

12,13,08,04

## Двумерные металлические включения в диэлектрическом кристалле

© Р.В. Гайнутдинов<sup>1</sup>, А.С. Щеулин<sup>2</sup>, П.П. Федоров<sup>3</sup>, А.Е. Ангервакс<sup>2</sup>, А.И. Рыскин<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: angervax@mail.ru

(Поступила в Редакцию 13 декабря 2010 г.)

Методами спектроскопии и атомно-силовой микроскопии изучены высокоагрегированные центры окраски в кристаллах широкозонного диэлектрика фторида кальция, подвергнутого нагреву в восстановительной атмосфере паров металла-катиона, кальция („аддитивное окрашивание“ кристаллов). Эти центры представляют собой крупные скопления анионных вакансий и электронов, трансформирующиеся в металлические образования. Прослежена эволюция этих образований с увеличением количества указанных компонентов от отдельных частиц, имеющих двумерную структуру, до крупных фрагментов пленок. Показано, что фрагменты концентрируются в отдельных плоскостях  $\{111\}$ , которые являются плоскостями спайности кристалла с большим содержанием высокоагрегированных центров.

Работа финансировалась в рамках АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“, НИР 19078/1.6.09 и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 10-08-01135-а).

### 1. Введение

Широкозонный диэлектрик фторид кальция (минерал флюорит) является одним из важных оптических материалов благодаря широкой области прозрачности, простирающейся от вакуумного ультрафиолета до десятков микрон, малой дисперсии показателя преломления, негигроскопичности, хорошим механическим свойствам, высокой лучевой и радиационной стойкости. Флюорит является основным материалом фотолитографической оптики, используемой при производстве полупроводниковых чипов. Это обстоятельство инициировало создание технологии выращивания особо чистых и совершенных по структуре кристаллов большого размера и промышленное производство таких кристаллов в ряде стран (США, Германия, Китай, Россия).

Флюорит представляет интерес также как фотохромный материал для записи высокостабильных объемных („сверхглубоких“) голограмм, генерирующих узконаправленные пучки дифрагированного излучения [1–4]. Подобные голограммы могут иметь важные метрологические применения [5,6].

Фотохромия флюорита обусловлена фототермическими преобразованиями собственных дефектов — центров окраски, образующихся в нем при нагреве в восстановительной атмосфере паров металла (так называемое „аддитивное окрашивание“ кристаллов). В ходе этого процесса на поверхности кристаллического образца протекают химические реакции, следствием которых является диффузия в его объем двух потоков: анионных вакансий и электронов. Рекомбинируя, эти компоненты образуют

наноразмерные центры окраски различного типа, „простые“, состоящие из одной–четырёх анионных вакансий с аналогичным числом электронов (соответственно  $F$ -,  $M$ -,  $R$ - и  $N$ -центры), и высокоагрегированные, включающие большее число этих компонентов. В свою очередь высокоагрегированные центры разделяются на коллоидные центры, крупные скопления анионных вакансий и электронов, преобразовавшиеся в металлическую частицу, встроенную в решетку кристалла, и квазиколлоидные центры. Последние, по-видимому, представляют более или менее крупные ассоциаты  $F$ -центров; об их строении в настоящее время ничего не известно.

Голограммы с дифракционной эффективностью до 30%, угловой расходимостью дифрагированного луча порядка  $1'$  и практически неограниченным временем хранения могут быть записаны с использованием фото-преобразования простые  $\rightarrow$  коллоидные центры окраски.

Коллоидные центры в кристаллах флюорита были впервые описаны в [7] (см. также [8,9]). В [10,11] было показано, что они декорируют имеющиеся в кристалле дислокации. ЭПР электронов проводимости в коллоидных частицах с  $g$ -фактором 1.999 наблюдался в [8]. С коллоидными центрами связана полоса поглощения в области  $550\text{--}650\text{ мкм}$  [8]. В [12–14] была предпринята попытка описания формы и спектрального положения этой полосы в рамках теории Ми.

В настоящей работе проведено изучение коллоидных частиц в аддитивно окрашенных кристаллах флюорита методами спектроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Исследована зависимость конфигурации

этих частиц от концентрации анионных вакансий, определяемой режимом окрашивания. Показано, что коллоидные частицы представляют собой двумерные наноразмерные образования, определенным образом ориентированные в кристаллической решетке и влияющие на ее механические свойства. С увеличением концентрации анионных вакансий, вводимых при окрашивании кристалла, коллоидные частицы сливаются в протяженные области, сохраняющие двумерную структуру (фрагменты металлической пленки), однако их основная масса сохраняется в виде изолированных частиц. При дальнейшем увеличении концентрации значительная часть структурных дефектов кристалла оказывается сконцентрированной в этих фрагментах.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Аддитивно окрашивались кристаллы флюорита, используемые для изготовления фотолитографических элементов. Они изготавливались из особо чистого исходного материала с содержанием редкоземельных примесей на уровне десятых долей ppm и щелочных примесей на уровне сотых долей ppm. Окрашивание производилось в установке „тепловая труба“ [15,16], обеспечивающей практически независимое регулирование основных параметров процесса, температуры образца и давления парогазовой смеси (гелия и паров кальция–лития), определяющей давление окрашивающего агента, кальция [17]. Два образца были окрашены при температуре 830°C и парциальном давлении паров кальция  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr (образец № 1) и  $8 \cdot 10^{-3}$  Torr (образец № 2). Один образец был окрашен при температуре 870°C и давлении паров кальция  $3 \cdot 10^{-2}$  Torr (образец № 3). Окрашивались неориентированные образцы кристаллов  $\text{CaF}_2$  размером  $10 \times 10 \times 20$  mm, в которых получали равномерную по объему окраску (рис. 1). После окрашивания из центральной части образцов (по высоте) вырезались пластинки, на которых производилось измерение спектров поглощения, и пластинки для приготовления сколов для АСМ-измерений.

Как показано в [17], при условиях окрашивания, имевших место для образца № 1, в кристалл вводятся анионные вакансии (и электроны) в концентрации порядка единиц  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . При этом образуются преимущественно простые центры окраски, хотя образец содержит некоторое количество коллоидных центров. Условия окрашивания образца № 2 обеспечивают концентрацию анионных вакансий на уровне единиц  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  и преимущественное образование коллоидных центров. При температуре 830°C, обычной для окрашивания фторида кальция, дальнейшее повышение давления паров кальция до величин порядка  $10^{-2}$  Torr практически не изменяет концентрацию вакансий в окрашенном образце [17]. Температура 870°C является аномально высокой для данной процедуры. При этой температуре поверхность образца подвергается сильной эрозии, особенно



Рис. 1. Фотография образца № 1.

на участках, контактирующих с контейнером, в котором находится образец.

После вырезания пластин для регистрации спектров и АСМ-измерений оставшаяся часть образца № 1 подвергалась длительному облучению ультрафиолетовым (УФ) излучением ртутной лампы высокого давления ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) при температуре 200°C. Подобная фототермическая обработка приводит к почти полному преобразованию простых центров окраски, доминирующих в этом образце, в коллоидные центры [12,13]. Из облученного образца также вырезались пластинки для измерений.

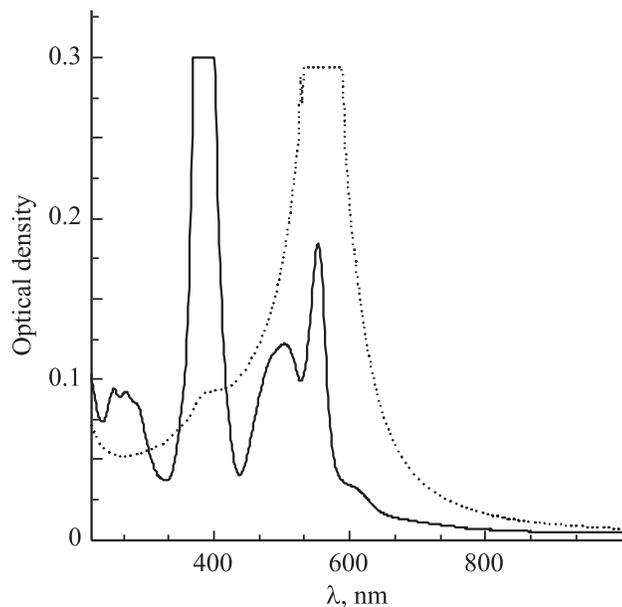
Спектры поглощения образцов измерялись при комнатной температуре на спектрофотометрах Hitachi-340 и Cary-500.

АСМ-изображения производились на свежих сколах<sup>1</sup> в прерывисто-контактном режиме при помощи сканирующего зондового микроскопа P47-SPM-MDT (Россия, NT-MDT). Использовали кремниевые кантилеверы TL02 (Mikromasch, Эстония) со следующими параметрами: резонансная частота  $f \sim 60 \text{ kHz}$ , радиус закругления острия  $R \leq 10 \text{ nm}$ , константа жесткости  $k \sim 3 \text{ N/m}$ . Исследование образцов проводилось в условиях чистого помещения TRACKPORE ROOM'05 с контролируемыми параметрами воздушной среды (температура  $24 \pm 0.05^\circ\text{C}$ , влажность  $40 \pm 1\%$ ).

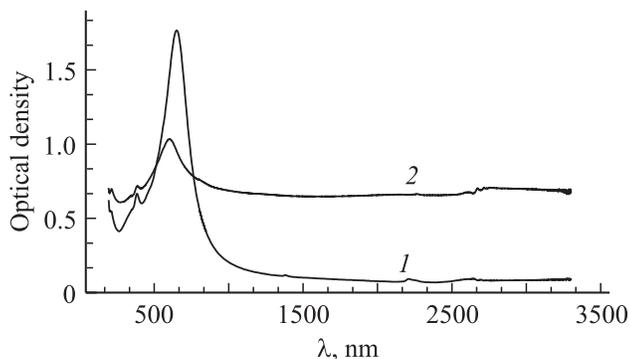
## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показан общий вид аддитивно окрашенного образца № 1. Обращает на себя внимание светлое окаймление, примыкающее к граням образца. Оно

<sup>1</sup> Кристаллы флюорита скалываются по плоскостям {111}.



**Рис. 2.** Спектры поглощения образца № 1 после аддитивного окрашивания (сплошная линия) и УФ-облучения окрашенного образца ртутной лампой высокого давления,  $\lambda = 365$  nm (пунктир).



**Рис. 3.** Спектры поглощения образцов № 2 (1) и 3 (2).

обусловлено следующим обстоятельством. После того как осуществлено однородное окрашивание образца, продолжение процедуры не приводит к увеличению концентрации вакансий и электронов в объеме. Это связано с тем, что концентрации анионных вакансий и электронов, генерируемых на поверхности образца и в окрашенной приповерхностной области, уравниваются. Источником этих компонентов в приповерхностном слое является термическая диссоциация центров окраски. По окончании процедуры окрашивания печь, нагревающая образец и навеску металла, являющуюся источником паров, выключается, и контейнер с образцом медленно охлаждается для предотвращения термического повреждения образца. При этом давление паров металлов, окрашивающих кристалл, резко понижается, так что образец оказывается в атмосфере практически

чистого гелия. Ввиду отсутствия паров металла вблизи поверхности окрашивание прекращается. Вместе с тем диссоциация центров окраски в приповерхностном слое какое-то время продолжается после выключения нагрева.<sup>2</sup> Следствием этого является поток анионных вакансий и электронов из объема к поверхности. Результатом является частичное обесцвечивание приповерхностного слоя.

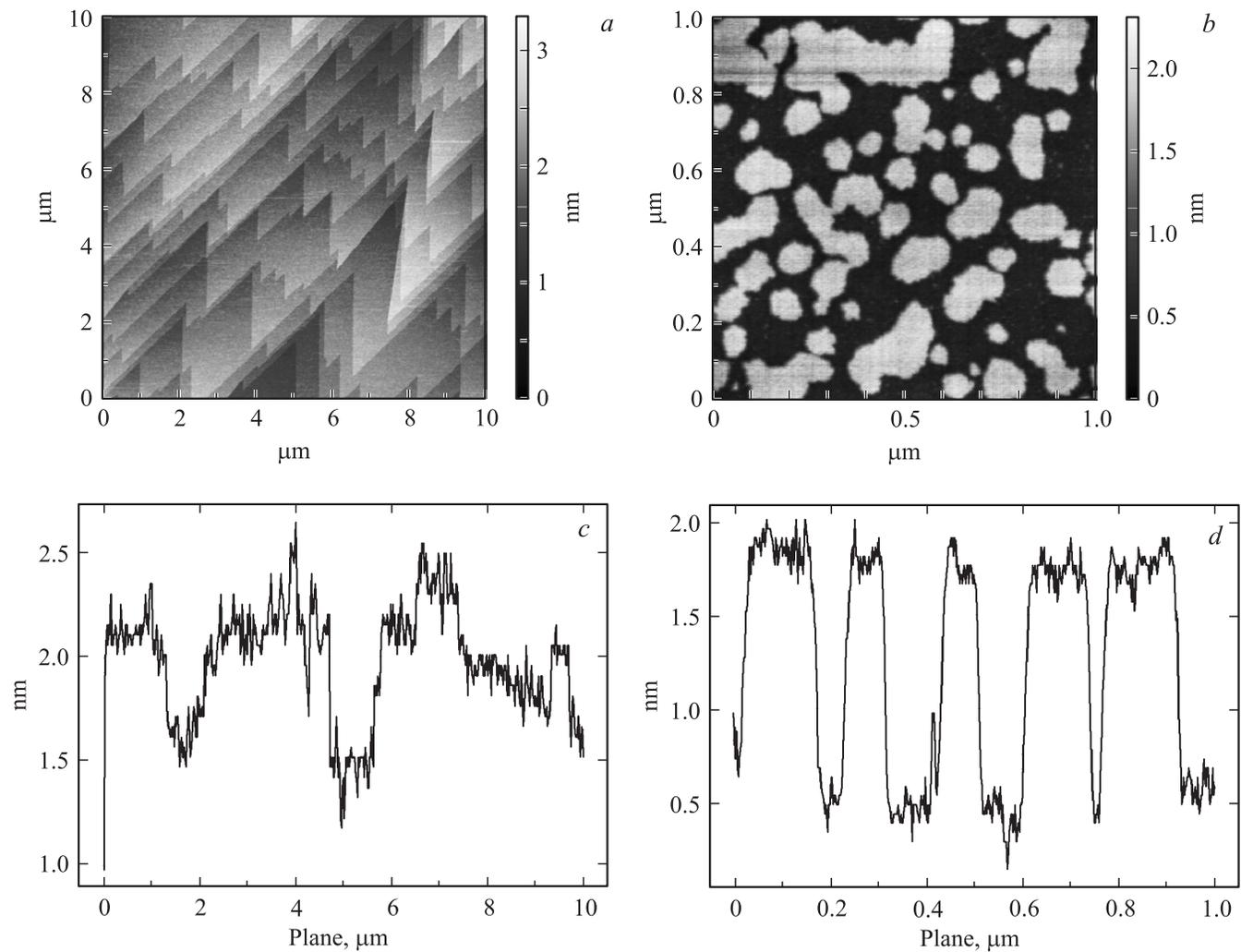
На рис. 2 показан спектр поглощения образца № 1 после аддитивного окрашивания. Полосы поглощения в этом спектре принадлежат простым центрам окраски, за исключением слабо выраженного плеча при  $\sim 600$  nm, наличие которого свидетельствует о небольшом количестве коллоидных центров, присутствующих в этом образце. УФ-облучение при  $200^\circ\text{C}$  практически полностью преобразует простые центры окраски в коллоидные центры.

На рис. 3 приведены спектры образцов № 2 и 3. Спектр образца № 2 аналогичен спектру УФ-облученного образца № 1. Спектр образца № 3 радикально отличается от спектра образца № 2. Интенсивность полосы поглощения коллоидных центров значительно уменьшается, и появляется интенсивное неселективное поглощение, которое охватывает видимую и регистрируемую спектрофотометром часть инфракрасного спектра. Подобное поглощение характерно для тонких металлических пленок.

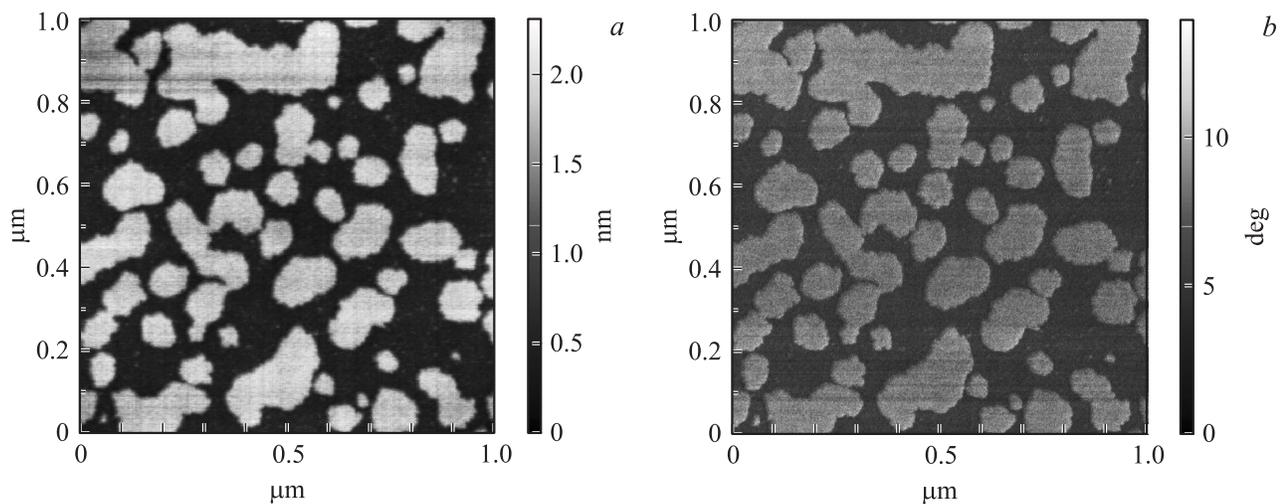
АСМ-исследование окрашенных кристаллов  $\text{CaF}_2$  показало, что на поверхности сколов наблюдаются два типа особенностей: ступени, как правило, треугольной формы, обнаруживаемые и в неокрашенных кристаллах,<sup>3</sup> а также островки округлой или произвольной формы, которые в неокрашенных кристаллах не наблюдаются. На рис. 4 представлены топографические изображения поверхности скола образца № 1 (рис. 4, *a* и *b*) и профили сечений изображений (рис. 4, *c* и *d*) в центральной его области. Масштаб представленных изображений выбирался таким образом, чтобы можно было проанализировать особенности рельефа поверхности как на микроскопическом (рис. 4, *a* и *c*), так и субмикроскопическом уровне (рис. 4, *b* и *d*). Из изображения поверхности скола большего масштаба (рис. 4, *a*) видно, что поверхность скола несовершенна, видны эшелоны ступеней треугольной формы. Анализ профиля сечений показывает (рис. 4, *c*), что высота большинства ступеней составляет  $\sim 0.5$  nm, что соответствует параметру элементарной ячейки флюорита. Мелкомасштабная структура кристалла (рис. 4, *b*) демонстрирует большое количество островков округлой или удлиненной формы с латеральными размерами, которые варьируются в пределах от 30 до 200–300 nm. Эти островки занимают значительную часть поверхности. Их высота, как это видно из профиля сечения (рис. 4, *d*), постоянна

<sup>2</sup> Массивный образец охлаждался до комнатной температуры в течение примерно одного часа.

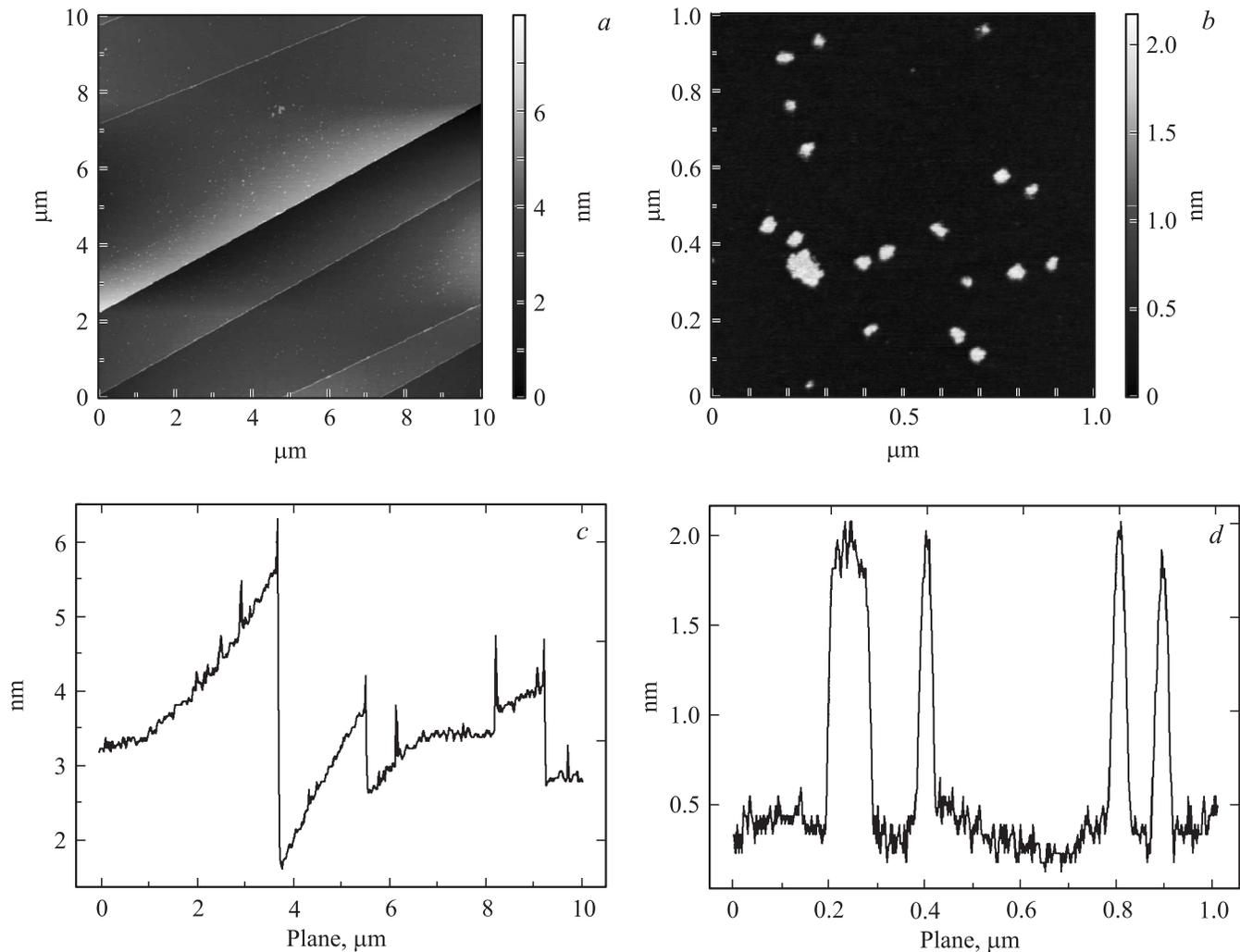
<sup>3</sup> Ребра ступеней соответствуют линиям пересечения различных плоскостей типа {111}.



**Рис. 4.** Топографические изображения и соответствующие им профили сечений поверхности скола кристалла  $\text{CaF}_2$  (образец № 1, центральная часть).



**Рис. 5.** Мелкомасштабное топографическое изображение (*a*) и соответствующее ему изображение, полученное в режиме фазового контраста (*b*), поверхности скола кристалла  $\text{CaF}_2$  (образец № 1, центральная часть).



**Рис. 6.** Крупномасштабное (*a*) и мелкомасштабное (*b*) топографические изображения и соответствующие им профили сечений поверхности скола (*c, d*) кристалла  $\text{CaF}_2$  (образец № 1, краевая область).

и составляет 1.3–1.4 nm. По-видимому, эти островки представляют собой коллоидные частицы. Следует отметить, что АСМ-исследования проводились на воздухе, т. е. наблюдаемые островки являются продуктом реакции металла с атмосферой.

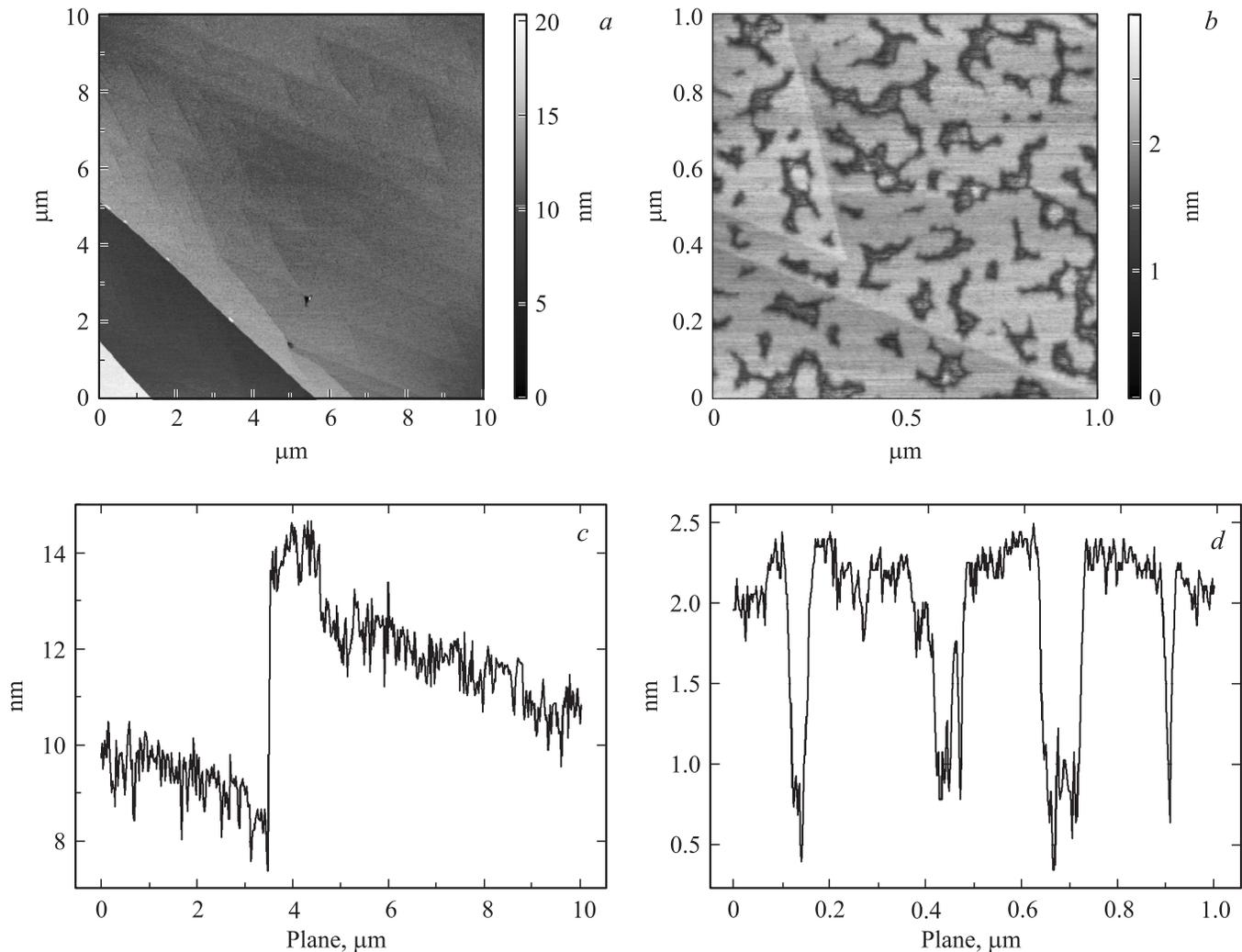
Изображения, полученные в режиме фазового контраста, также демонстрируют качественное различие в физико-химических свойствах островков и регулярной поверхности скола (рис. 5).

Анализ изображения краевого участка поверхности скола (рис. 6) свидетельствует о большом кристаллографическом совершенстве этого участка. Крупномасштабное изображение (рис. 6, *a*) выявляет атомарно-гладкие участки шириной 2–5  $\mu\text{m}$ . Из профиля сечения (рис. 6, *c*) видно, что высота ступеней равна или кратна параметру элементарной ячейки. Мелкомасштабная структура (рис. 6, *b*) показывает наличие коллоидных частиц, однако их количество невелико по сравнению с центральной областью образца, а размеры меньше

(в среднем  $\sim 50$  nm). Однако они имеют ту же высоту, что и в центральной области (рис. 6, *d*).

АСМ-исследование центральной части образца № 2, содержащего большую концентрацию анионных вакансий, нежели образец № 1, показывает, что поверхность скола становится еще более несовершенной (рис. 7, *a*) — наблюдаются эшелоны ступеней различной высоты, кратной параметру элементарной ячейки (рис. 7, *c*). Тонкая структура поверхности (рис. 7, *b*) также претерпевает существенные изменения — островки объединяются, образуя подобие фрагментов пленки с порами произвольной формы и различных размеров. Тем не менее высота слившихся островков (или глубина пор) остается равной 1.3–1.4 nm (рис. 7, *d*).

АСМ-изображение образца № 1, подвергнутого УФ-облучению, в общем сходно с изображением образца № 2. Имеет место слияние островков и меньшее по сравнению с образцом № 1 совершенство поверхности. Таким образом, сходство АСМ-изображений коррелиру-



**Рис. 7.** Крупномасштабное (*a*) и мелкомасштабное (*b*) топографические изображения и соответствующие им профили сечений поверхности скола (*c, d*) кристалла  $\text{CaF}_2$  (образец № 2, центральная часть).

ет со сходством спектров этих образцов и подтверждает идентификацию наблюдаемых островков как коллоидных частиц.

Следует отметить, что для всех исследованных образцов края ступеней продкорированы коллоидными частицами (фрагментами пленок).

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что коллоидные частицы металла в кристалле флюорита представляют собой двумерную структуру. При увеличении концентрации они имеют тенденцию агрегировать в крупные образования (фрагменты пленки). О формировании таких фрагментов убедительно свидетельствует спектр образца № 3 (рис. 3).

Отметим следующее на первый взгляд противоречивое обстоятельство. В спектрах образца № 1, подвергнутого УФ-облучению, и образца № 2 неселективное („металлическое“) поглощение отсутствует, в то же время их АСМ-изображения демонстрируют наличие указанных фрагментов.

Формально объяснить это противоречие можно в рамках следующих предположений.

1) Лишь малая доля нестехиометрических атомов кальция<sup>4</sup> в образце № 1, подвергнутом УФ-облучению, и в образце № 2 ассоциирована во фрагменты пленок, основная их часть содержится в коллоидных частицах.

2) Фрагменты пленок концентрируются в отдельных плоскостях (111).

3) Кристалл раскалывается именно по таким плоскостям.

Далее приведено обоснование этих предположений. Единичная коллоидная частица, образующаяся в структуре флюорита, является источником напряжений. Наиболее вероятной кристаллической модификацией этой частицы является  $\alpha$ -модификация кальция, представляющая ту же гранцентрированную кубическую ре-

<sup>4</sup> Очевидно, концентрация нестехиометрических атомов кальция равна концентрации анионных вакансий, введенных в процессе аддитивного окрашивания.

шетку, что и структура флюорита. Однако в отличие от последней эта решетка образована атомами одного типа. Несмотря на отсутствие в ней фтора, постоянная этой решетки несколько больше, чем постоянная решетки флюорита,<sup>5</sup> что и является источником указанных напряжений. Решетка флюорита является наиболее слабой (имеет наименьший модуль упругости) по направлениям  $\langle 111 \rangle$  и соответственно скалывается по плоскостям  $\{111\}$ . Это обстоятельство стимулирует формирование коллоидных частиц в этих плоскостях при окрашивании кристаллов. Повышенная плотность коллоидных частиц в этих плоскостях уменьшает трещиностойкость образца по направлению  $\langle 111 \rangle$ . Таким образом, концентрация коллоидов в отдельных плоскостях  $\{111\}$  — это „самоусиливающийся“ процесс, приводящий в конечном счете к слиянию коллоидных частиц во фрагменты пленок, покрывающих значительную часть этих плоскостей. Образец скалывается именно по этим плоскостям, поэтому они и проявляются на топографическом изображении скола. Вместе с тем образование коллоидных частиц — это статистический процесс. Хотя в отдельных плоскостях  $\{111\}$  и происходит образование пленочных структур, но основную часть высокоагрегированных дефектов образуют коллоидные частицы, хаотически рассеянные по всему объему кристалла. Об этом свидетельствуют спектры поглощения образца № 1, подвергнутого УФ-облучению, и образца № 2 (рис. 2 и 3).

Тенденция коллоидных частиц группироваться в отдельных плоскостях  $\{111\}$  и скалывание кристалла именно по этим плоскостям объясняет и тот факт, что при сравнительно незначительном содержании коллоидных частиц в образце № 1 они занимают существенную часть поверхности скола.

По-видимому, при окрашивании образца № 3 в кристалл вводится столь большая концентрация анионных вакансий,<sup>6</sup> что значительная их часть оказывается ассоциированной в пленочные образования, что и демонстрирует спектр поглощения этого образца (рис. 3). Критическая длина волны, ниже которой расположена область прозрачности (область действительных значений коэффициента преломления), характерная для хорошо проводящих металлических пленок [18], равна для кальция примерно  $1175 \text{ \AA}$ ,<sup>7</sup> т.е. расположена вне регистрируемой области спектра.

Металлические включения натрия как продукты радиолиза кристаллов NaCl, являющегося результатом их облучения электронами с энергией 0.5 MeV при 100°C,

<sup>5</sup> Это связано с различием характера связи в этих решетках: для кальция эта связь имеет металлический характер, во флюорите степень ионности связи равна примерно 80%.

<sup>6</sup> Возможно, на уровне  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Принципиальная возможность создания столь высокой концентрации вакансий в аддитивно окрашенных кристаллах флюорита была показана для кристаллов, легированных редкоземельными ионами [17]. Однако форма спектра поглощения образца № 3 не позволяет дать оценку концентрации в нем анионных вакансий методами, использованными в этой работе.

<sup>7</sup> При оценке использовалась масса свободного электрона [18].

описаны в работе [19]. В зависимости от дозы эти включения представляют собой либо изолированные частицы приблизительно круглой формы диаметром 1–3 nm, либо квазилинейные 1D-образования, имеющие отчетливую фрактальную структуру (наряду с ними наблюдаются также изолированные частицы) или — при максимальных дозах — двумерные пучки связанных линейных образований, также имеющие фрактальный характер.

Следует отметить, что АСМ-исследования в [19] проводились в условиях высокого вакуума. Представляли бы значительный интерес аналогичные исследования на аддитивно окрашенных кристаллах CaF<sub>2</sub>.

## 4. Заключение

Таким образом, в настоящем исследовании показано, что металлические частицы, образующиеся в процессе аддитивного окрашивания кристаллов флюорита, представляют собой двумерные образования, рассеянные по всему объему окрашенного образца. Толщина этих образований составляет 1.3–1.4 nm при латеральных размерах от десятков nm до 200–300 nm. При суммарной концентрации нестехиометрических атомов кальция в этих частицах на уровне единиц  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  в отдельных плоскостях спайности  $\{111\}$  имеет место повышенная концентрация этих частиц, приводящая к их слиянию во фрагменты металлических пленок, имеющих ту же толщину, что и отдельные частицы. Эти фрагменты могут покрывать значительную часть указанных плоскостей. Обусловленные ими механические напряжения приводят к тому, что образец скалывается именно по таким плоскостям. Однако основная масса атомов кальция существует в подобном кристалле в виде рассеянных по его объему изолированных частиц. При дальнейшем увеличении концентрации атомов кальция значительная их часть оказывается ассоциированной во фрагменты пленок.

## Список литературы

- [1] А.С. Щеулин, А.К. Купчиков, А.И. Рыскин. Опт. и спектр. **103**, 522 (2007).
- [2] А.С. Щеулин, А.К. Купчиков, А.Е. Ангервакс, А.И. Рыскин. Опт. и спектр. **103**, 664 (2007).
- [3] А.С. Щеулин, А.В. Вениаминов, Ю.Л. Корзинин, А.Е. Ангервакс, А.И. Рыскин. Опт. и спектр. **103**, 668 (2007).
- [4] А.С. Щеулин, А.В. Коклюшкин, Е.В. Цыганкова, А.И. Рыскин. Опт. и спектр. **104**, 1028 (2008).
- [5] В.А. Грановский, М.Д. Кудрявцев, А.И. Рыскин, А.С. Щеулин. Опт. и спектр. **106**, 855 (2009).
- [6] А.Е. Ангервакс, В.А. Грановский, М.Д. Кудрявцев, А.И. Рыскин, А.С. Щеулин. Опт. и спектр. **108**, 871 (2010).
- [7] E. Mollwo. Nachr. Gessel. Wiss. Gottingen **6**, 79 (1934).
- [8] H.W. den Hartog. Color centers in alkaline earth fluorides. Thesis. Groningen University (1969).
- [9] H.W. den Hartog, W. Tinbergen, W.G. Perdok. Phys. Status Solidi **2**, 347 (1970).

- [10] W. Bontinck, W. Dekeyser. *Physica* **22**, 595 (1956).
- [11] W. Bontinck, S. Amelinckx. *Phil. Mag.* **2**, 94 (1957).
- [12] V.M. Orera, R. Alkala. *Phys. Status Solidi A* **38**, 621 (1976).
- [13] V.M. Orera, R. Alkala. *Phys. Status Solidi A* **44**, 717 (1977).
- [14] V.M. Orera, R. Alkala. *Solid State Commun.* **27**, 1109 (1978).
- [15] C.Z. Van Doorn. *Philips Res. Rep.* **4**, 1 (1962).
- [16] А.С. Щеулин, Т.С. Семенова, Л.Ф. Корякина, М.А. Петрова, А.К. Купчиков, А.И. Рыскин. *Опт. и спектр.* **103**, 673 (2007).
- [17] А.С. Щеулин, Т.С. Семенова, Л.Ф. Корякина, М.А. Петрова, А.Е. Ангервакс, А.И. Рыскин. *Опт. и спектр.* **110**, 660 (2011).
- [18] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела.* Физматгиз, М. (1962). С. 298.
- [19] R. Gaynutdinov, D.I. Vainshtein, S.J. Hak, A. Tolstikhina, H.W. den Hartog. *Rad. Eff. Def. Solids* **158**, 77 (2003).