

Синтез и свойства кристаллов AlBeV_{22}

© В.Н. Гурин,¹ Л.И. Деркаченко,¹ В.А. Трунов,² А.И. Шельх,¹ С.П. Никаноров¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: vladimir.gurin@mail.ioffe.ru

² Санкт-Петербургский институт ядерной физики им. Б.К. Константинова,
188300 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 6 декабря 2005 г.)

Из раствора в расплаве Al получены пластинчатые монокристаллы боробериллида алюминия AlBeV_{22} , имеющего тетрагональную структуру. Установлены особенности кристаллической структуры соединения, измерены микротвердость, дисперсия показателя преломления, спектральная зависимость коэффициента отражения и фотопроводимость при 300 К.

PACS: 81.05.-t

Введение

Тройное соединение AlBeV_{22} , боробериллид алюминия, является сравнительно малоизученным соединением в связи с трудностью получения его совершенных монокристаллов, в частности, с двойникованием при их росте [1]. В то же время его икосаэдрическая структура, подобно другим соединениям бора, и относительная оптическая прозрачность (темно-вишневый цвет) предполагают перспективные физико-механические свойства.

Исследования соединений в системе Al–Be–V были начаты в работах [2–5]. Авторами настоящей работы были проведены исследования различных условий получения монокристаллов боробериллидов алюминия, в частности, при различных исходных соотношениях Be:V [6]. Были установлены различные формы огранки монокристаллов при различных соотношениях и подтверждено во всех случаях двойникование. В настоящее время в системе Al–Be–V известно существование двух боробериллидов: AlBeV_{22} и AlBeV_{24} . Однако их структура и свойства исследованы недостаточно, в частности, нет полной расшифровки кристаллической структуры, не исследованы механические свойства, нет полных данных об основных оптических характеристиках [7]. В настоящей работе были исследованы особенности кристаллической структуры боробериллидов AlBeV_{22} и AlBeV_{24} , впервые исследована анизотропия микротвердости, а также спектры коэффициентов отражения, показателя преломления и фотопроводимости монокристаллов AlBeV_{22} .

Эксперимент

Монокристаллы AlBeV_{22} получали раствор-расплавным методом из Al [1]. Чистота исходных компонентов была не менее 99.7 (В)–99.9 mass.% (Al, Be), для растворения избытка Al использовали соляную кислоту HCl марки „хч“. Процесс синтеза осуществляли в печи типа Lunn под экранирующим током Ar (> 99.99 mass.%)

при подъеме температуры (4–6 h) до 1350–1600°C, выдержке в течение 4–5 h при этой температуре и охлаждении в течение 20–24 h до комнатной температуры (в отдельных экспериментах охлаждение производили выключением печи после окончания выдержки). Исходные соотношения Be:V брали в пределах 1 : 4–1 : 6. После растворения избытка Al в разбавленной HCl (1 : 4) полученные кристаллы в форме пластинок (до 5 × 3 × 1 mm) и изометричных образований (до 2 × 2 × 3 mm) отбирали под микроскопом. Измерения термоэдс показали, что кристаллы имеют дырочный характер проводимости. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3. Рентгеновские исследования проводили на монокристалльном дифрактометре CAD 4 Enraf Nonius ($G_{\text{CuK}\alpha} = 0.71 \text{ \AA}$). Исследование монокристаллов показало их принадлежность к тетрагональной сингонии, склонность к двойникованию и наличие нестехиометрии, что свидетельствует о существовании в этих соединениях области гомогенности (полная расшифровка кристаллической структуры этих соединений будет приведена в отдельной работе):

$$\text{Al}_{0.81}\text{Be}_{0.86}\text{V}_{25}; \quad a = 8.794(1), \quad c = 5.071(1);$$

$$V = 392.2(1) \text{ \AA}^3; \quad \rho = 2.540 \text{ g/cm}^3,$$

$$\text{Al}_{0.74}\text{Be}_{0.99}\text{V}_{25}; \quad a = 8.890(1), \quad c = 5.059(1);$$

$$V = 399.8(1) \text{ \AA}^3; \quad \rho = 2.485 \text{ g/cm}^3,$$

$$\text{Al}_{1.40}\text{Be}_{0.27}\text{V}_{22}; \quad a = 10.159(1), \quad c = 14.233(2);$$

$$V = 1468.9(2) \text{ \AA}^3; \quad \rho = 2.515 \text{ g/cm}^3.$$

При изучении оптических свойств монокристаллов AlBeV_{22} величина коэффициента отражения определялась в условных единицах $R^* = CR$. Это связано с относительно малыми размерами и неправильной геометрической формой образцов монокристаллов AlBeV_{22} . Для перехода к абсолютным значениям коэффициент C вычисляли с использованием значения R , полученного независимым методом. Корректно это можно осуществить в области оптической прозрачности кристалла, так как при этом справедлива

связь $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$ с показателем преломления n , который определяли экспериментально. Величина n получена в результате измерений отклонения луча света, проходящего через призмы, изготовленные из кристаллов AlBeB_{22} . Эти призмы имели площадь граней меньше 4 mm^2 и преломляющий угол $\psi \sim 4^\circ$. Измерения проводили при нормальном падении луча света на переднюю грань призмы. В эксперименте это условие легко контролируется по положению отраженного луча. При таких условиях угол отклонения α определяли по положению выходящего луча, а $n = \sin(\alpha + \psi) / \sin \psi$.

Феноменологическое объяснение зависимости свойств диэлектрика от энергии квантов света E можно получить в рамках простой модели. В ней твердое тело рассматривается как совокупность осцилляторов, совершающих вынужденные колебания под действием падающего света. В конечном итоге теория приводит к характеристикам, которые могут быть сопоставлены с экспериментальными данными. Детали анализа, использованные в настоящей работе для интерпретации спектра отражения AlBeB_{22} в рамках классического осциллографа, изложены в работах [8,9].

Все исследования на монокристаллах AlBeB_{22} проводились при 300 К.

Результаты и их обсуждение

Полученные монокристаллы AlBeB_{22} представляли собой сочетание тетрагональных дипирамид (101), (111), иногда (201) и призм (110), иногда (130). Формы идеализированных кристаллов представлены на рис. 1. Во многих случаях кристаллы были „уплощены“ за счет разрастания одной из пирамид и исчезновения (вырождения) других, как пирамид, так и призм. Подробный анализ различных простых форм в огранке монокристаллов AlBeB_{22} проведен в [6].

На выращенных монокристаллах AlBeB_{22} с помощью пирамиды Кнупа была измерена микротвердость. В связи с тем что монокристаллы в различных экспериментах имели различный состав [10], данные по микротвердости на одной и той же грани могут несколько отличаться [11]. На рис. 2 показано изменение микротвердости по Кнупу на грани дипирамиды (201) при последовательном изменении азимута от 0 до 90° (выбранное направление 0° на грани (201) было параллельно ребру $[0\bar{1}0]$, см. рис. 1). Изменение микротвердости носит синусоидальный характер (как и у других соединений).

На основании оптических характеристик соединения AlBeB_{22} изучались спектральные зависимости его коэффициента отражения, фотопроводимости и показателя преломления. Спектр отражения кристалла AlBeB_{22} в области длин волн $0.25\text{--}1.2 \mu\text{m}$ приведен на рис. 3. В инфракрасной и частично видимой областях спектра $0.6\text{--}1.2 \mu\text{m}$, где исследуемый боробериллид прозрачен, величина отражения меняется незначительно. С увеличением энергии света отмечается резкий рост отражения, который заканчивается четко выраженным максимумом при $\lambda \sim 0.35 \mu\text{m}$.

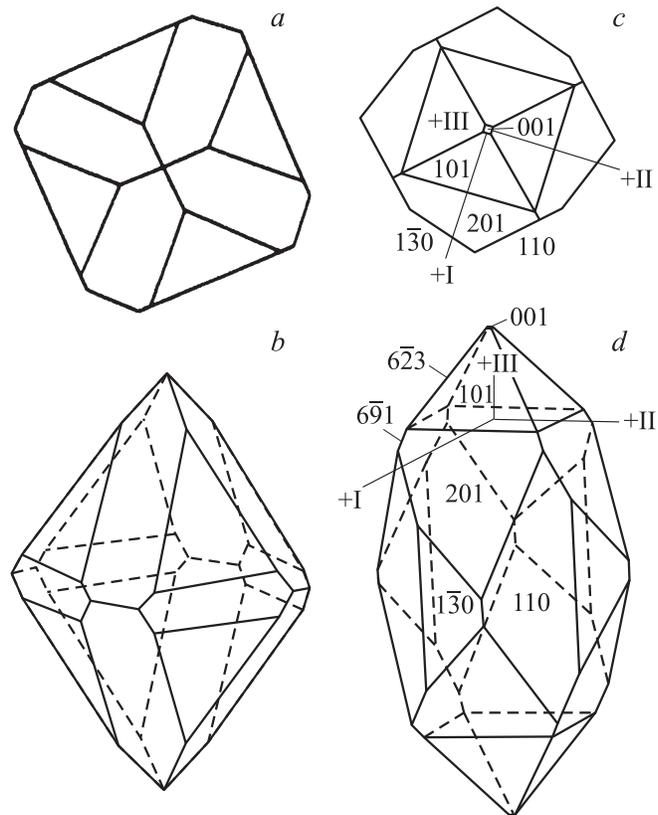


Рис. 1. Идеализированная форма монокристаллов боробериллида алюминия AlBeB_{22} . Показаны две основные формы встречающихся монокристаллов с индексами граней, a, c — ортогональные и b, d — аксонометрические проекции.

Предполагается, что появление такого единственного резкого экстремума, вызываемого квантами света с энергией $3.2\text{--}3.6 \text{ eV}$, связано с электронными переходами между валентной зоной AlBeB_{22} и его зоной проводимости. При этом выводе принимается во внимание подобие спектра отражения AlBeB_{22} спектрам отражения других широкозонных соединений бора. Так, некоторые гексабориды — CaB_6 , SrB_6 , BaB_6 — имеют ширину запрещенной зоны $E_0 = 4.5$ [12], а гексабориды PbB_6 и AsB_6 — 3.25 и 3.47 eV соответственно [13].

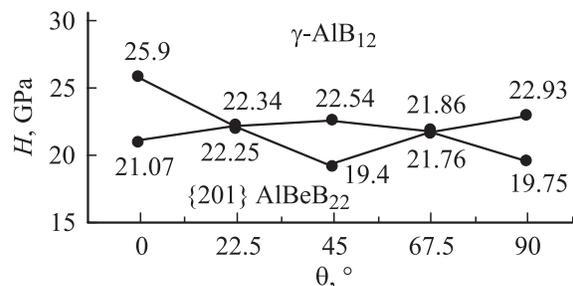


Рис. 2. Азимутальное изменение микротвердости по Кнупу на грани дипирамиды (201) монокристалла AlBeB_{22} . Направление 0° на грани (201) параллельно ребру $[0\bar{1}0]$.

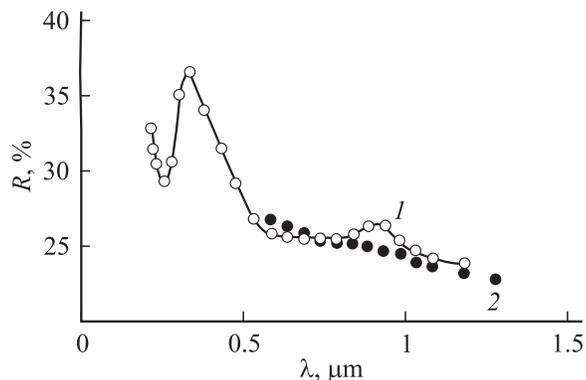


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента отражения (R) для AlBeB_{22} : 1 — экспериментальные значения; 2 — теоретическая зависимость коэффициента отражения $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$, где n — показатель преломления, определенный по отклонению света призматическим образом.

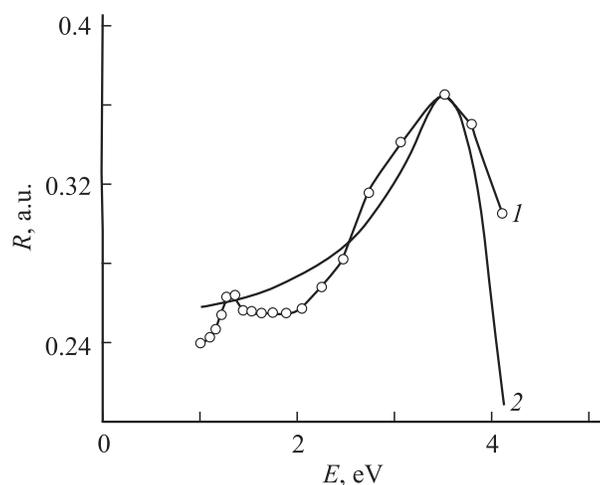


Рис. 4. Сопоставление экспериментальной зависимости коэффициента отражения (R) для монокристаллов AlBeB_{22} от энергии квантов E с теоретической (2) 1 — экспериментальные данные для модели классического осциллятора с резонансной частотой $E_0 = 3.65$ eV.

Следует отметить, что в общем случае положения максимумов при отражении и поглощении могут не совпадать. Поэтому при определении величины энергии электронных переходов, которая определяется спектром поглощения, а не отражения, возможны ошибки [8,9]. Для оценки проведен анализ спектра отражения в рамках простой модели. С точностью согласования теоретической зависимости спектра с экспериментальной (рис. 4), установлено, что в наших оценках ошибкой можно пренебречь.

Дополнительные сведения о величине запрещенной зоны AlBeB_{22} получены в результате обнаружения фотопроводимости и установления ее спектральной зависимости в диапазоне 1.7–3.7 eV (рис. 5). Наблюдаемый в ней максимум для энергии света $E_0 \sim 3.3$ eV авторы связывают с шириной запрещенной зоны AlBeB_{22} .

В области энергий света, меньших чем E_0 , т.е. в инфракрасной и частично видимой областях света (0.6–1.2 μm) исследуемое соединение в определенной степени прозрачно. При этом в его спектрах фотоэффекта и отражения наблюдаются особенности, природа которых пока не установлена. Возможно, они связаны с дефектностью исследуемых кристаллов. О наличии сильной дефектности свидетельствуют заселенности подрешеток Al и Be (такая дефектность меняется иногда от кристалла к кристаллу, о чем свидетельствует изменение окраски кристаллов, полученных в одном эксперименте).

Особенность наблюдается также и в спектре показателя преломления, который получен в интервале длин волн 0.6–1.35 μm (рис. 6). Полученные результаты были использованы для определения теоретического коэффициента отражения, его спектр приведен на рис. 4. Видно, что расчет в рамках простой модели дает значения, близкие к экспериментальным.

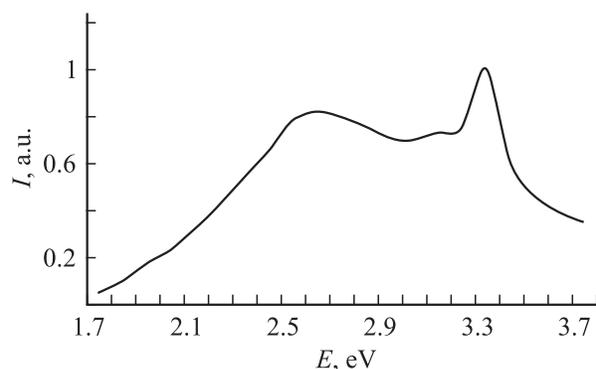


Рис. 5. Спектральная зависимость фотопроводимости монокристаллов AlBeB_{22} I в относительных единицах, в расчете на единицу энергии света, поглощенного кристаллом (учтены особенности источника света и отражательная способность кристалла).

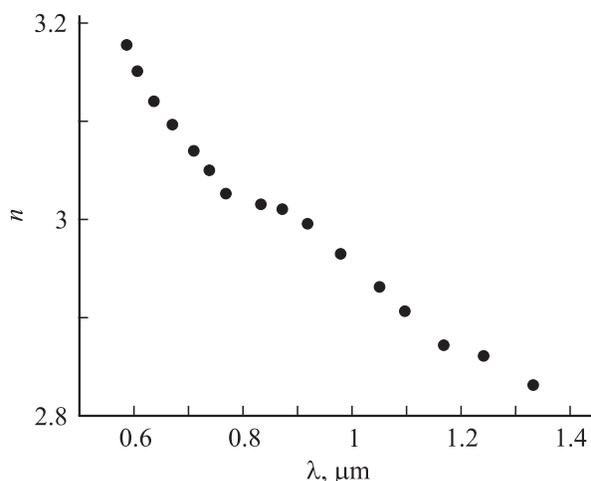


Рис. 6. Дисперсия показателя преломления $n = f(\lambda)$ для кристалла AlBeB_{22} .

Дополнительные измерения показателя преломления кристаллов AlBeV_{22} проведены с использованием лазерного источника света при $\lambda = 0.64 \mu\text{m}$. Среднее значение величины показателя преломления, измеренное на трех призмах, изготовленных из AlBeV_{22} , равно $n = 3.12 \pm 0.05$. Это довольно большая, возможно рекордная, величина для твердых тел, частично прозрачных в видимой области спектра.

Выводы

1. Для монокристаллов AlBeV_{22} характерна высокая микротвердость по Кнупу ($\sim 26 \text{ GPa}$) на грани (201) с анизотропией, составляющей 25%.

2. Спектральная зависимость коэффициента отражения монокристаллов AlBeV_{22} меняется незначительно в инфракрасной и частично видимой области спектра (где кристалл прозрачен), а при увеличении энергии света происходит резкий скачок отражения с максимумом при $\lambda = 0.35 \mu\text{m}$.

3. Спектр фотопроводимости AlBeV_{22} характеризуется двумя максимумами, один из которых приходится на энергию $\sim 2.5 \text{ eV}$ и связан с дефектами на подрешетках, а второй (при 3.3 eV) связан с запрещенной зоной.

4. Боробериллид алюминия AlBeV_{22} относится к широкозонным полупроводникам p -типа с шириной запрещенной зоны $E_0 = 3.4 \pm 0.1 \text{ eV}$.

5. Дисперсия показателя преломления AlBeV_{22} равна $\Delta n / \Delta \lambda = -0.4 / 0.9 = -0.44 \mu\text{m}^{-1}$ в интервале $\Delta \lambda = 1.4 - 0.6 \mu\text{m}$. В видимой части спектра при $\lambda = 0.64 \mu\text{m}$ $n = 3.12$, что, возможно, является рекордным для твердых тел в области их прозрачности.

В заключение авторы выражают признательность М.М. Корсуковой за участие в получении монокристаллов боробериллидов алюминия и В.Е. Заводника за рентгеновские исследования.

Работа поддержана проектом № 3.2 (2005 г.) Программы фундаментальных исследований президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“.

Список литературы

- [1] *Gurin V.N., Korsukova M.M.* // Prog. Crystal Growth and Charact. 1983. Vol. 6. P. 59.
- [2] *Krogman K., Becher H.J.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1972. Vol. 392. P. 197–201.
- [3] *Golikova O.A., Kazanin M.M., Orlov V.M.* et al. // J. Less-Common. Met. 1979. Vol. 67. P. 363.
- [4] *Higashi I.* // J. Less-Common. Met. 1979. Vol. 6/7. P. 7.
- [5] *Higashi I.* // J. Sol. St. Chem. 1980. Vol. 32. P. 201.
- [6] *Gurin V.N. and Derkachenko L.I.* // Prog. Crystal Growth and Charact. 1993. Vol. 27. P. 163.
- [7] *Haupt H., Werheit H., Siejak V.* et al. // Proc. 9th Int. Sympos. on Boron, Borides and Refractory Compounds / Ed. by H. Werheit. 1987. 385 p.
- [8] *Moss T.S.* London: Butterworths Sci. Publ., 1959. 303 p.
- [9] *Moss T.S., Burrell G.J., Ellis B.* Butterworths and Co (Publishers) Ltd, 1973. 430 p.
- [10] *Derkachenko L.I., Gurin V.N., Korsukova M.M.* et al. // AIP Conf. 231 Boron-Rich Solids / Ed. by D. Emin, T. Aselage et al. N. Y.: Albuquerque, 1990. 451 p.
- [11] *Деркаченко Л.И., Гурин В.Н., Корсукова М.М.* и др. // Металлические монокристаллы. М.: Наука, 1990. 139 с.
- [12] *Muranaka S., Kawai S.* // J. Cryst. Growth. 1974. Vol. 26. N 1. P. 165–168.
- [13] *Slack G.A., McNelly T.F., Tapt E.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1983. Vol. 44. N 10. P. 1009–1013.