

# Металлические пленки на поверхности ЩГК, образованные в процессе термодиффузии внутрикристаллической примеси

© Л.И. Брюквина, Е.А. Ермолаева, С.Н. Пидгурский, Л.Ф. Суворова\*, В.М. Хулугуров

Иркутский филиал Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, 664033 Иркутск, Россия

\* Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, 664033 Иркутск, Россия

E-mail: rubin@ilph.irk.ru

(Поступила в Редакцию 15 марта 2005 г.)

В окончательной редакции 20 мая 2005 г.)

Впервые обнаружено, что на поверхности щелочно-галогидных кристаллов LiF и NaF, активированных переходными металлами Co, Ni, Mn, в процессе термодиффузии внутрикристаллических примесей образуются пленки, состоящие из структур преимущественно переходного металла. Показано, что толщина и плотность пленки, а также состав различаются в зависимости от условий термообработки кристаллов. Образцы отжигались при температурах от 473 до 1073 К в вакууме и на воздухе. Поверхностные структуры, полученные обработкой кристаллов в вакууме, проявляют магнитные свойства. Исследования, проведенные методами оптической, рентгенофлуоресцентной и электронной спектроскопии, позволяют предположить механизмы образования пленок переходного металла в процессе термического отжига.

PACS: 61.72.Ji, 66.30.Jt

Широкое применение тонкопленочных структур на основе переходных металлов вызывает постоянный интерес к их получению и исследованию. Методы целенаправленного создания тонких металлосодержащих пленок хорошо известны, однако о пленочных структурах переходных элементов, образующихся на поверхности кристаллов щелочных галогидов в процессе их термообработки, ранее не сообщалось.

Авторы работы [1] обнаружили в спектре поглощения термообработанного кристалла LiF:Co<sup>2+</sup> две новые относительно широкие полосы с максимумами при 282 и 416 nm, не связанные с поглощением внутрикристаллических примесей, природу которых они не исследовали. Нами выяснено, что эти полосы обусловлены кобальтсодержащими поверхностными структурами [2].

Было обнаружено также, что в процессе высокотемпературной обработки на поверхности исходных или  $\gamma$ -облученных кристаллов LiF и NaF с примесями Co, Ni, Mn образуются тонкие пленки, представляющие значительный интерес в связи с выяснением механизмов термостабилизации лазерных центров, механизмов встраивания примесей в кристаллы, структуры примесных центров, а также в связи с возможным применением таких пленок в нелинейных оптических приборах, для записи информации при использовании их в качестве оптических и магнитных носителей и др.

## 1. Экспериментальные методики и образцы

Кристаллы отжигались в лабораторной печи Snol в температурном интервале от 473 до 1023 К в вакууме  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Торр и на воздухе. Температура устанавлива-

лась со скоростью нагрева/охлаждения 150 К/ч и поддерживалась на заданном уровне с точностью  $\pm 5$  К. После высокотемпературного отжига кристаллы охлаждались до 573 К, после чего вынимались из печи на воздух. Оптические спектры поглощения измерялись в УФ- и видимом диапазонах на спектрофотометре Carl Zeiss Specord UVVIS, в ИК-диапазоне — на IFS 25. Рельеф и структура поверхности, а также ее состав изучались с помощью оптического отражательного микроскопа Carl Zeiss Axio-Lab при увеличении  $10^3$  и растрового электронного микроскопа SEM 525M фирмы Phillips, методика исследования на котором включала напыление на поверхность кристаллов слоя золота толщиной около 5 nm. Изучение структуры поверхности и элементный анализ на содержание кобальта и никеля в пленках были проведены также с помощью растрового электронно-зондового микроанализатора Superprobe-733 фирмы Jeol (Япония). Измерения проводились при ускоряющем напряжении 15 kV, токе поглощенных электронов 20 nA и размере зонда 1  $\mu$ m. На поверхность кристалла напылялся проводящий слой углерода толщиной около 25 nm. В качестве образцов сравнения использовались японские стандартные образцы — металлические Ni и Co. Анализировались различные точки поверхности кристаллов вдоль профиля по сколу и различные точки поверхности на глубине порядка 1  $\mu$ m. Анализ на содержание кислорода в пленке, полученной на воздухе, проводился на рентгеновском спектрофлуориметре S4 Pioneer немецкой фирмы Bruker AXS. Исследование магнитных свойств полученных пленок проводилось методом вращательных моментов на вращательном анизометре с  $H \sim 10$  kOe.

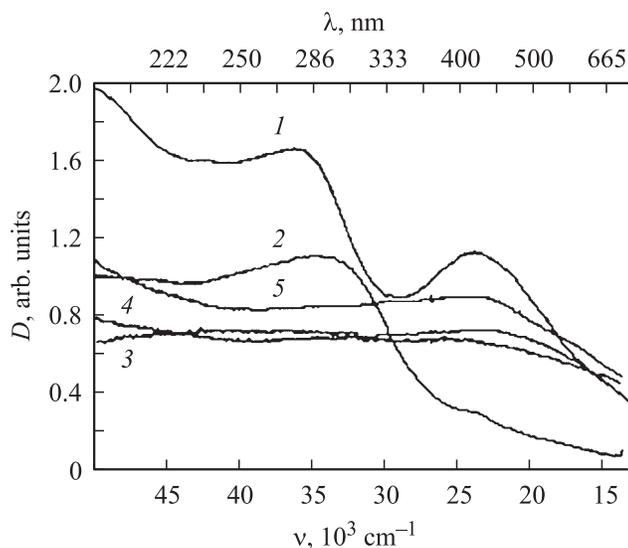
Изучались щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК) LiF и NaF, выращенные в инертной атмосфере с примесями

переходных металлов Ni, Co и Mn, а также с примесями Mg, Ca, Ba, Sr, и щелочно-земельные фториды  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  с примесями Co и Ni.

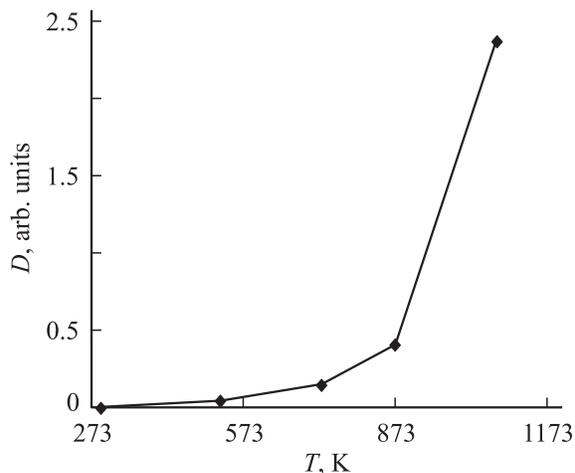
## 2. Экспериментальные результаты

В кристаллах LiF и NaF значительная доля примесей встраивается в решетку методом замещения катионов матрицы, о чем свидетельствует наличие соответствующих полос поглощения в УФ- и видимой областях спектра [3]. Кристаллы с никелем окрашены в светло-зеленый цвет, с кобальтом — в розовый. Цвет образующихся пленок лежит в интервале от серого до коричневого и черного. Установлено, что такие пленки образуются только на ЩГК с примесями переходных металлов и не образуются на кристаллах щелочно-земельных фторидов с примесями переходных металлов и на ЩГК, активированных другими двухвалентными катионными примесями. На рис. 1 приведены спектры поглощения термообработанных кристаллов с пленками. Спектр LiF:Co содержит две полосы с максимумами при 282 и 416 nm, в спектрах NaF:Co и NaF:Mn содержится по одной явно выраженной полосе поглощения в области 400–450 nm, в спектре LiF:Ni присутствует полоса при 285–294 nm. Спектр кристалла LiF:Ni, отожженного в вакууме, отличается тем, что в нем нет каких-либо заметных полос, а имеется ровное „плато“ в области 200–500 nm.

Изучалась зависимость интенсивности поглощения поверхностных структур на длине волны 600 nm (такая длина волны была выбрана потому, что в этой области не поглощают внутрикристаллические примеси) от времени термообработки при постоянной температуре (873 K). В кристалле LiF:Co с учетом погрешности эксперимента зависимость носит линейный характер



**Рис. 1.** Спектры поглощения пленок на кристаллах. 1 — LiF:Co, 2 — LiF:Ni, 3 — LiF:Ni (отожжен в вакууме), 4 — NaF:Co, 5 — NaF:Mn.

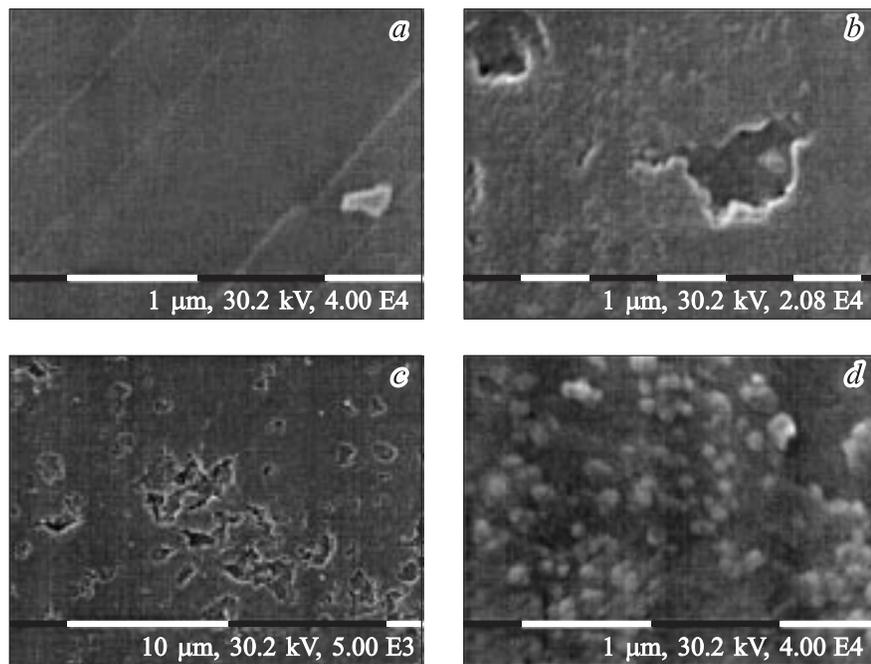


**Рис. 2.** Температурная зависимость поглощения пленки на поверхности кристалла LiF:Ni, отожженного на воздухе.

до времени отжига около 7 h. Дальнейшее увеличение времени отжига привело к образованию пленки, плотность которой была столь высока, что в спектре наблюдалось сплошное поглощение в УФ- и видимой областях. Длительность отжига, при которой происходит насыщение роста плотности пленки, определялась на образце LiF:Ni, с которого пленку шлифовывали и вновь подвергали термическому отжигу (873 K). Выяснено, что после 40 h отжига скорость роста пленки начинает уменьшаться. Следует особо отметить, что при этих экспериментах не изменялась интенсивность полосы поглощения в видимой области, принадлежащей двухвалентным ионам никеля в узлах решетки [3]. Также изменялась в процессе отжига интенсивность широких полос колебательных инфракрасных спектров поглощения кристаллов в области комплексов с водородной связью типа  $\text{OH} \dots \text{O}$  и  $\text{OH} \dots \text{F}$  ( $1800\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Наличие этих полос свидетельствует о том, что, несмотря на то что выращивание кристаллов производилось в инертной атмосфере, кислородсодержащие примеси присутствуют в исходных образцах.

В кристаллах NaF:Co и NaF:Mn при отжиге при 873 K в течение 1–7 h интенсивность линий в спектре поглощения пленки линейно увеличивается, одновременно наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения пленки с 400 до 488 nm в NaF:Co и с 408 до 444 nm в NaF:Mn. Кроме того, при температурах отжига выше 723 K в кристалле LiF:Ni наряду с широкой полосой в области 285–294 nm появляется более коротковолновая широкая полоса с максимумом при 221 nm.

Во всех изучаемых кристаллах исследовалась зависимость интенсивности полосы поглощения пленки на длине волны 294 nm от температуры отжига при постоянном времени выдержки (1 h). Установлено, что она носит нелинейный характер (рис. 2). При 623 K начинается заметное образование пленки, а наиболее интенсивно она образуется в интервале температур 873–1073 K.



**Рис. 3.** Электронные снимки поверхностей кристаллов. *a* — исходный необработанный LiF:Ni; *b, c* — LiF:Co и LiF:Ni, отожженные на воздухе при температуре 873 К (1 h); *d* — LiF:Ni, отожженный в вакууме. Параметры, имеющие значение для интерпретации полученных изображений (масштаб, ускоряющее напряжение и увеличение), указаны в нижней части снимков.

Наблюдения динамики образования пленок, проведенные с помощью оптического отражательного микроскопа, выявили образование на начальной стадии отжига (от 573 до 873 К при длительности отжига 1 h) отдельных „островков“ диффундирующей на поверхность примеси (зерна примеси имеют коричневый оттенок), а на последующих стадиях — их укрупнение и объединение. Вдоль границ блоков и линий роста кристалла зерна примеси расположены более густо, а на расстоянии от них — менее плотно и равномерно, при этом имеются области неправильной формы размером 2–3 μm, где зерна примеси вообще отсутствуют. Отжиг при 873 К в течение 1 h приводит к образованию неоднородной поверхностной пленки с большей средней плотностью, чем на предыдущих стадиях отжига. При этом наряду с гранулами примеси размером менее 1 μm наблюдаются области выделения примеси площадью до 140 μm<sup>2</sup>. В отдельных областях проявляются кристаллики примеси размером до 1 μm.

На снимках, полученных с использованием растрового электронного микроскопа, на поверхности отожженных при температуре 873 К на воздухе (в течение 2 h) кристаллов видно наличие „ямок“ произвольной формы площадью около 1–2 μm<sup>2</sup> (рис. 3, *b, c*). Увеличение в  $4 \cdot 10^4$  раз, позволяющее получить разрешение для частиц размером порядка 100 nm и менее, не выявило каких-либо отдельных структур в пленке.

Электронный снимок кристалла, отожженного в вакууме  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Торр, отличается от снимка кристалла, отожженного на воздухе. На рис. 3, *d* представлен снимок

поверхности кристалла LiF:Ni, отожженного при 873 К в вакууме. Видно, что пленка структурирована, размеры этих структур составляют порядка 200–300 nm.

Элементный анализ показал существенно повышенное содержание кобальта и никеля в пленках по сравнению с отжигаемым кристаллом LiF (табл. 1). В действительности кобальта и никеля в пленке больше, поскольку электронный зонд захватывал не только пленку, но и часть кристалла под ней с общим размером 1 μm, что соответствует диаметру зонда.

С помощью микроанализатора Superprobe-733 было определено содержание примеси никеля вдоль профиля по сколу кристалла в образцах без пленки и с пленкой (начиная от пленки на верхней поверхности кристалла, затем в глубь кристалла, заканчивая пленкой на нижней поверхности). Расстояние между анализируемыми точками (диаметр зонда равнялся 1 μm) изменялось от 1 μm вблизи поверхности кристалла (десять первых

**Таблица 1.** Результаты определения концентрации Co и Ni в кристаллах LiF

Co в кристалле, wt.%	Co в пленке, wt.%	Ni в кристалле, wt.%	Ni в пленке, wt.%
0.171	16.356	0.924	7.333
0.187	13.688	1.070	7.492
0.215	22.128	1.167	10.508
0.163	16.258	1.083	9.604
0.183	14.079	1.066	8.011

**Таблица 2.** Результаты определения концентрации Ni в образце с пленкой и в необработанных образцах

Образец	Верхняя пленка	2 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$	350 $\mu\text{m}$	500 $\mu\text{m}$	999 $\mu\text{m}$	Нижняя пленка
Ni в LiF с пленкой, wt.%	6.935	0.169	0.206	0.450	0.614	0.561	0.245	10.13
Ni в LiF без пленки, wt.%	1.058	1.096	1.086	1.058	1.070	0.924	1.083	1.067

точек по сколу) до 50  $\mu\text{m}$  по его глубине (остальные точки кристалла). Из всех анализируемых точек в табл. 2 приведены восемь значений концентрации никеля в произвольно выбранных точках, расположенных по вертикали вдоль скола и отражающих наблюдающуюся закономерность.

Исследование кристаллов LiF:Ni с пленкой на растровом микроскопе, которым снабжен микроанализатор Superprobe-733, подтвердило наличие пленки на поверхности кристалла с более высоким, чем внутри кристалла, содержанием Ni. Из рис. 4, *a, b* следует, что пленка после двухчасового отжига не сплошная и имеет различную толщину, что согласуется с результатами определения содержания никеля на поверхности кристалла с пленкой. Толщина пленки зависит от времени отжига и изменяется от десятков нанометров до нескольких микрон. На рис. 4, *c* показана пленка в другом месте кристалла.

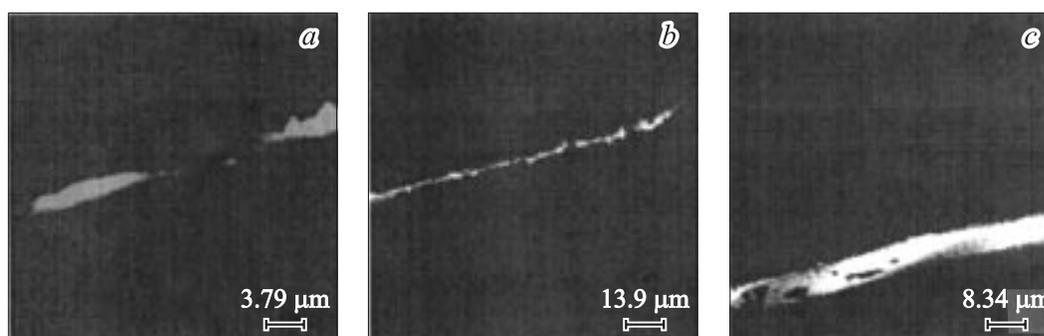
Результаты анализа рентгенофлуоресцентным методом показали, что кислород в пленке, полученной обработкой на воздухе, в 2 раза больше, чем на поверхности монокристалла без пленки. Анализ на содержание углерода не проводился, но, поскольку углеродсодержащих газов в атмосфере воздуха существенно меньше, чем кислорода, наличие углерода в пленке может быть незначительным.

Кристаллы LiF:Ni, термообработанные в вакууме, обнаружили магнитную чувствительность, что позволило оценить среднюю магнитную толщину пленок в кристаллах, отожженных в течение 2–4 h, которая оказалась равной 18–180 Å.

### 3. Обсуждение результатов

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что на поверхности кристаллов LiF и NaF, активированных примесями переходных металлов Ni, Co и Mn, в процессе термического отжига образуются пленки, в составе которых находятся малоразмерные структуры с преобладающим содержанием переходных металлов. На основании анализа спектров поглощения можно предположить, что это рассеивающие частицы, поскольку полуширина полос значительна (рис. 1) и не изменяется с температурой. В пользу рассеивающей природы частиц свидетельствует и то, что при увеличении времени отжига максимум полосы в спектре смещается в сторону длинных волн, что может быть связано с укрупнением рассеивающих металлсодержащих частиц. Появление при температурах отжига на воздухе выше 723 K в кристалле LiF:Ni наряду с широкой полосой в области 285–294 nm более коротковолновой, также широкой полосы с максимумом при 221 nm может указывать на два типа центров разного размера и, вероятно, разного состава.

Результаты элементного анализа показывают, что среднее содержание кобальта в пленке на два, а никеля на порядок выше, чем в монокристалле LiF (табл. 1). Повышенное содержание переходного металла в пленке подтверждают и результаты исследований, проведенных с помощью растрового микроскопа. Следовательно, в пленке содержится преимущественно переходный металл. Результаты элементного анализа на содержание



**Рис. 4.** Электронные снимки скола кристалла с пленкой. *a* и *b* — пленка в одном и том же месте кристалла (масштаб снимка *a* в 3.7 раза больше, чем снимка *b*); *c* — пленка в другом месте кристалла; светлым показана пленка, снизу — подложка, сверху — кристалл.

кислорода показывают наличие кислорода в пленке, полученной отжигом на воздухе. Термообработка кристаллов в вакууме  $\sim 10^{-5}$  Торг приводит к образованию пленки, отличающейся по спектру и составу от полученной отжигом на воздухе. Поверхность кристалла LiF:Ni после отжига в вакууме (873 К, 2h) имеет характерный металлический блеск с зеркальным отражением. Спектр поглощения отличается от такового для кристалла, отожженного в атмосфере, при прочих равных условиях (рис. 1). Это позволяет предположить, что в спектре преобладает отражение света и полученная пленка состоит преимущественно из металлических малоразмерных структур.

Заметно различаются электронные снимки поверхностей кристаллов, обработанных на воздухе и в вакууме. Из рис. 3 видно, что поверхности кристаллов с пленкой, полученной на воздухе, представляют сплошное поле с редкими неоднородностями произвольного характера, которые представляют собой углубления с крайне неровными краями. Из этого можно сделать вывод, что поверхностная структура аморфна или обусловлена ультрадисперсным состоянием пленки [4,5], размерность структуры которой может проявиться на молекулярном или атомном уровне, а незанятые пленкой области неправильной формы площадью приблизительно  $1-2 \mu\text{m}^2$  свидетельствуют о незавершенном формировании пленки (рис. 3, b, c). Поскольку увеличение в  $4 \cdot 10^4$  раз, позволяющее получить разрешение для частиц размером порядка 100 nm и менее, не выявило каких-либо отдельных структур, структуры, образующиеся на поверхности кристалла, являются наноразмерными.

Пленка, полученная в вакууме (рис. 3, d), структурирована, и размеры этих структур составляют порядка 200–300 nm. Возможно, при отжиге в вакууме на поверхности происходит образование нанокластеров переходного металла. Нельзя, однако, исключать и роль атмосферных газов в образовании данных наноструктур, таких как кислород, углерод, поскольку они еще в значительной концентрации присутствуют при степени вакуума  $\sim 10^{-5}$  Торг. О том, что поверхностные структуры, полученные обработкой кристаллов в вакууме, представляют собой кластеры переходного металла свидетельствуют и измерения магнитных свойств. Такими свойствами обладают пленки, полученные отжигом в вакууме.

Результаты элементного анализа состава пленки согласуются с физико-химическими преобразованиями, которые могут происходить на поверхности и в приповерхностном слое кристалла в условиях нашего эксперимента. В пленке, полученной обработкой монокристаллов на воздухе, могут быть малоразмерные структуры, содержащие различные оксиды кобальта, которые при нагревании выше  $400^\circ\text{C}$  переходят в  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Оксиды кобальта и их кристаллы могут иметь цвета от серого, коричневого и темно-коричневого до черного. Полученные нами кобальтсодержащие пленки имеют цвета от преимущественно коричневого и темно-коричневого

до серого и черного в зависимости от условий обработки кристаллов. Пленки кобальта, полученные в вакууме  $10^{-5}$  Торг, имеют серо-черный цвет с металлическим блеском. Внешние отличия пленок, полученных на воздухе и в вакууме, подтверждают результаты приведенных выше исследований, свидетельствующие об уменьшении содержания оксидов в поверхностных структурах, полученных в вакууме, и о преобладании в них включений металлического кобальта. Никельсодержащая пленка также может иметь в своем составе оксиды никеля. В процессе отжига может также образовываться дифторид никеля, который затем на воздухе может окисляться до NiO при высокой температуре. Оксиды никеля в зависимости от условий получения могут менять окраску от серого до черного. Полученные нами пленки никеля имеют цвета от серого до черного. Как и кобальтовая пленка, никелевая пленка, полученная в вакууме, имеет металлический блеск и другой цвет, чем пленка, полученная на воздухе, что указывает на преобладание в составе малоразмерных поверхностных структур включений никеля.

Таким образом, полученные результаты однозначно позволяют судить о том, что внутрикристаллические примеси переходных металлов в процессе термического отжига диффундируют на поверхность ЦГК и концентрируются в тонком слое (не более единиц микрон). В образовании поверхностных малоразмерных структур принимают участие атмосферные газы.

Механизм диффузии может включать в себя два альтернативных процесса. С одной стороны, можно предположить, что диффузия обусловлена подвижностью примесно-вакансионных диполей  $\text{Me}^{2+}\text{V}_c^-$  ( $\text{V}_c^-$  — катионная вакансия). Однако отсутствие пленок на ЦГК, содержащих элементы других химических групп (Mg, Ca и др.), и на кристаллах с другим типом решетки ( $\text{CaF}_2:\text{Co}$ ,  $\text{MgF}_2:\text{Co}$ ,  $\text{MgF}_2:\text{Ni}$ ) свидетельствует о том, что либо этот механизм распространяется только на примесно-вакансионные диполи переходного металла, либо механизм диффузии иной. С другой стороны, выход процесса образования пленки на насыщение в сошлифованных и вновь отожженных образцах и в то же время наблюдающаяся по спектрам поглощения неизменность концентрации примеси никеля в узлах замещения указывает на то, что примеси металла диффундируют не из регулярных узлов решетки, а из междоузлий, дислокаций, пор, границ блоков кристалла и т.д. В пользу такого механизма свидетельствует и то, что в процессе получения пленки суммарное содержание металла в кристалле уменьшается почти в 2 раза (табл. 2), а в спектрах поглощения ионов никеля в узлах замещения изменений не происходит. Анализ изменения концентрации примеси вдоль скола кристалла с пленками на верхней и нижней поверхностях показывает, что при используемых режимах обработки наиболее эффективно процесс диффузии идет в приповерхностном слое (табл. 2) размером до  $4 \mu\text{m}$ , где концентрация переходного металла становится почти в

5 раз меньше, чем в исходном образце. В остальном кристалле процесс диффузии приводит к уменьшению концентрации примеси в среднем в 2 раза по сравнению с исходным образцом. При большем времени отжига, вероятно, концентрация примеси переходного металла внутри кристалла станет еще меньше.

## Список литературы

- [1] V.M. Khulugurov, V.N. Salomatov, A. Vassilikou-Dova, V.I. Baryshnikov, I.M. Kalogeras, S. Grigorakakis, S.K. Makarov. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 7005 (1999).
- [2] В.М. Хулугуров, Л.И. Брюквина, С.Н. Пидгурский, Е.А. Ермолаева, А.В. Тьков. Сб. докл. IX Междунар. конф. „Физико-химические процессы в неорганических материалах“. Кемерово (2004). Т. 2. С. 213.
- [3] W. Hayes, G.D. Jones, R.W.H. Stevenson. Appendix in: W. Hayes, J. Wilkens. *Proc. Roy. Soc. A* **281**, 1386, 340 (1964).
- [4] В.С. Жигалов, Г.И. Фролов, Л.И. Квеглис. *ФТТ* **40**, 11, 2074 (1998).
- [5] Y. Yosida, S. Shida, T. Ohsuna. *J. Appl. Phys.* **76**, 4533 (1994).