонентов Cd= 112,40 а.е.м., P₂=61,95 а.е.м., Si=28,09 а.е.м. Таким образом, готовились навески $m(\text{P}_2) = 7,507\text{г}$ и $m(\text{Si}) = 3,404\text{г}$. Кремний также обезжиривался в толуоле. После обезжиривания для травления кремния готовился раствор HNO₃:HF:CH₃COOH, взятый в соотношении 6:1:1,2. Травление кремния проводили в течение нескольких минут. После химической очистки кремний просушивали на фильтровальной бумаге и измельчали до порошкообразного состояния с помощью пестика и ступки. Фосфор химически не обрабатывался, так как на он был марки ОСЧ. Фосфор также измельчался с помощью тисков. Далее исходные элементы загружались в ампулу (малого диаметра).

2.1.2 Устройство печи

Схема печи для синтеза показана на рисунке 2.1. Печь представляет собой металлическую конструкцию, состоящую из четырех зон нагрева. В каждой зоне имеется термопара для контроля температуры в печи; внутри имеется металлическая труба, в которую помещается кварцевая ампула. Труба нужна для предохранения печи от возможного взрыва ампулы. Вокруг трубы находится нагреватель, представляющий собой спираль из фехральной проволоки. Так как печь нагревается до высоких температур, между кожухом печи и нагревателем помещается теплоизоляция (каменная вата).

Градуировку печи проводили с помощью термопары и подключенного к ней вольтметра. При градуировке печи в нее помещалась кварцевая труба. После задания на терморегуляторах программы нагрева в каждой зоне печи в нее помещалась термопара. Конец термопары перемещался по печи с шагом 5 см и при каждом его положении

фиксируются показания вольтметра. После проведения градуировки строился график зависимости температуры в печи от расстояния вдоль печи. Полученный температурный профиль в печи при различных использованных режимах синтеза представлен на рисунке 2.2.

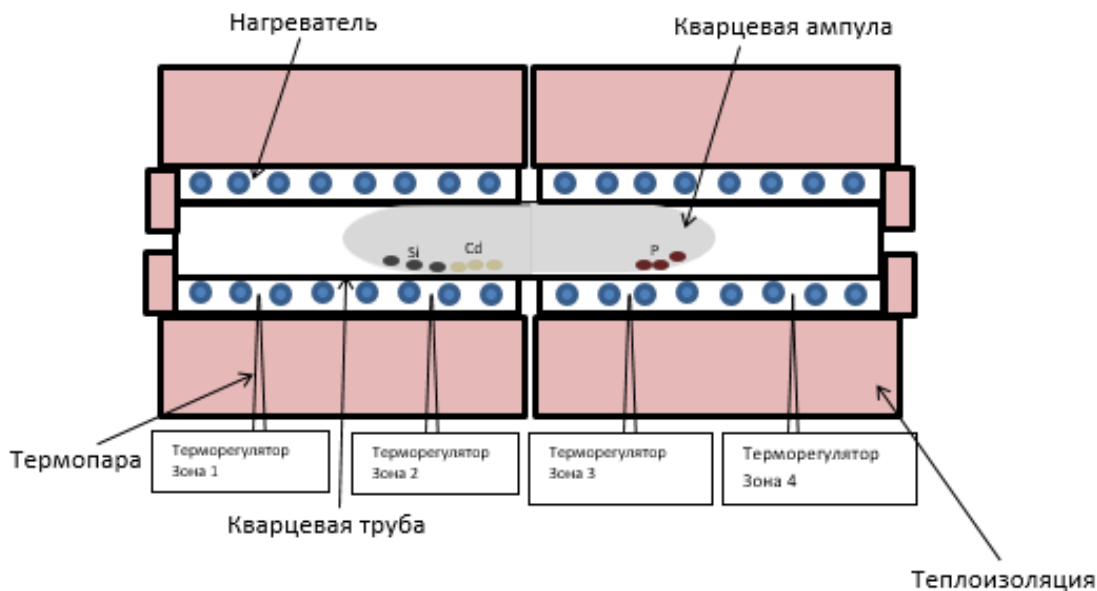


Рисунок 2.1 - Схема четырехзонной печи для синтеза

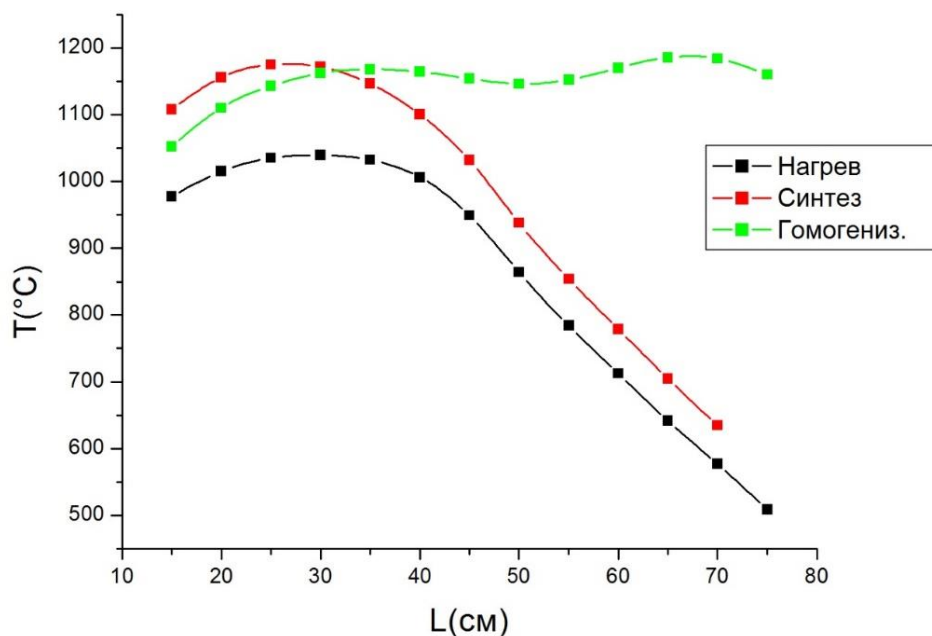


Рисунок 2.2 - Температурный профиль в печи при различных режимах синтеза

2.2 Метод Бриджмена-Стокбаргера

В нашей работе кристаллизация проводилась вертикальным методом Бриджмена. Метод Бриджмена-Стокбаргера [1] заключается в следующем. Тигель с коническим дном, содержащим исходное вещество, помещается в верхнюю высокотемпературную зону печи рисунок 2.3. После плавления вещества и некоторой выдержки включается механизм подачи тигля в низкотемпературную зону печи. Требуемые значения градиента и скорости перемещения тигля подбираются экспериментально. Обычно в верхней зоне поддерживается температура на 50-80°С выше, а в нижней на 50-80°С ниже точки плавления вещества. При медленном выдвигении тигля из зоны нагрева в его заостренном конце происходит зарождение кристаллов, из которых в дальнейшем, благодаря анизотропии скоростей роста граней монокристаллов и геометрическому отбору, остается лишь один. На этом монокристаллическом зародыше и формируется монокристалл.

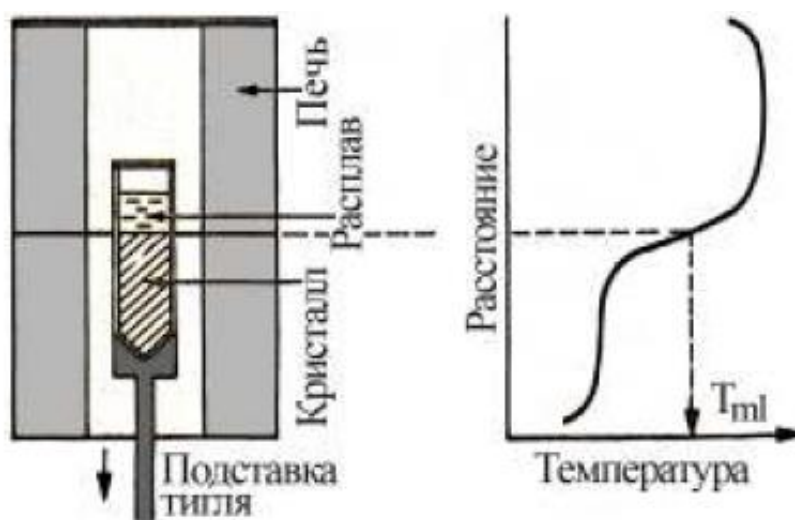


Рисунок 2.3 – Схема установки для выращивания монокристаллов по методу Бриджмена – Стокбаргера[1]

Метод позволяет получать кристаллы заданной формы, которая определяется конфигурацией и размерами лодочки или тигля.

2.3 Метод направленной кристаллизации

Метод направленной кристаллизации [2] получил широкое распространение при получении тугоплавких монокристаллических материалов. Достоинство этого способа - относительная техническая и технологическая простота. В методе горизонтальной направленной кристаллизации между затравочным кристаллом и шихтой создается

локальная расплавленная зона. Кристалл растет при медленном перемещении этой зоны вдоль контейнера с шихтой, имеющего форму лодочки. На рисунке 2.4 показана схема синтеза сапфира методом горизонтальной направленной кристаллизации; 1- движущийся контейнер с шихтой; 2 – вольфрамовый нагреватель; 3 – тепловой блок.

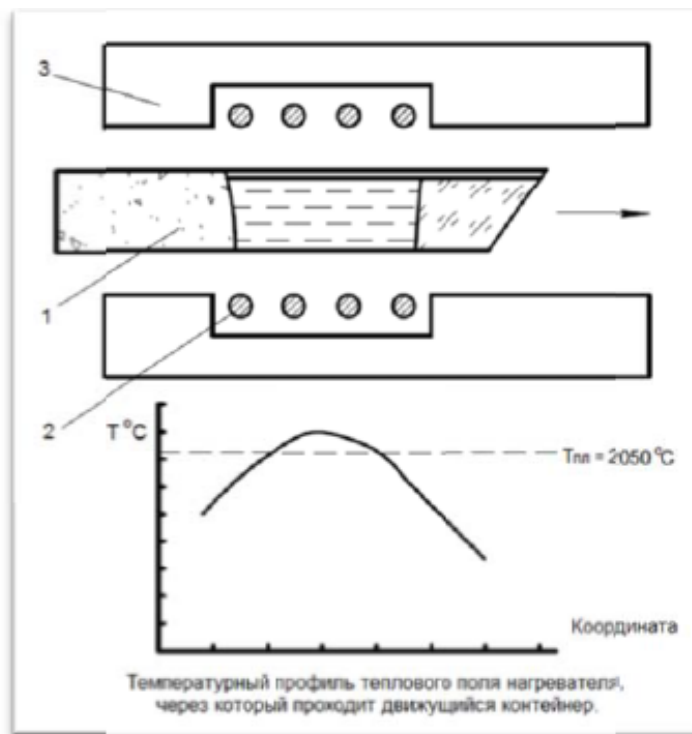


Рисунок 2.4– Схема синтеза сапфира методом горизонтальной направленной кристаллизации расплава [2]

Шихту загружают в молибденовый контейнер – лодочку, который перемещается через нагреватель в горизонтальном направлении. Для инициации кристаллизации в конце лодочки закрепляется затравочный кристалл заданной структуры и кристаллографической ориентации. При движении лодочки после расплавления порошка начинается медленное охлаждение зоны расплава от затравки по направлению к другому концу лодочки. В этом направлении температура медленно переходит через точку кристаллизации, и кристалл растет от затравки к противоположному концу лодочки. Чем медленнее рост кристалла, тем выше его качество. Если температура изменяется скачком, то рост кристалла ускоряется тоже скачком, и примеси из диффузионного слоя включаются в кристалл, образуя дефекты (полосы, трещины) [2].

В настоящей работе перекристаллизация $CdSiP_2$ осуществлялась методом направленного охлаждения. В данном методе температурный профиль в печи, показанной на рисунке 2.1, двигался вниз в сторону более низких температур с постоянной скоростью.

При этом протяжка ампулы не осуществлялась. Такие условия обеспечивали движение фронта кристаллизации по длине расплава.

2.4 Методы измерения свойств полученных поликристаллов и монокристаллов CdSiP₂

2.4.1 Рамановская спектроскопия

В рамановской спектроскопии [13] образец облучается монохроматическим светом. Большая часть рассеянного образцом излучения будет иметь ту же частоту, что и падающая – процесс известен как рэлеевское рассеяние. Тем не менее, некоторое количество излучения, рассеянного образцом, примерно один фотон из миллиона (0.0001 %) – будет иметь частоту, смещенную по отношению к частоте исходного излучения лазера. Рамановская спектроскопия - метод, основанный на рассеянии света, поэтому все, что требуется для сбора спектра – это направить падающий луч точно на образец, а затем собрать рассеянный свет.

В результате анализа можно идентифицировать химические компоненты (определять природу вещества) или изучать внутримолекулярные взаимодействия, наблюдая положение и интенсивность полос в рамановском спектре.

Измерения рамановских спектров проводились в ЦКП Томского госуниверситета на рамановском спектрометре Renishaw Invia Basis (Zeiss, Германия). Возбуждение спектров комбинационного рассеяния осуществлялось для всех образцов на длине волны 532 нм.

2.4.2 Рентгеноструктурный анализ (рентгеновская дифрактометрия)

Рентгеновская дифрактометрия основана на способности рентгеновских лучей отражаться от плоских сеток, образованных атомами в кристаллической решетке материала. Это приводит к возникновению дифракционных отражений (дифракционных максимумов), каждое из которых характеризуется определенным межплоскостным расстоянием и интенсивностью. Возникновение дифракции происходит согласно закону Брэгга-Вульфа: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$, где n – целое число, описывающее порядок дифракционного отражения, λ – длина волны, d – межплоскостное расстояние между отражающими плоскостями, θ – угол, который составляет падающий или дифрагированный луч с отражающей плоскостью.

Основными составляющими частями дифрактометра являются: источник рентгеновского излучения, гониометр, детектор, регистрирующий дифрагированное излучение. Рентгеновская дифрактометрия позволяет анализировать поликристаллические и монокристаллические объекты [14]. Для каждого из этих двух типов материалов имеется определенный набор параметров, определяемых с помощью рентгеноструктурного

анализа. В поликристаллических объектах рентгеновская дифрактометрия позволяет определить: химические соединения, присутствующие в образце, параметры решетки отдельных соединений.

Рентгенофазовый анализ поликристаллов CdSiP_2 проводили в ИФП СО РАН (г. Новосибирск) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ излучение, Ni фильтр, диапазон $5 - 70^\circ 2\theta$, шаг $0.03^\circ 2\theta$, накопление 1 с). Образцы для исследования готовились следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~ 100 мкм). Индексирование дифрактограмм проводили по данным картотеки PDF [Powder Diffraction File, release 2010, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA].

2.4.3 Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной системой (СЭМ-ЭДС) [13]- аналитический метод элементного анализа твёрдого вещества, базирующийся на анализе энергии эмиссии его рентгеновского спектра. Принцип работы СЭМ-ЭДС заключается в следующем: пучок электронов падает на поверхность образца и взаимодействует с материалом, в результате чего возникает, в том числе, характеристическое рентгеновское излучение, которое регистрируется полупроводниковым детектором ЭДС. Система обработки сигнала затем разделяет рентгеновские фотоны по энергиям и, таким образом получается полный спектр, по которому можно судить об элементном составе образца-мишени. Современный ЭДС состоит из детектора (кристалл кремния, охлаждаемый элементом Пельтье), системы усиления сигнала, системы регистрации и анализа спектра, а также управляющей системы на основе персонального компьютера.

2.4.4 Измерение спектров оптического пропускания

Измерение спектров пропускания проводилось с помощью спектрометра Ocean Optics USB 4000+ (рисунок 2.5) в спектральном диапазоне 350 - 1050 нм. В качестве источника использовалась лампа накаливания. Исследуемые образцы закреплялись на специальном стенде между источником света и спектрометром. Спектрометр подключался к компьютеру через USB порт. Данные со спектрометра обрабатывались компьютером и выносились на монитор.



Рисунок 2.5 – Спектрометр Ocean Optics USB 4000+ для измерения в спектральном диапазоне 350 - 1050 нм

3 Результаты экспериментов по синтезу и кристаллизации CdSiP₂

3.1 Синтез соединения CdSiP₂

3.1.1 Технология синтеза CdSiP₂

В результате проведенных 7 экспериментов по синтезу CdSiP₂ [15] и оптимизации его температурно-временных режимов была получена следующая методика. Во избежание разгерметизации кварцевой ампулы, вызванной избыточным давлением паров Р, и эффективного синтеза соединения CdSiP₂ использовался профиль температуры в печи (рисунок 3.1). Носик ампулы находился на 23-ем см печи, хвост ампулы - на 65,5-ом см. Для получения качественного поликристаллического материала была создана пошаговая программа нагрева. Во время процесса нагрева (нагрев, рисунок 3.1) носик ампулы находится в горячей зоне при максимальной температуре 1076 °С, конец ампулы находится в более холодной зоне, чтобы не вызывать резкого скачка давления фосфора при температуре 650 °С. Процесс нагрева шел в течение 3 часов. Затем шел процесс синтеза (синтез, рисунок 3.1), при котором происходило взаимодействие всех исходных компонентов. Максимальная температура при синтезе составляла 1187 °С, при этом хвост ампулы также находится при более низкой температуре в 700 °С. Процесс синтеза шел в течение 4 часов. Гомогенизация (гомогенизация, рисунок 3.1) - процесс в ходе которого уменьшается степень неоднородности расплава - температура в печи выравнивается и выдерживается в течении 6 часов. Далее проводилось постепенное охлаждение ампулы до комнатной температуры со скоростью 5 °С/ч. Описанный процесс позволял получить 25 граммов поликристаллического CdSiP₂, показанного на рисунке 3.2.

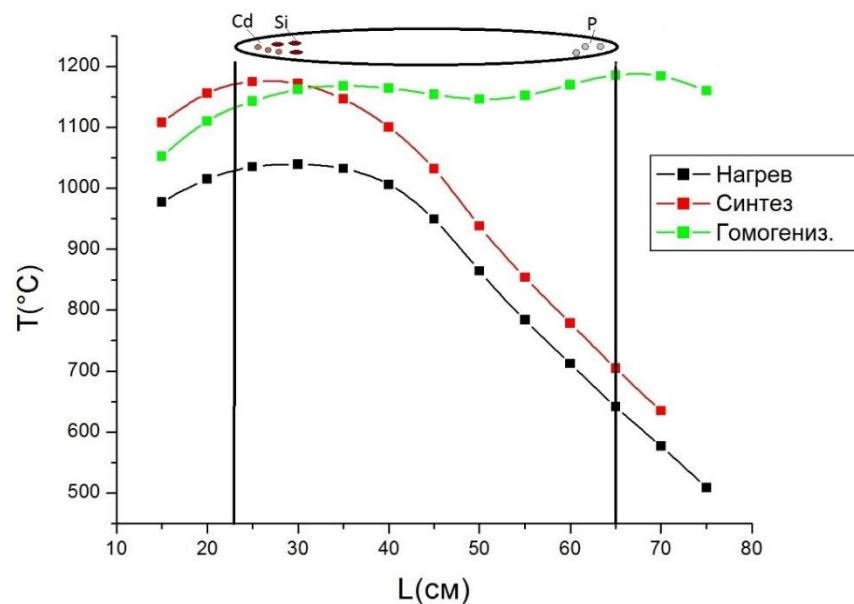


Рисунок 3.1 - Температурный профиль в печи при различных режимах, используемых в процессе синтеза[15]



Рисунок 3.2 – Синтезированный поликристаллический CdSiP_2 [15]

3.1.2 Фазовый состав синтезированного материала

Для подтверждения фазового состава синтезированного материала проводился рентгенофазовый анализ на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. В первых проведённых экспериментах по синтезу на стенках реакционной ампулы образовывался налет, сходный с показанным на рисунке 1. Дифрактограммы данных образцов, взятых со стенок ампулы, показывают отсутствие у них кристаллической структуры (рисунки 3.3 и 3.4).

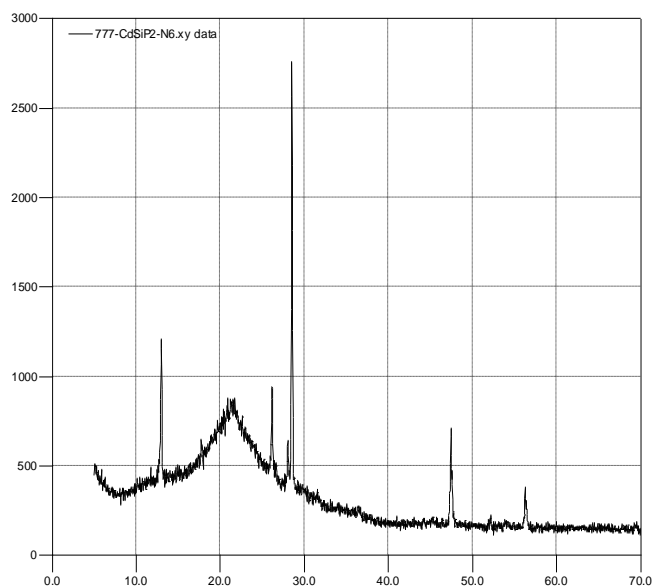


Рисунок 3.3 – Дифрактограмма промежуточных компонентов синтеза CdSiP₂ (налет на ампуле)
 Состав образца не установлен, есть аморфная составляющая

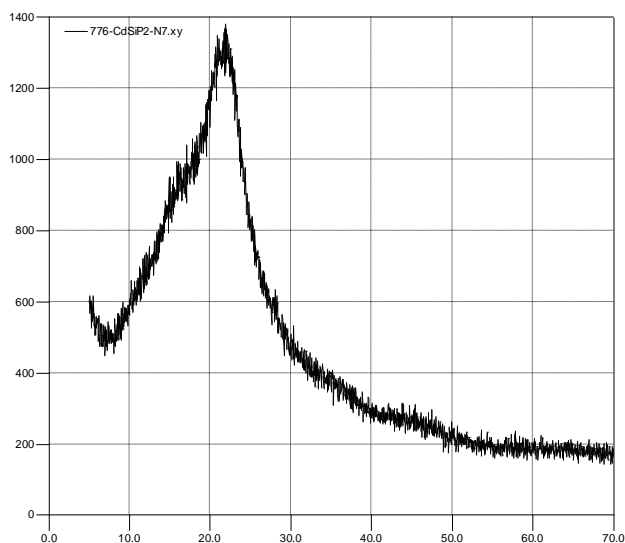


Рисунок 3.4 - Дифрактограмма промежуточных компонентов синтеза CdSiP₂ (налет на ампуле).
 Состав образца не установлен, образец рентгеноаморфный.

Ниже приведены дифрактограммы, полученные из разных частей синтезированного поликристаллического слитка (рисунки 3.5-3.7). Из рентгенограммы (рисунок 3.5) мы видим, что основные пики эталонной рентгенограммы совпадают с пиками, полученными от образца. Отсюда следует вывод, что образец - однофазный CdSiP₂.

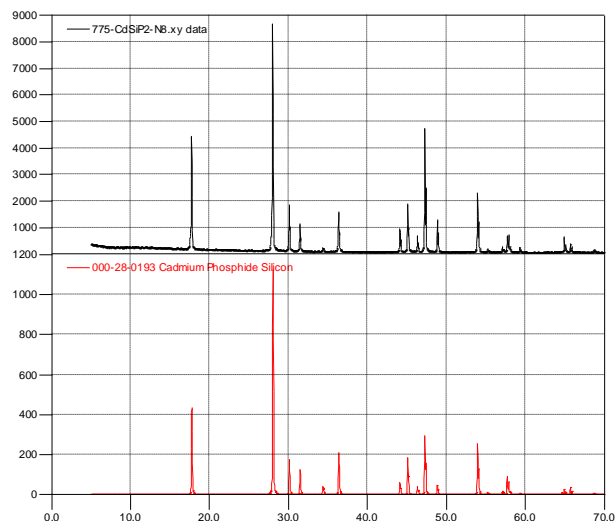


Рисунок 3.5 - Дифрактограмма синтезированного CdSiP_2 (образец взят с носика поликристалла CdSiP_2)

Для образца, взятого из середины слитка (рисунок 3.6), основные пики эталонной дифрактограммы CdSiP_2 также совпадают с пиками для полученного образца CdSiP_2 , что также свидетельствует об его однофазности.

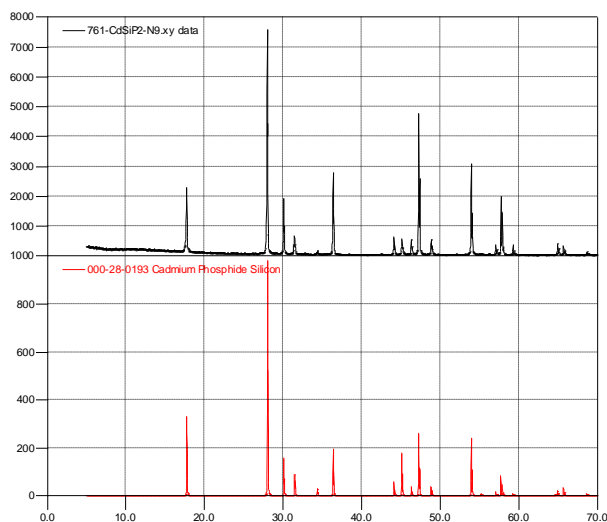


Рисунок 3.6 - Дифрактограмма синтезированного CdSiP_2 (образец взят с середины поликристалла CdSiP_2)

Для образца, взятого ближе к хвосту слитка, на дифрактограмме (рисунок 3.7) не проиндексировано несколько пиков небольшой интенсивности. Вывод - образец не однофазный, основная фаза - CdSiP_2 .

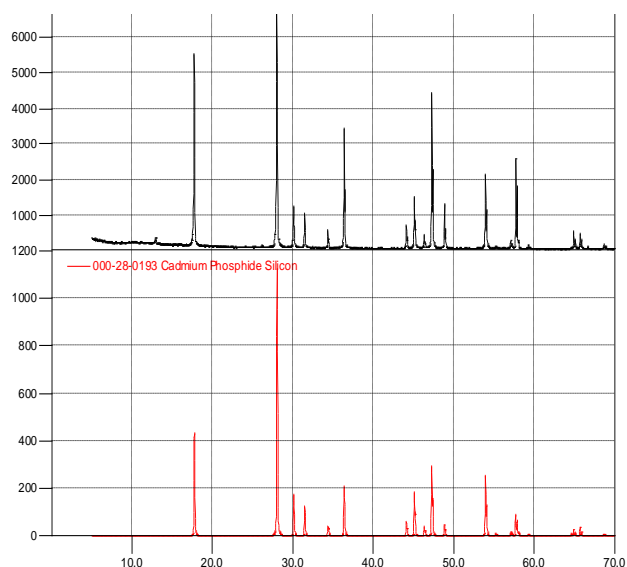


Рисунок 3.7 - Дифрактограмма синтезированного CdSiP_2 (образец взят ближе к хвосту поликристалла CdSiP_2)

3.1.3 Спектры оптического пропускания

Из синтезированного слитка [16] был выделен кристаллический блок размерами $\sim 3 \cdot 3 \cdot 2 \text{ мм}^3$, который был использован для записи спектра пропускания на спектрометре Ocean Optics USB 4000+ (США). Как видно из рисунка 3.8, ширина запрещенной зоны исследуемого образца составляет около 2,41 эВ (300 К), что совпадает с известными данными для CdSiP_2 . Из записанного спектра видно низкое пропускание, на уровне 30%.

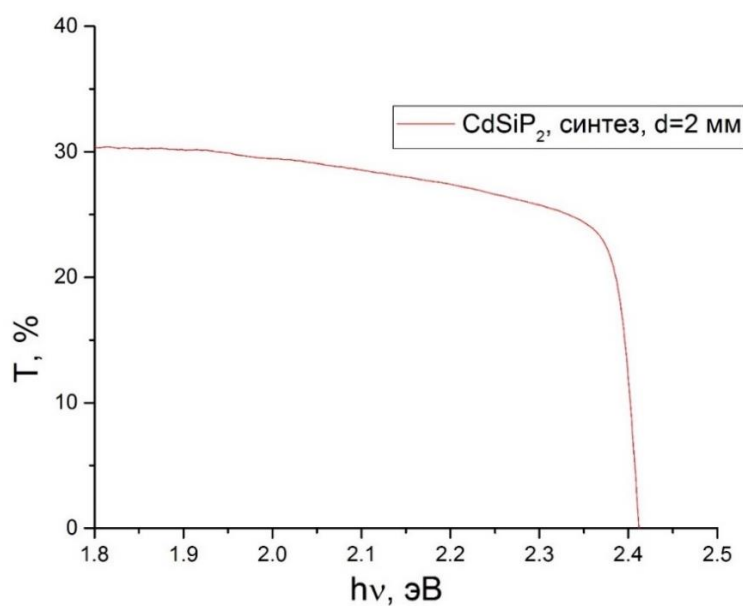


Рисунок 3.8 - Спектр пропускания кристаллического блока CdSiP_2 [16]

3.2 Кристаллизация соединения CdSiP_2

3.2.1 Метод направленной кристаллизации

В первых экспериментах по росту кристаллов CdSiP_2 была предпринята попытка провести перекристаллизацию синтезированного материал в горизонтальной печи методом направленного охлаждения. Для этого было запрограммировано охлаждение всех четырех зон печи с постоянной скоростью. Градиент температуры в печи в начале процесса охлаждения показан на рисунке 3.9. Загрузка массой 23,7 грамма помещалась в лодочку из кварцевого стекла длиной 128 мм. Начало лодочки размещалось на 30-ом см печи. Лодочка была отпаяна в кварцевой рубашке. Нагрев проводили до $980\text{ }^\circ\text{C}$ за 180 минут, далее до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ за 50 минут и до $1155\text{ }^\circ\text{C}$ еще за 50 минут. После выдержки в течение 60 минут температурный профиль в печи начинал двигаться вниз по температуре со скоростью $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$ до понижения температуры на $45\text{ }^\circ\text{C}$. Далее охлаждение до комнатной температуры шло со скоростью $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$.

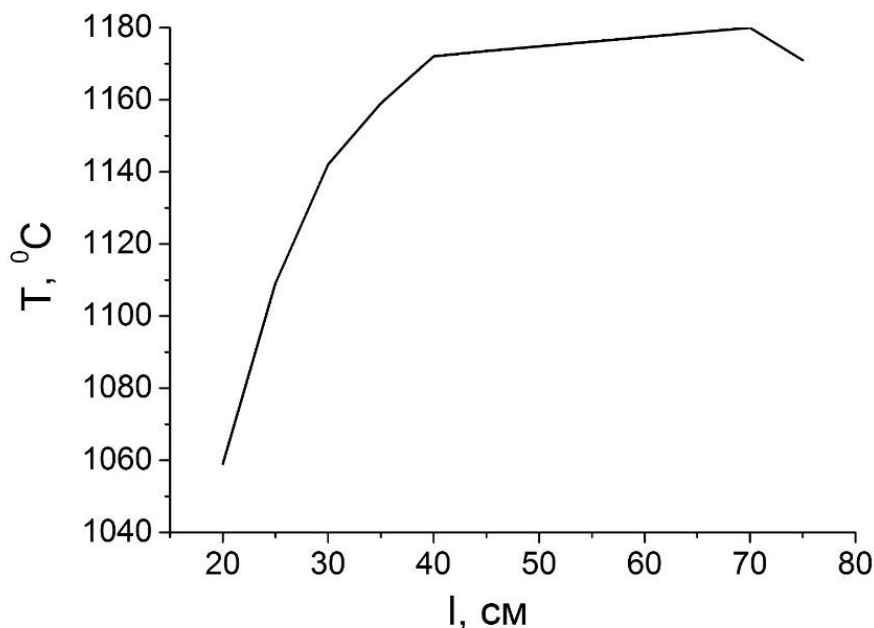


Рисунок 3.9- Температурный профиль в печи для перекристаллизации синтезированного CdSiP_2 , методом направленного охлаждения

В результате был получен слиток, содержащий блоки CdSiP_2 . При этом материал сильно взаимодействовал со стенками реакционной ампулы (рисунок 3.10). Произвести отделение слитка от стенок ампулы было невозможно даже с помощью обработки в ультразвуковой ванне.



Рисунок 3.10 – Фотография полученного методом направленного охлаждения CdSiP_2 . Видны остатки стенок кварцевой лодочки

3.2.2 Кристаллизация методом Бриджмена

3.2.2.1 Устройство печи

Эксперименты по кристаллизации CdSiP_2 проводились с использованием ростовой установки производства ООО «ИТМ», г. Томск (рисунок 3.11).



Рисунок 3.11 - Фотография ростовой установки

Печь представляет собой металлическую конструкцию, состоящую из семи зон нагрева. В каждой зоне имеется термопара для контроля температуры в печи; внутри имеется алундовая труба, в которую автоматизированным механизмом опускается кварцевая ампула. Алундовая труба нужна для предохранения печи от возможного взрыва ампулы. Вокруг трубы находится нагреватель, представляющий собой спираль из фехральной проволоки. Так как печь нагревается до высоких температур, между кожухом печи и нагревателем имеется теплоизоляция – керамика.

3.2.2.2 Эксперимент по перекристаллизации CdSiP_2

В нашей работе кристаллизация проводилась вертикальным методом Бриджмена. Для проведения эксперимента по кристаллизации CdSiP_2 брались синтезированные ранее поликристаллы CdSiP_2 , измельчались и загружались в кварцевую ампулу, которую отпаивали и вакуумировали. Ампула с загрузкой помещалась во внешнюю ампулу большего диаметра длиной 28 см, которая использовалась для создания противодавления. Начало ампулы помещалось на 47-ой см печи. Ампула опускалась со скоростью $0,6\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$. Для проведения кристаллизации использовался температурный профиль печи показанный на рисунке 3.12.

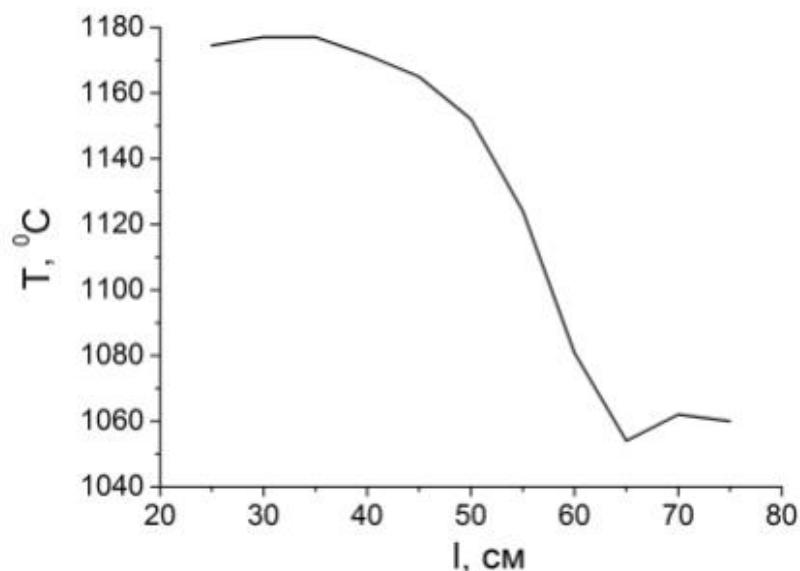


Рисунок 3.12 – Температурный профиль в печи для перекристаллизации синтезированного CdSiP_2 , методом Бриджмена

В результате были получены блочные слитки CdSiP_2 (рисунок 3.13). Максимальные размеры полученных кристаллов составляли до $5 \cdot 3 \cdot 2 \text{ мм}^3$.

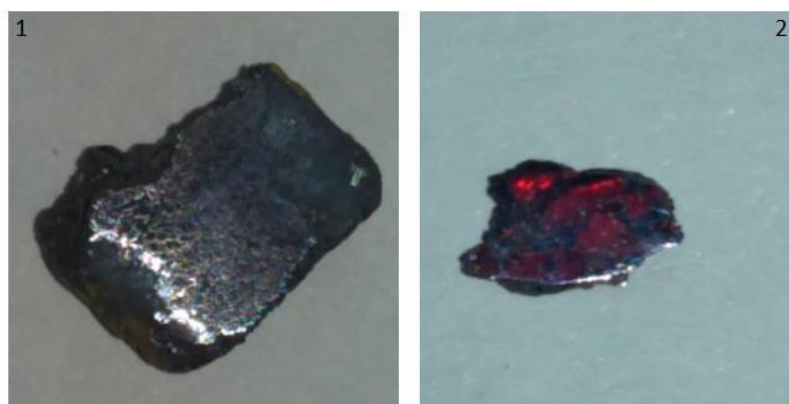


Рисунок 3.13 – Фотография полученного методом Бриджмена кристаллического CdSiP_2
1)-блочный слиток;2)- кристаллический блок размерами $5 \cdot 3 \cdot 1 \text{ мм}$

3.2.3 Спектры оптического пропускания полученных монокристаллов CdSiP_2

Спектр оптического пропускания образца (толщиной $\sim 2 \text{ мм}$), записывался на спектрометре USB 4000 (Ocean Optics, США). Как видно из рисунка 3.14, ширина запрещенной зоны исследуемого образца составляет около $2,41 \text{ эВ}$ (300 К), что совпадает с известными данными для CdSiP_2 .

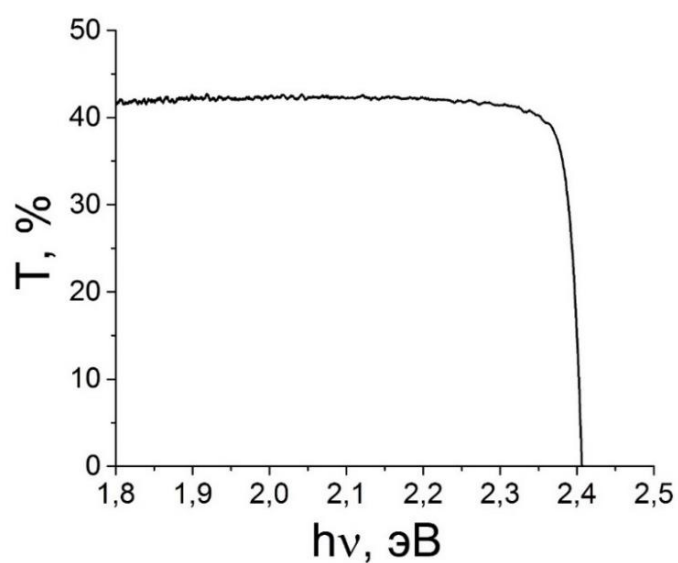


Рисунок 3.14 - Спектр пропускания полученного монокристалла CdSiP_2

После кристаллизации пропускание образца увеличилось по сравнению с пропусканием материала после синтеза. Спектральное положение края поглощения не изменилось.

3.2.4 Идентификация химических компонентов с помощью рамановской спектроскопии

Полученные спектры комбинационного рассеяния показаны на рисунке 3.15. Основные пики на рамановском спектре находятся на частотах 150cm^{-1} , 310cm^{-1} , 450cm^{-1} и 510cm^{-1} .

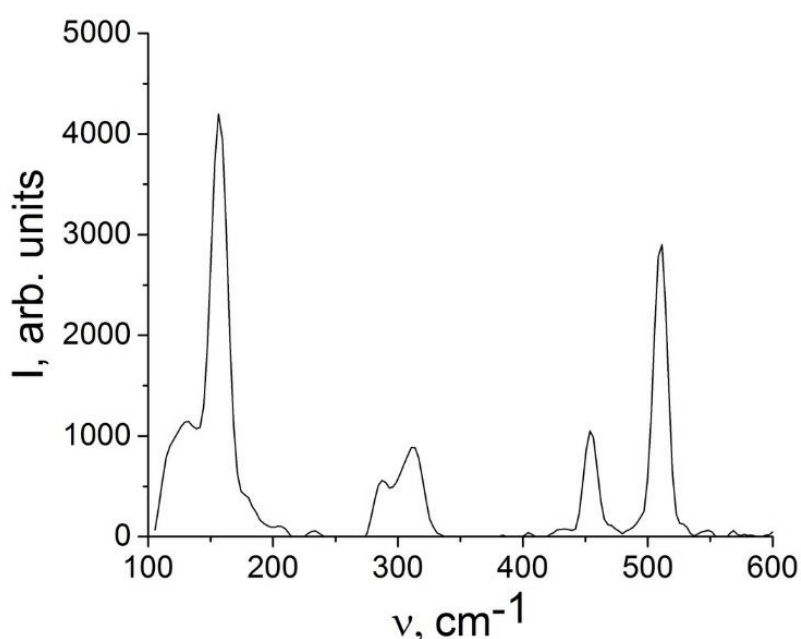


Рисунок 3.15 – Спектр полученного образца

Спектральные положения пиков совпадают с известными для кристаллической фазы CdSiP_2 [11], спектр показан на рисунке 3.16. Некоторое уширение пиков по сравнению с опубликованными данными может свидетельствовать о большей дефектности полученных кристаллов. Также оно может быть связано с другим режимом съемки (меньшим временем накопления).

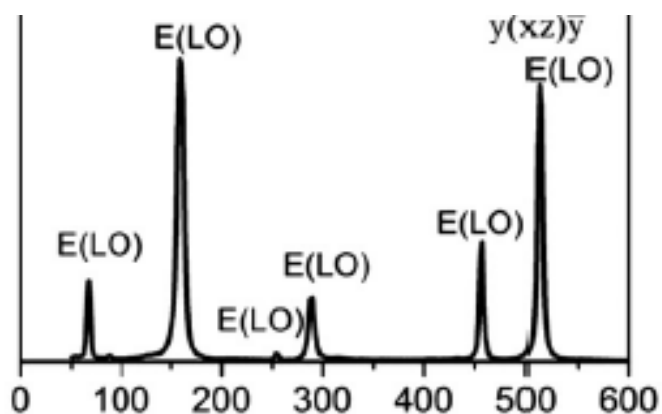


Рисунок 3.16 – Спектр полученного монокристалла CdSiP₂ [11]

3.2.5 Фазовый состав монокристалла CdSiP₂

Полученная дифрактограмма образца кристаллического CdSiP₂ (рисунок 3.17) близка к эталонной [13]. Один пик в районе угла $\theta=14^\circ$ не проиндексирован. Образец может включать вторую фазу. Содержание второй фазы невелико.

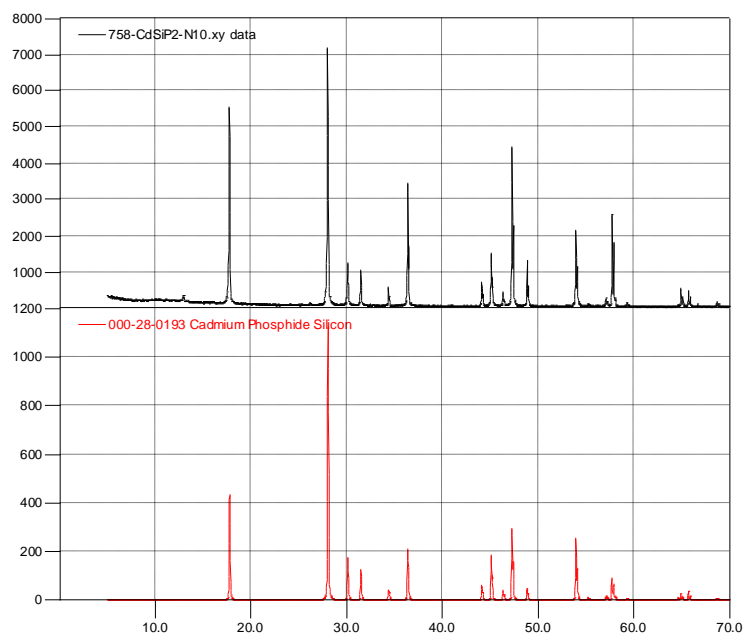


Рисунок 3.17 - Дифрактограмма перекристаллизованного CdSiP₂

3.2.6 Исследование состава с помощью СЭМ-ЭДС

Исследование состава кристалла (рисунок 3.18) с помощью СЭМ-ЭДС показало отношение концентраций в образце Cd:Si:P в 1:1,05:2,02. Полученный состав с хорошей точностью соответствует CdSiP₂.

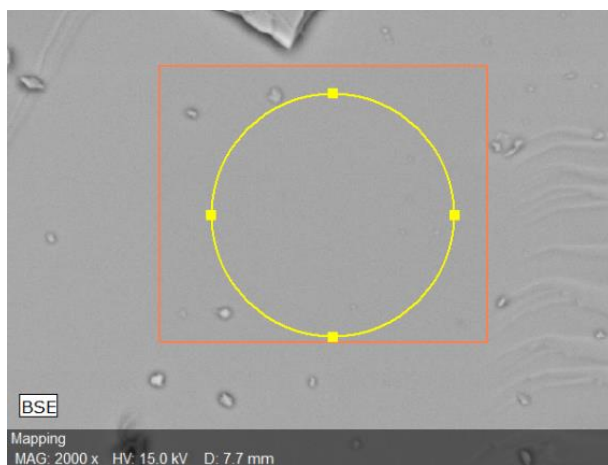


Рисунок 3.18 - СЭМ изображение области кристалла CdSiP_2 , выбранной для анализа химического состава

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненной работы найдены температурно-временные условия, обеспечивающие безопасное протекание реакции синтеза соединения CdSiP_2 из исходных компонентов. При этом предложенный процесс позволил осуществлять синтез в 2-3 раза быстрее по сравнению с имеющимися аналогичными технологиями.

Для подтверждения фазового и химического состава продуктов синтеза проведен ряд исследований по изучению их структуры и свойств.

В результате проведенной работы получены образы перекристаллизованного материала CdSiP_2 с максимальными размерами кристаллов $5 \times 3 \times 2 \text{ мм}^3$. На основе проведенного рентгеноструктурного анализа установлено, что полученный материал однофазный, основная фаза CdSiP_2 . Данные СЭМ-ЭДС анализа показали соответствие химического состава CdSiP_2 . Исследование спектров пропускания показало, что кристаллы обладают шириной запрещенной зоны около 2,41 эВ. Данное значение совпадает со справочным значением ширины запрещенной зоны для CdSiP_2 .

Увеличение качества и размера выращиваемых кристаллов требует перехода к технологии роста на затравку. Также необходимо использовать ростовые контейнеры из пиролитического нитрида бора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физико-химические основы и методы роста монокристаллов, выращивание кристаллов Al_2O_3 бестигельной зонной плавкой [учеб. – метод. пособие по курсу “Физическая химия материалов и процессов электронной техники “] – М., 2011.
2. Как выращивают кристаллы. Краткий обзор. [Электронный ресурс] - Электрон. дан.// URL:<http://www.elektrosteklo.ru> (дата обращения: 25.08.2017)
3. Гуржий В.В. Кристаллография с основами кристаллохимии СПбУ [Электронный ресурс] - Электрон. дан.// URL: <http://docplayer.ru/> (дата обращения: 14.09.2017)
4. Abrahams S. G., Bernstein J. L, Luminescent piezoelectric CdSiP_2 : Normal probability plot analysis, crystal structure, and generalized structure of the $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{V}}_2$ family// J. Chem. Phys. – 1971. – V. 55. – № 2. – P. 796–803.
5. Lambrecht W.R.L., Jiang S.X., Synthesis of high quality CdSiP_2 polycrystalline materials directly from the constituent elements // Physical Review: B. – 2004. – V. 70. – P. 45204.
6. Long Fan, Shifu Zhu, Beijun Zhao, Baojun Chen, Zhiyu He, Hui Yang, Guangyao Liu, Synthesis of high-quality CdSiP_2 polycrystalline materials directly from the constituent elements //Journal of Crystal Growth. – 2012. – V. 338. – P. 228–231.
7. Long Fan, Shifu Zhu, Beijun Zhao, Baojun Chen, Zhiyu He, Hui Yang, Guangyao Liu, Xiaoyuan Wang, Growth of CdSiP_2 single crystals by double-walled quartz ampoule technique // Journal of Crystal Growth. – 2013. – V. 364. – P. 62–66.
8. Guodong Zhang, Xutang Tao, Huapeng Ruan, Shanpeng Wang, Qiong Shi, Growth of CdSiP_2 single crystals by self-seeding vertical Bridgman method // Journal of Crystal Growth. – 2012. – V. 340. – P. 197–201.
9. Zawilski Kevin T., Schunemann Peter G., Pollak Thomas C., Zelmon David E., Fernelius Nils C. Hopkins F. Kenneth, Growth and characterization of large CdSiP_2 single crystals // Journal of Crystal Growth. – 2010. – V. 312. – P. 1127–1132.
10. Petrov V., Noack F., Tunchev I., et al., The nonlinear coefficient d_{36} of CdSiP_2 // Proceedings of SPIE. – 2009. – V. 7197. – P. 71970M.
11. Guodong Zhang, Lei Wei, Longzhen Zhang, Xuping Wang, Bing Liu, Xian Zhao, Xutang Tao, Growth and polarized Raman spectroscopy investigations of single crystal CdSiP_2 : Experimental measurements and *ab initio* calculations// Journal of Crystal Growth. –2017. – V. 473. – P. 28–33.
12. Buehler E., Wernick J.H., Concerning growth of single crystals of the II-IV-V diamond-like compounds ZnSiP_2 , CdSiP_2 , ZnGeP_7 , CdSnP_2 and standard enthalpies of formation for ZnSiP_2 , CdSiP_2 // Journal of Crystal Growth. – 1971. – V. 8. – P. 324— 332

13. Intertech corporation [Электронный ресурс] Рамановская спектроскопия- Электрон. дан. // URL: www.intertech-corp.ru(дата обращения: 28.01.2018)
14. Рентгеновская дифрактометрия поликристаллов [учеб. - метод. пособие для вузов по специальности „ Материаловедение и диагностика в передовых технологиях “] – изд-во Санкт-Петербург 2010.
15. Березная С.А., Коротченко З.В., Курасова А.С., Саркисов С.Ю. [и др.], Синтез поликристаллического $CdSiP_2$ в градиентном температурном поле //Известия высших учебных заведений – 2018.- УДК 544.3; 54.05; 66.017 С.1-4
16. Курасова А.С. Исследование режимов синтеза соединения $CdSiP_2$ // Труды четырнадцатой всероссийской конференции студенческих научно-исследовательских инкубаторов – 2017 – С. 51-54

Отчет о проверке на заимствования №1

Автор: Курасова Аня anuyutakurasova@mail.ru / ID: 5144608

Проверяющий: Курасова Аня (anuyutakurasova@mail.ru / ID: 5144608)




Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://www.antiplagiat.ru>

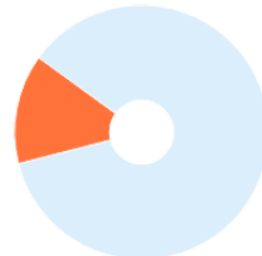
ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 2
Начало загрузки: 20.06.2018 08:27:37
Длительность загрузки: 00:00:00
Имя исходного файла: Министерство.txt
Размер текста: 97 кБ
Символов в тексте: 56354
Слов в тексте: 6662
Число предложений: 378

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 20.06.2018 08:27:37
Длительность проверки: 00:00:03
Комментарии: не указано
Модули поиска:

ЗАИМСТВОВАНИЯ 14,47%  **ЦИТИРОВАНИЯ** 0%  **ОРИГИНАЛЬНОСТЬ** 85,53% 



Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.

Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	5,83%	6,66%	ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВ...	http://lib.knigi-x.ru	07 Ноя 2017	Модуль поиска Интернет	17	20
[02]	0%	5,87%	MONOCR.pdf	http://eks.fel.mirea.ru	раньше 2011	Модуль поиска Интернет	0	37
[03]	1,88%	1,88%	не указано	http://megabook.ru	раньше 2011	Модуль поиска Интернет	9	9

Еще источников: 11
Еще заимствований: 6,77%