

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ Ni НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ LiF

©2009 Л.И. Брюквина¹, Н.В. Леонова²

¹ Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН

² Иркутский государственный технический университет

Поступила в редакцию 09.10.2009

В работе исследованы свойства, структура и механизм образования поверхностной пленки наноразмерных кластеров никеля, образованной в течение термической диффузии в кристаллах LiF:Ni. Интенсивность полосы 405 нм, соответствующей ионам никеля в узлах кристаллической решетки, уменьшается не существенно, но содержание никеля в поверхностных центрах увеличивается. Преимущественным является механизм ускоренной диффузии вдоль дислокаций кристалла.

Ключевые слова: *термическая диффузия, поверхностная пленки, нанокластеры, монокристалл LiF, примесь Ni*

Монокристаллы фторида лития широко применяются в оптике, лазерной физике, в дозиметрии, в оптических и медицинских приборах. Кроме того, они являются кристаллами, имеющими простейшую кубическую решетку, поэтому представляют интерес для физики твердого тела как модельные ионные кристаллы. Изучение механизмов встраивания примесей в кристаллическую решетку LiF, стабильность примесных центров, получение оптически высококачественных кристаллов имеют большое значение для их применения в науке, промышленности, медицине и других областях.

Авторами работы [1] было впервые установлено образование поверхностной пленки никеля в течение термообработки кристаллов LiF:Ni. Увеличение металла-активатора в поверхностной пленке указывало на термодиффузию примесного металла к поверхности кристалла. Было установлено, что состав и структура поверхностных центров зависят от условий отжига. Наблюдение за динамикой образования пленки при помощи оптического отражательного микроскопа с увеличением 10^3 , показало, что в начале процесса происходит образование отдельных «островков» примесипереходного металла, на последующих стадиях – их интеграция и укрупнение [2]. Исследования, выполненные при помощи электронного микроскопа SEM 525M фирмы Philips показали, что на поверхности кристаллов,

отожженных при температуре 873 К на воздухе (2 часа), образуются «ямки» произвольной формы с размерами, приблизительно, 1-2 мкм² (рис. 1, а). Таким образом, металлосодержащие примеси не полностью покрывают поверхность кристалла. Увеличение $4 \cdot 10^4$ позволило увидеть частицы размерами 100 нм и менее.

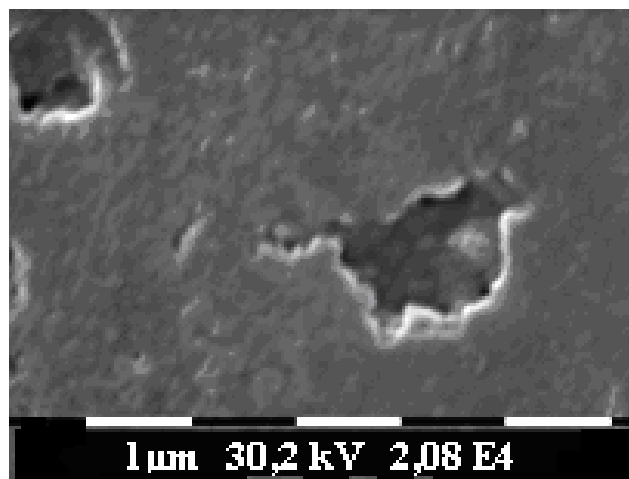
Вследствие тепловой обработки кристаллов LiF:Ni в вакууме ($\sim 10^{-5}$ Торр) выявились другие свойства поверхностных структур. Поверхность кристалла приобрела металлический блеск с зеркальным отражением в результате отжига в вакууме (873 К, 2 часа). На рис. 1, б - а поверхность кристалла LiF:Ni, отожженного при 873 К в вакууме [2]. Из рисунка видно, что пленка структурирована и размеры структур 200-300 нм. Были исследованы щелочно-галоидные кристаллы LiF и NaF, выращенные в инертной атмосфере с примесями переходных металлов Co и Mn, и с примесями Mg, Ca, Ba, Sr и фториды щелочноземельных металлов CaF₂, MgF₂ с примесями Co и Ni [2]. Установлено, что пленка образуется только на щелочно-галоидных кристаллах с примесями переходных металлов и не образуется на щелочно-галоидных кристаллах, активированных другими двухвалентными катионными примесями и на щелочноземельных фторидах с примесью переходных металлов.

Цель нашего исследования – установление механизма образования поверхностных наноразмерных структур в течение высокотемпературной диффузии примеси переходного металла в кристаллах фторида лития. Также необходимо установить, насколько эффективно происходит процесс термической диффу-

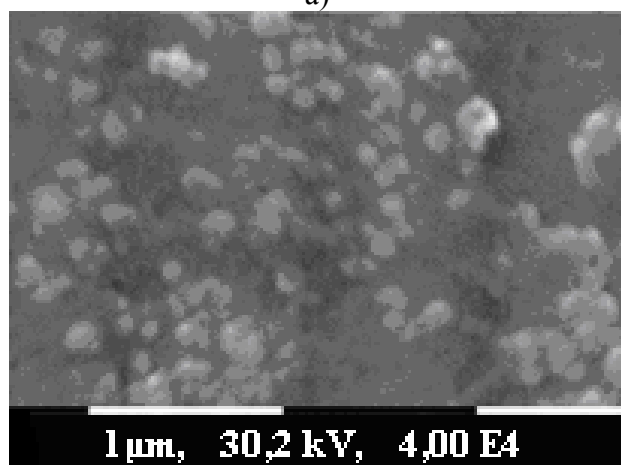
*Брюквина Любовь Ильинична, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.
E-mail: baikal@ilph.irk.ru*

*Леонова Наталья Всеволодовна, кандидат химических наук, доцент кафедры радиоэлектроники и телекоммуникационных систем.
E-mail: anleonova@mail.ru*

зии других металлических примесей в данных кристаллах. Изучение процессов термодиффузии металлических примесей в ионных кристаллах является важной научной задачей, поскольку такие кристаллы, в частности, фториды щелочных металлов с Ni^{2+} , используются как лазерные элементы. Поверхностная пленка никеля на поверхности кристаллов состоит из наноразмерных частиц, которые при определенных условиях получения и последующей обработки могут быть применимы в сфере нанотехнологий.



а)



б)

Рис. 1. Электронные снимки кристаллов, отожженных при температуре 873 К (1 час): а – LiF:Ni, отожженный в воздухе, б – LiF:Ni, отожженный в вакууме (в нижней части снимка указаны масштаб, ускоряющее напряжение и увеличение)

Также термодиффузию металлических примесей из кристаллов щелочных фторидов надо учитывать при выращивании кристаллов, так как при создании лазерной среды со стабильными центрами окраски примеси двухвалентных металлов часто играют роль стабилизирующих центры окраски примесей. Лазерная

кристаллическая среда с центрами окраски, стабилизированными катионными примесями, может быть недолговечной в случае относительно легкой диффузии примесей из кристалла.

Экспериментальные образцы и результаты. Кристаллы LiF:Ni были выращены из соли LiF марки УФ в инертной атмосфере с добавлением в расплав 0,2 % безводной соли NiF_2 методом Чохральского. Для изучения возможности формирования поверхностной пленки из других, кроме переходных, металлов в течение термодиффузии исследовались также кристаллы LiF:Mg, LiF:Ca, LiF:Ba, LiF:Sr. Известно, что в спектрах поглощения ионов Ni^{2+} в узлах кристаллической решетки LiF фиксируется несколько полос поглощения. Наиболее интенсивная из них имеет максимум при $\lambda_{max}=405$ нм при комнатной температуре. С помощью спектрометра Carl Zeiss Specord UVVIS изучалась зависимость интенсивности полосы с максимумом при $\lambda_{max}=405$ нм от температуры отжига кристалла LiF-Ni на воздухе при 673 К. После 2 часов отжига интенсивность полосы 405 нм увеличилась, после 6 часов отжига интенсивность полосы 405 нм была максимальной (рис. 2). Термообработка кристалла LiF:Ni при различных температурах в пределах часа показала, что полоса поглощения ионов Ni^{2+} при $\lambda_{max}=405$ нм растет с увеличением температуры отжига.

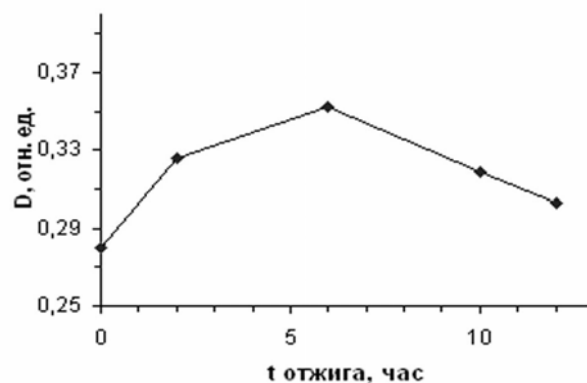


Рис. 2. Зависимость оптической плотности центров при $\lambda_{max}=405$ нм от времени отжига при температуре 673 К

Концентрация примеси Ni вдоль профиля кристалла была определена с помощью электронного микроанализатора Superprob 733 фирмы Jeol (Япония). Анализ показал, что в кристалле, не подвергнутом термической обработке, концентрация примеси Ni была около 1 вес% во всех точках. После отжига при 873 К в верхней пленке было 6, 8 вес%, в нижней – 7,4 вес% примеси Ni. Концентрация примеси

Ni внутри образца уменьшилась в сравнении с исходным термически необработанным образцом. Распределение примеси вдоль профиля оказалось неодинаковым (табл. 1). Из таблицы

следует, что после отжига концентрация примеси Ni в ближайших слоях к пленке меньше, чем в середине кристалла.

Таблица 1. Распределение примеси никеля вдоль профиля отожженного кристалла LiF:Ni в 10 равноотстоящих точках от верхней до нижней пленки

№ точки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ni, вес%	0,168	0,366	0,490	0,606	0,558	0,676	0,594	0,480	0,510	0,209

Изучение поверхности кристаллов LiF:Mg, LiF:Ca, LiF:Ba, LiF:Sr до и после отжига при 873 К в течение часа с помощью отражательного микроскопа с увеличением 1000 не выявило каких-либо существенных изменений на поверхности. В то же время на поверхности кристаллов LiF:Ni and LiF:Co появились темные точки размером более 1 мкм после отжига в течение часа уже при 573 К, которые с увеличением температуры увеличились в размерах. Таким образом, установлено, что поверхностная пленка образуется на кристалле LiF только с примесью переходных металлов. Нами были изучены радиационно-обработанные щелочно-галоидные кристаллы. Установлено, что миграция примеси металла к поверхности кристалла происходит более интенсивно в облученных радиацией кристаллах.

Обсуждение результатов и заключение. Среди основных механизмов диффузии существуют: механизм обмена местами атомов, междоузельный механизм, диффузия по вакансиям, диффузия вдоль линий дислокаций [3]. Любой кристалл пронизывает множество дислокаций. Дислокации, особенно краевые, создают сильно сжатые и сильно растянутые места кристаллической решетки. Большие атомы замещающей примеси движутся в растянутые, маленькие – в сжатые места. Междоузельные примеси, особенно большие, движутся в области растянутой кристаллической решетки около дислокации. Такие процессы являются энергетически выгодными, поэтому около дислокаций образуются скопления примесей. Области кристалла с растянутой кристаллической решеткой около дислокации являются каналами облегченной диффузии [4].

Увеличение интенсивности полосы поглощения ионов Ni_a²⁺ после отжига при 673 К может быть связано с началом термической миграции ионов никеля из различных линейных и объемных дефектов типа дислокаций, границ зерен и пустот. Затем из объемных дефектов и атомных кластеров в объемных дефектах ионы никеля могут двигаться

механизмом диффузии замещения, т.е. мигрировать по кристаллической решетке при помощи вакансий. Уменьшение количества ионов Ni_a²⁺ после 6 часов отжига при 673 К (рис. 2) связано с их миграцией по кристаллу и выходом на поверхность. Рост полосы 405 нм достигает насыщения при данной температуре, затем интенсивность полосы 405 нм снова увеличивается при отжиге при более высокой температуре.

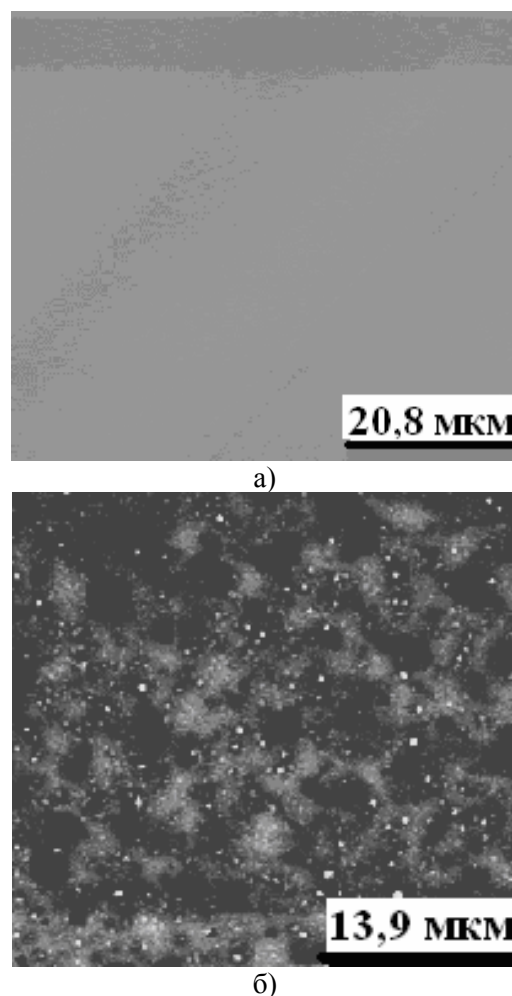


Рис. 3. Снимки поверхностной пленки исходного (а) и отожженного (б) кристаллов LiF:Ni, полученные при помощи электронного микроанализатора Superprob 733 фирмы Jeol (Япония)

Поскольку при образовании поверхностной пленки интенсивность полосы 405 нм, принадлежащей диполям $\text{Ni}^{2+}-\text{V}_c^-$, почти не уменьшается, а концентрация Ni в кристалле уменьшается, то можно предполагать, что миграция Ni происходит преимущественно из дислокаций и других объемных дефектов кристалла. Это доказывается уменьшением концентрации Ni внутри кристалла (табл. 1) и неоднородностью металлической пленки, которая формируется из отдельных «островов» примеси, которые затем увеличиваются в размерах (рис. 3).

Диффузия примеси Ni создает градиент концентрации примеси в кристалле от центра кристалла к его поверхностям (табл. 1). Более плотная пленка никеля образуется на облученных кристаллах, поскольку линейных и объемных дефектов в них существенно больше, чем в исходных кристаллах [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Хулугуров, В.М. Наноразмерные структуры на поверхности лазерных щелочно-галогидных кристаллов, активированных переходными металлами / В.М. Хулугуров, Л.И. Брюквина, С.Н. Пидгурский и др. // Сборник докладов IX Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах», г. Кемерово. – 2004. – С. 213-215.
2. Брюквина, Л.И. Металлические пленки на поверхности ЩГК, образованные в процессе термодиффузии внутрикристаллической примеси / Л.И. Брюквина, Е.А. Ермолаева, С.Н. Пидгурский др. // ФТТ. – 2006. – Т.48, №1. – С. 64-69.
3. Shewmon, P.G. Diffusion in Solids. – N.Y.: McGraw-Hill Book Co., 1963. – 203 p.
4. Schober, T. Qualitative observation of misfit dislocation arrays in low and high angle twist grain boundaries / T. Schober, R.W. Balluffi // Philos. Mag. – 1970. – V. 21. – P. 109-123.
5. Kubo, K. Lattice Expansion in LiF Crystals by Neutron Irradiation / K. Kubo, H. Motohashi // J. Phys. Soc. Japan. – 1963. – V. 18, №11. – P. 1694-1696.

THE MECHANISM OF THE FORMATION OF NANOSCALE Ni CLUSTERS ON SURFACES OF LiF CRYSTALS

© 2009 L.I. Bryukvina¹, N.V. Leonova²¹ Irkutsk Branch of Laser Physics Institute SB RAS² Irkutsk State Technical University

In this work the research of properties, structure and the mechanism of formation of a surface film of nanoscale clusters of nickel, created during thermal diffusion in LiF:Ni crystals, has been made. The surface film consists of impurity Ni and of products of thermal decomposition of atmospheric gases. Intensity of a 405 nm band (Ni_a^{2+}) has very small decreases, but the amount of a nickel impurity on surface of LiF:Ni has increases. The accelerated diffusion along dislocations is observed mainly.

Key words: *thermal diffusion, surface film, nanoclusters of Ni, monocrystal LiF, impurity of Ni*