

## Синтез и свойства кристаллов $\text{AlBeV}_{22}$

© В.Н. Гурин,<sup>1</sup> Л.И. Деркаченко,<sup>1</sup> В.А. Трунов,<sup>2</sup> А.И. Шельх,<sup>1</sup> С.П. Никаноров<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> 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  $\text{AlBeV}_{22}$ , 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  $\text{AlBeV}_{22}$ , 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:  $\text{AlBeV}_{22}$  и  $\text{AlBeV}_{24}$ . 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  $\text{AlBeV}_{22}$  и  $\text{AlBeV}_{24}$ , впервые исследована анизотропия микротвердости, а также спектры коэффициентов отражения, показателя преломления и фотопроводимости монокристаллов  $\text{AlBeV}_{22}$ .

### Эксперимент

Монокристаллы  $\text{AlBeV}_{22}$  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  $5 \times 3 \times 1$  mm) и изометричных образований (до  $2 \times 2 \times 3$  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  $\text{AlBeV}_{22}$  величина коэффициента отражения определялась в условных единицах  $R^* = CR$ . Это связано с относительно малыми размерами и неправильной геометрической формой образцов монокристаллов  $\text{AlBeV}_{22}$ . 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  $\text{AlBeB}_{22}$ . Эти призмы имели площадь граней меньше  $4 \text{ mm}^2$  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  $\alpha$  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  $\text{AlBeB}_{22}$  в рамках классического осциллографа, изложены в работах [8,9].

Все исследования на монокристаллах  $\text{AlBeB}_{22}$  проводились при 300 К.

## Результаты и их обсуждение

Полученные монокристаллы  $\text{AlBeB}_{22}$  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  $\text{AlBeB}_{22}$  проведен в [6].

На выращенных монокристаллах  $\text{AlBeB}_{22}$  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  $90^\circ$  (выбранное направление  $0^\circ$  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  $\text{AlBeB}_{22}$  изучались спектральные зависимости его коэффициента отражения, фотопроводимости и показателя преломления. Спектр отражения кристалла  $\text{AlBeB}_{22}$  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  $\lambda \sim 0.35 \mu\text{m}$ .

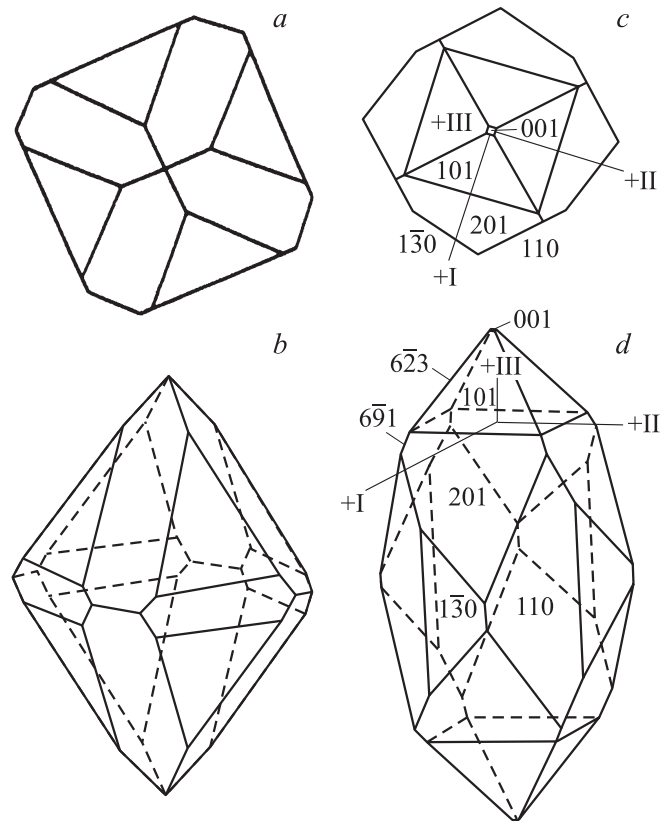


Рис. 1. Идеализированная форма монокристаллов боробериллида алюминия  $\text{AlBeB}_{22}$ . Показаны две основные формы встречающихся монокристаллов с индексами граней,  $a, c$  — ортогональные и  $b, d$  — аксонометрические проекции.

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  $\text{AlBeB}_{22}$  и его зоной проводимости. При этом выводе принимается во внимание подобие спектра отражения  $\text{AlBeB}_{22}$  спектрам отражения других широкозонных соединений бора. Так, некоторые гексабориды —  $\text{CaB}_6$ ,  $\text{SrB}_6$ ,  $\text{BaB}_6$  — имеют ширину запрещенной зоны  $E_0 = 4.5$  [12], а гексабориды  $\text{PbB}_6$  и  $\text{AsB}_6$  —  $3.25$  и  $3.47 \text{ eV}$  соответственно [13].

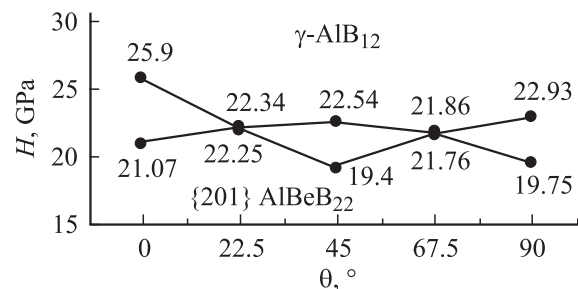
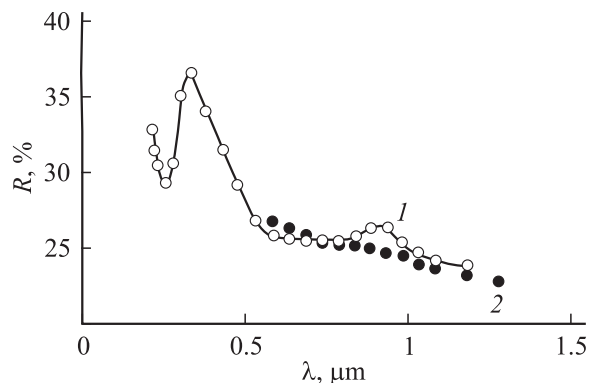
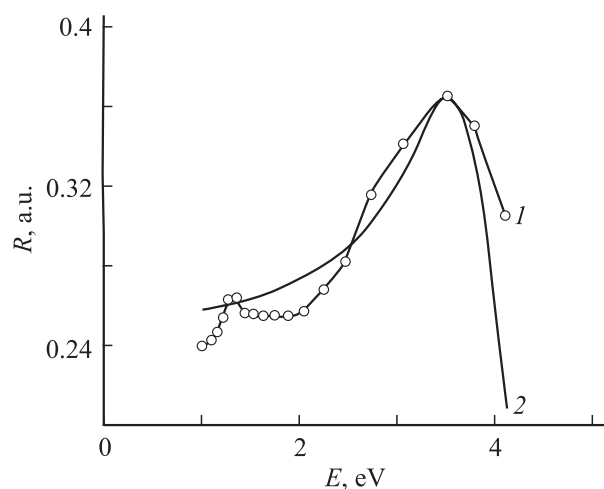


Рис. 2. Азимутальное изменение микротвердости по Кнупу на грани дипирамиды (201) монокристалла  $\text{AlBeB}_{22}$ . Направление  $0^\circ$  на грани (201) параллельно ребру  $[0\bar{1}0]$ .



**Рис. 3.** Спектральная зависимость коэффициента отражения ( $R$ ) для  $\text{AlBeB}_{22}$ : 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.



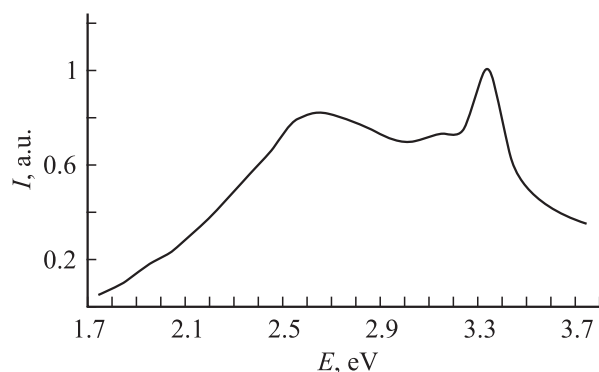
**Рис. 4.** Сопоставление экспериментальной зависимости коэффициента отражения ( $R$ ) для монокристаллов  $\text{AlBeB}_{22}$  от энергии квантов  $E$  с теоретической (2) 1 — экспериментальные данные для модели классического осциллятора с резонансной частотой  $E_0 = 3.65$  eV.

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.

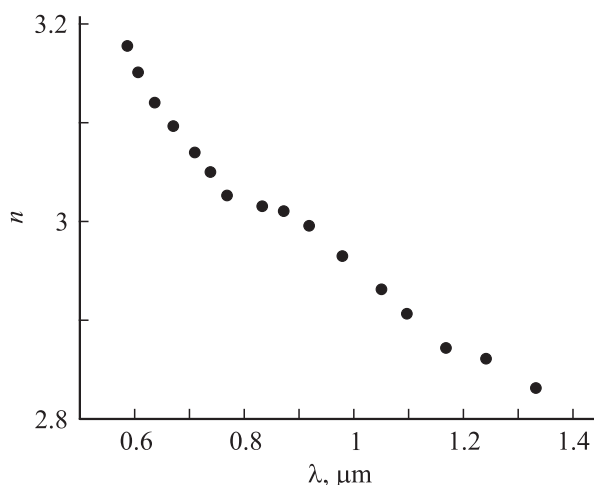
Дополнительные сведения о величине запрещенной зоны  $\text{AlBeB}_{22}$  получены в результате обнаружения фотопроводимости и установления ее спектральной зависимости в диапазоне 1.7–3.7 eV (рис. 5). Наблюдаемый в ней максимум для энергии света  $E_0 \sim 3.3$  eV авторы связывают с шириной запрещенной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

В области энергий света, меньших чем  $E_0$ , т.е. в инфракрасной и частично видимой областях света (0.6–1.2  $\mu\text{m}$ ) 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  $\mu\text{m}$  (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  $\text{AlBeB}_{22}$   $I$  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  $\text{AlBeB}_{22}$ .

Дополнительные измерения показателя преломления кристаллов  $\text{AlBeV}_{22}$  проведены с использованием лазерного источника света при  $\lambda = 0.64 \mu\text{m}$ . Среднее значение величины показателя преломления, измеренное на трех призмах, изготовленных из  $\text{AlBeV}_{22}$ , 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  $\text{AlBeV}_{22}$  характерна высокая микротвердость по Кнупу ( $\sim 26 \text{ GPa}$ ) на грани (201) с анизотропией, составляющей 25%.

2. Спектральная зависимость коэффициента отражения монокристаллов  $\text{AlBeV}_{22}$  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  $\text{AlBeV}_{22}$  характеризуется двумя максимумами, один из которых приходится на энергию  $\sim 2.5 \text{ eV}$  и связан с дефектами на подрешетках, а второй (при  $3.3 \text{ eV}$ ) связан с запрещенной зоной.

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

5. Дисперсия показателя преломления  $\text{AlBeV}_{22}$  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. 9<sup>th</sup> 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.