

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК КРИСТАЛЛОВ CaF_2 И BaF_2 , АКТИВИРОВАННЫХ Eu , Ce , Sm , Tm , СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2007 г. Л. И. Брюквина*, канд. физ.-мат. наук; С. Н. Пидгурский*; Е. А. Ермолаева**;
Л. Ф. Суворова***, канд. физ.-мат. наук

* Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, г. Иркутск

E-mail: rubin@ilph.irk.ru

** Иркутский государственный университет, г. Иркутск

*** Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

Изучены пленки наноразмерных частиц, полученные на поверхности ионных кристаллов CaF_2 и BaF_2 с примесями редкоземельных металлов Eu , Ce , Sm , Tm в процессе термодиффузии внутрикристаллической примеси. После отжига кристаллов CaF_2 в их оптических спектрах появляются две полосы с максимумами около 270–280 нм и 390 нм, которые исчезают после снятия тонкого поверхностного слоя. В ИК спектрах кристаллов CaF_2 поверхностные центры имеют интенсивные полосы 1100–1150 см^{-1} , 3640 см^{-1} и средней интенсивности широкую полосу 3100–3700 см^{-1} . В ИК спектре термообработанного кристалла $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ появляются интенсивные полосы 855–960 см^{-1} наряду с полосами 1100–1150 см^{-1} , 3640 см^{-1} и 3100–3700 см^{-1} . Установлено, что в состав поверхностных центров входят ионы примесного редкоземельного металла и продукты термического разложения атмосферных газов.

Коды OCIS: 310.0310.

Поступила в редакцию 25.10.2006.

Введение

В последнее время активно изучаются объекты, включающие компоненты субмикроскопического размера (сотни нанометров) и наночастицы (размером менее 100 нм), имеющие принципиально новые качества и позволяющие внедрять их в системы большего масштаба. Такие объекты можно получить, создавая, например, поверхностные пленки различных материалов на тех или иных подложках. Изучение условий образования наночастиц в поверхностных пленках, их свойств и возможностей использования является особо актуальным для современной физики. Наноматериалы и нанотехнологии уже сейчас имеют широкие области применения, а в будущем, вероятно, будут определяющими для многих сфер жизнедеятельности.

Нами изучались поверхностные пленки наноразмерных частиц, не специально создаваемые теми или иными методами на поверхности подложки, а пленки наноразмерных частиц, полученные на поверхности ионных кристаллов в процессе термодиффузии внутрикристаллической примеси.

Нами ранее установлено, что в щелочно-галогенидных кристаллах LiF и NaF с примесями переходных металлов Co , Ni , Mn образуются поверхностные пленки примесного металла в процессе высокотемпературной диффузии [1]. Последующее изучение нами щелочно-земельных кристаллов CaF_2 и BaF_2 с примесями редкоземельных металлов Eu , Ce , Sm ,

Tm также выявило образование поверхностных пленок вследствие высокотемпературного отжига. Изучение процессов, происходящих при образовании пленки на монокристаллах CaF_2 и BaF_2 с редкоземельными примесями, представляется важным с точки зрения выяснения механизмов термодиффузии и преобразования внутренних дефектов. Эти процессы могут происходить либо посредством перемещения металлических примесей и их комплексов с анионными примесями вдоль объемных дефектов типа дислокаций, пор, границ зерен с последующим выходом наружу, либо миграцией примесно-вакансионных диполей и выходом диполей как одиночных, так и их объединений на поверхность кристалла. Изучение поверхностных пленок на ионных кристаллах, образованных в процессе термодиффузии, в составе которых присутствуют частицы размером менее 100 нм с преимущественным содержанием примесного редкоземельного металла, важно с точки зрения понимания механизма образования и природы наночастиц. Эти исследования могут привести к созданию полезных разработок в области нанотехнологий.

Образцы и экспериментальная методика

Кристаллы CaF_2 и BaF_2 были выращены методом Стокбаргера в графитовых тиглях в вакууме. В некоторых кристаллах регистрируются кислородные примеси из-за присутствия их в остаточной

вакуумной атмосфере. Примеси редкоземельных металлов Eu, Ce, Sm, Tm вводились в кристаллы путем добавления солей соответствующих фторидов в расплав.

Кристаллы отжигались в лабораторной печи Snol в температурном интервале от 473 К до 1023 К в вакууме 10^{-4} – 10^{-5} Торр и на воздухе. Температура устанавливалась со скоростью нагрева/охлаждения 150 К/ч и поддерживалась на заданном уровне с точностью ± 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. Изучение поверхностных структур и анализ содержания примеси в пленках были выполнены с помощью рентгеновского электронно-зондового микроанализатора Superprobe-733 (Jeol, Japan). Измерения проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе поглощенных электронов 20 нА, диаметре электронного пучка 1 мкм и времени счета 40 с. Поверхность кристалла была покрыта проводящим углеродным слоем толщиной 25 нм. Образцы $\text{LiEu}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{LiCe}(\text{WO}_4)_2$ были использованы как образцы сравнения. Анализировались различные точки поверхности исходных и отожженных кристаллов.

Экспериментальные результаты

В табл. 1 представлено содержание примесей редкоземельного металла в исследуемых кристаллах, определенное с помощью рентгеновского электронно-зондового микроанализатора Superprobe-733. Для определения концентраций анализировались различные точки поверхности исходных кристаллов с помощью электронного зонда.

Наличие кислородной примеси определялось косвенно по полосе поглощения в области 200 нм. В выращенных кристаллах CaF_2 по спектрам оптического поглощения кислородная примесь зарегистрирована только в одном кристалле по краю полосы около 200 нм. В спектре поглощения отожженного при 873 К в течение 10 час на воздухе

Таблица 1. Содержание примесей редкоземельного металла в исследуемых кристаллах

Кристалл	Eu, вес. %	Ce, вес. %	Dy, вес. %	Tm, вес. %
$\text{CaF}_2\text{:Eu, Ce}$	0,50–1,50	0,10	—	—
$\text{CaF}_2\text{:Eu}$	0,50	—	—	—
$\text{CaF}_2\text{:Dy}$	—	—	0,05–0,10	—
$\text{CaF}_2\text{:Tm}$	—	—	—	0,05–0,10
$\text{BaF}_2\text{:Ce}$	—	0,70–0,80	—	—

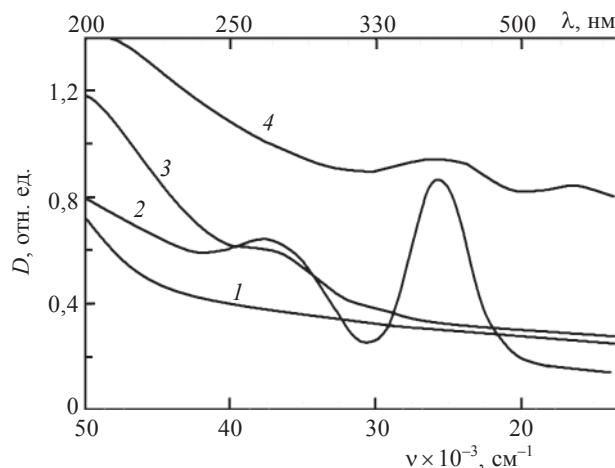


Рис. 1. Спектры поглощения исходного (1), отожженного на воздухе при 873 К в течение 10 час (2), отожженного и отшлифованного (3) кристалла $\text{CaF}_2\text{:Eu}$, отожженного на воздухе при 873 К в течение 2 час и 1073 К в течение 2 час кристалла $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ (4).

кристалла наряду с не изменившейся по интенсивности полосой 200 нм появилась полоса 390 нм. После снятия поверхностного слоя толщиной 0,05 мм полоса 390 нм исчезла из спектра, а полоса 200 нм уменьшилась в интенсивности на 15% по сравнению с исходным кристаллом. В спектре другого исходного кристалла $\text{CaF}_2\text{:Eu}$ (0,5 вес. %) не зарегистрировано каких-либо центров, поглощающих в области 200–1250 нм (рис. 1, кривая 1). После отжига этого кристалла при 873 К в течение 10 час спектр зафиксировал на фоне общего подъема спектральной линии, начиная с 200 нм, появление двух полос с максимумами около 270–280 нм и 390 нм. Край полосы 200 нм увеличился в интенсивности в 2,5 раза (рис. 1, кривая 2). После снятия слоя толщиной 0,05 мм спектр поглощения стал почти таким же, как исходного кристалла (рис. 1, кривая 3). В спектре поглощения исходного кристалла $\text{CaF}_2\text{:Eu}$ (~1,5%) наблюдаются полосы, характерные для иона Eu^{2+} , Eu^{3+} в кристаллической решетке CaF_2 [2]. Полосы, принадлежащие ионам Eu^{2+} и Eu^{3+} , в спектре отожженного при 873 К от 2 до 10 час на воздухе кристалла остались без изменения. В то же время поглощение в полосе 390 нм, появившейся в процессе отжига, с увеличением времени отжига увеличивалось (рис. 2). После снятия с кристалла тонкого (много тоньше, чем 0,05 мм) слоя полосы, принадлежащие иону Eu^{2+} , остались в спектре без изменения, а полоса 390 нм исчезла.

Отжиг всех кристаллов при 1073 К от 2-х до 4-х час на воздухе приводит к образованию визуально более плотных поверхностных пленок. В спектре наблюдается поглощение, край которого начи-

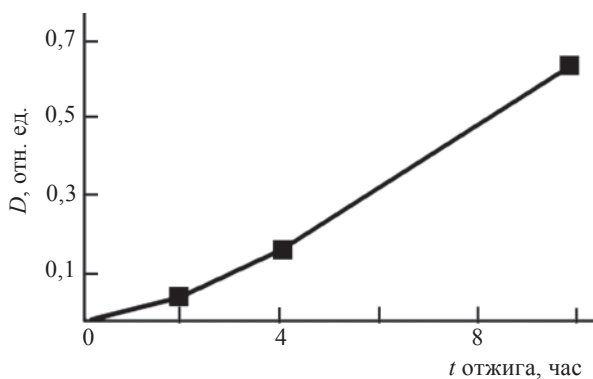


Рис. 2. Зависимость поглощения D в полосе 390 нм в спектре поглощения кристалла $\text{CaF}_2:\text{Eu},\text{Ce}$ от времени отжига при 873 К на воздухе.

нает регистрироваться только с 290 нм при тех же параметрах записи. После снятия с кристаллов тонкого поверхностного слоя спектры поглощения стали иметь вид спектров исходных необработанных кристаллов. В некоторых образцах полоса 270–280 нм осталась в спектре, хотя ее интенсивность уменьшилась до 10 раз.

В спектре исходного кристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ не наблюдается каких-либо полос. После отжига при 873 К в течение 2 часов и при 1073 К в течение 2 часов кристалл покрылся пленкой, которая проявила себя в спектре поглощения. До 290 нм спектр не прописался из-за высокой плотности пленки, затем, начиная с 290 нм, интенсивность поглощения немного уменьшилась. В спектре кристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ на фоне сплошного поглощения с оптической плотностью не ниже 0,8 наблюдаются два слабых по интенсивности максимума при 370–390 нм и 610 нм (рис. 1, кривая 4).

В спектре исходного кристалла $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ наблюдаются интенсивные полосы при 200 и 290 нм, принадлежащие кислородной примеси и Ce^{3+} в узлах решетки соответственно. После отжига на поверхности кристалла появляется пленка, спектр которой нельзя записать из-за высокой оптической плотности образовавшихся в пленке центров.

Спектры кристаллов CaF_2 и BaF_2 , отожженных при 1073 К в течение 2 часов в вакууме, не имеют никаких изменений по сравнению со спектрами исходных образцов.

При сканировании поверхности отожженного кристалла $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ электронным зондом микроанализатора Superprobe-733 (толщина зонда около

1 мкм) были обнаружены точки с повышенным содержанием примеси Eu (табл. 2).

Изучались также ИК спектры исследуемых кристаллов. Необработанные образцы CaF_2 с примесями не имеют полос поглощения. Лишь кристаллы $\text{CaF}_2:\text{Eu},\text{Ce}$ имеют ряд полос в области 2500–2900 см^{-1} (рис. 3, кривая 1). Эти полосы принадлежат центрам внутри кристалла, так как их интенсивность растет с увеличением толщины кристалла.

Отжиг кристаллов при 873 К на воздухе и в вакууме не показал каких-либо изменений в ИК спектрах.

Отжиг кристаллов при 1073 К на воздухе привел к появлению ионов гидроксила в узлах кристаллической решетки CaF_2 с полосой поглощения 3640 см^{-1} . Одновременно с этой полосой в ИК спектре наблюдаются широкая полоса водородных связей в области 3100–3700 см^{-1} и полосы в области 1100–1150 см^{-1} (рис. 3, кривая 2).

В спектре необработанного кристалла $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ содержится слабая полоса 855 см^{-1} . После отжига при 1073 К в течение 4 часов на воздухе в спектре появились интенсивные полосы 855–960 см^{-1} , 1100–1150 см^{-1} , 3640 см^{-1} и средней интенсивности широкая полоса 3100–3700 см^{-1} (рис. 4). Во всех отожженных при 1073 К на воздухе кристаллах наблюдающиеся полосы, кроме 3640 см^{-1} , связаны с поверхностными слоями, так как они исчезали из спектра после снятия тонкого слоя.

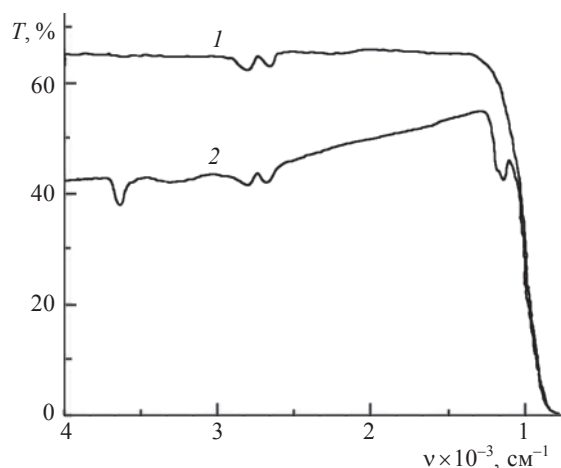


Рис. 3. ИК спектры исходного (1) отожженного на воздухе при 1073 К в течение 2 час (2) кристалла $\text{CaF}_2:\text{Eu},\text{Ce}$

Таблица 2. Содержание примеси Eu в поверхностных центрах отожженного кристалла $\text{CaF}_2:\text{Eu}$

Номер точки на поверхности	1	2	3	4	5	6	7
Содержание Eu (вес.%)	0,063	0,106	7,296	0,719	4,912	0,717	2,963

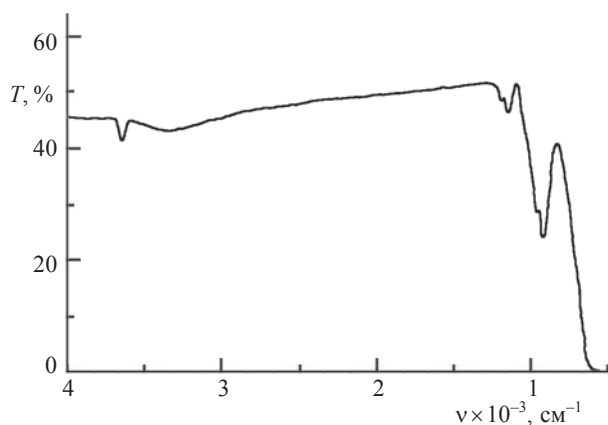


Рис. 4. ИК спектр кристалла $\text{BaF}_2\text{:Ce}$, отожженного на воздухе при 1073 К в течение 4 час.

Обсуждение результатов и выводы

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что на поверхности кристаллов CaF_2 и BaF_2 с примесями редкоземельных металлов Eu, Ce, Sm, Tm в процессе высокотемпературного отжига образуются поверхностные пленки. Эти пленки обнаруживаются визуально и спектроскопическим исследованием. В кристаллах $\text{CaF}_2\text{:Eu}$, Ce цвета пленок от темно-зеленого до зеленовато-желтого, в $\text{CaF}_2\text{:Sm}$ – голубовато-зеленоватые, в $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ – темно-зеленые и светло-зеленые, в $\text{CaF}_2\text{:Dy}$ – темно-зеленые в образцах с края буля. В кристаллах $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ пленки желтого цвета. Фториды, оксиды и гидрооксиды кальция – белые или бесцветные соединения. Оксиды и фториды редкоземельных металлов имеют цвета: EuF_2 – зеленовато-желтый, DyF_3 – зеленый, Tm_2O_3 – бледно-зеленый. В кристаллах $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ желтый цвет пленок может быть обусловлен как окисью бария, так и оксидами церия.

Анализ данных, полученных с помощью растрового электронно-зондового микроанализатора, показывает, что в отдельных точках поверхности отожженного кристалла $\text{CaF}_2\text{:Eu}$ концентрация примеси Eu больше (~ в 10 раз), чем в любой точке поверхности исходного кристалла (табл. 2). Размер микрообласти с повышенным содержанием Eu не более 1 мкм. Таким образом, в состав атомных кластеров, образующих поверхностную пленку в процессе термических преобразований в кристаллах $\text{CaF}_2\text{:Eu}$, входит примесь Eu.

Спектры обработанных в вакууме кристаллов не содержат никаких дополнительных полос по сравнению со спектрами исходных кристаллов. Это говорит о том, что в состав поверхностной пленки, полученной обработкой на воздухе, входят продукты термического разложения атмосферных приме-

сей или продукты термостимулированных реакций между атомами или молекулами поверхности и атмосферы. Появление полосы 390 нм вызвано образовавшимися поверхностными или приповерхностными дефектами, поскольку снятие тонкого поверхностного слоя приводит к ее исчезновению. Известно, что при температурах ≥ 823 К кислородная примесь входит в кристалл CaF_2 посредством реакций с атмосферными молекулами кислорода и парами воды [3]. Кислородная примесь фиксируется по краю полосы около 200 нм, обусловленной ионами O^{2-} в CaF_2 . В спектрах всех кристаллов, в которых наблюдается появление и увеличение интенсивности полосы 390 нм, растет и край полосы около 200 нм. Можно было бы связать таким образом образование дефектов, ответственных за полосу 390 нм, с диффузией кислородной примеси в приповерхностный слой кристалла в процессе отжига в виде ионов O^{2-} . Однако полоса ионов O^{2-} около 200 нм, присутствовавшая в спектре исходного кристалла, после отжига при 873 К в течение 10 часов на воздухе практически не изменила свою интенсивность, но полоса 390 нм появилась. При длительном отжиге диффузия кислорода распространяется на весь кристалл [3], а не только на приповерхностный слой. Следовательно, дефекты, поглощающие в области 390 нм, должны присутствовать во всем кристалле, если они связаны с диффузией кислородной примеси внутрь кристалла. Однако их можно убрать легким шлифованием поверхности, что указывает на поверхностный характер их образования. Исчезновение полосы 270–280 нм из спектра после легкого шлифования поверхности также указывает на поверхностный характер дефектов, ее образовавших. Сохранение ее в спектре уменьшенной до 10 раз после шлифования в некоторых кристаллах указывает, что дефекты, ответственные за полосу 270–280 нм, имеют не только поверхностный, но и приповерхностный характер. Таким образом, полосы 270–280 и 390 нм принадлежат поверхностным и приповерхностным дефектам, связанным с атмосферными примесями, поскольку не наблюдаются в спектрах отожженных в вакууме кристаллов. Полосы 270–280 и 390 нм связаны, также с редкоземельными активаторами, поскольку не наблюдаются в спектрах отожженных неактивированных кристаллов.

Наличие интенсивных полос 1100–1150, 3640 и широкой полосы 3100–3700 см^{-1} средней интенсивности в ИК спектрах кристаллов, отожженных при 1073 К, и отсутствие каких-либо полос в ИК спектрах кристаллов, отожженных при 873 К, указывают на присутствие продуктов разложения молекул воды в составе пленки. Термическое разложение молекулы воды происходит при 1073 К, что дока-

зывается появлением в ИК спектре полосы 3640 см^{-1} , принадлежащей ионам гидроксила в узлах кристаллической решетки. Принадлежность полосы 3640 см^{-1} ионам гидроксила в кристалле подтверждается тем, что она не меняет своей интенсивности при шлифовании поверхности. Широкая полоса $3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ обусловлена поверхностными дефектами. Она принадлежит молекулам воды и продуктам их термического разложения, участвующим в водородной связи типа $\text{OH}\dots\text{O}$. Полосы $1100\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ принадлежит поверхностным дефектам, не зависящим от матрицы кристалла и от примеси, поскольку наблюдаются в спектрах всех кристаллов и исчезают при легком шлифовании поверхности. Из анализа таблиц характеристических спектров следует, что данные полосы могут принадлежать валентным колебаниям --C--O--C-- связей или --C--OH связей. Полоса 855 см^{-1} в ИК спектре необработанного кристалла и интенсивные полосы $855\text{--}960\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре отожженного кристалла $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ могут принадлежать карбонат-ионам. Их наличие можно объяснить химической активностью бария на воздухе, из-за которой обра-

зывается поверхностная пленка из оксида BaO , который на воздухе легко переходит в карбонат BaCO_3 , а также взаимодействуя с водяными парами образует Ba(OH)_2 . Перечисленные соединения, находясь в поверхностной пленке, имеют связи --Ba--C-- или --Ba--O-- с валентными колебаниями в области $855\text{--}960\text{ см}^{-1}$ [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Брюквина Л.И., Ермолаева Е.А., Пидгурский С.Н., Суворова Л.Ф., Хулугуров В.М. Металлические пленки на поверхности ЦГК, образованные в процессе термодиффузии внутрикристаллической примеси // ФТТ. 2006. Т. 48. В. 1. С. 64–69.
2. Феофилов П.П. Линейчатая люминесценция активированных кристаллов (редкоземельные ионы в монокристаллах MeF_2) // Изв. АН СССР. Серия физическая. 1962. Т. 26. № 4. С. 435–449.
3. Bollman W. Incorporation of O^{2-} and OH^- ions in CaF_2 crystals by reaction with the surrounding atmosphere // PSS (a). 1980. V. 57. P. 601–607.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул // Под ред. Пентина Ю.А. Москва: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 590 с.