

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВТОРИЧНО-ИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ДИФFUЗИОННЫХ ПРОФИЛЕЙ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

© 2014 г. А.В. ЧЕРНЯВСКИЙ

Томский политехнический университет
e-mail: chernyavski@tpu.ru

Значительное число твердофазовых реакций, определяющих формирование реальной дефектной структуры и комплекса важнейших физико-химических свойств неорганических материалов, относятся к числу диффузионно-контролируемых. Возможность стимуляции диффузионных явлений в ионных диэлектриках потоками ионизирующей радиации, особенно, в представляющей наибольший практический интерес области высоких температур, является актуальной проблемой. Поэтому нами проводились эксперименты с использованием электронных пучков, обеспечивающих нагрев образцов и высокий уровень возбуждения электронной, ядерной подсистем кристаллов, а также радиационного дефектообразования, по изучению их действия на диффузионный массоперенос в модельных щелочно-галогенидных кристаллах, результаты которых приведены в [1–3].

В этих работах для измерения диффузионных профилей использовался вторично-ионный масс-спектрометр MC7201M (ПО «Электрон», СССР), ряд конструктивных особенностей которого требовал осуществления дополнительных мер для подготовки образцов и проведения измерений. Более подробно методика исследований на этом приборе описана нами в работах [1, 4]. Кроме того, анализ результатов исследований высокотемпературной диффузии примеси *Mg* из различных химических соединений (*MgF₂*, *MgO*) в ионных кристаллах *LiF* [5] и *KBr* [4] показал, что в приповерхностном слое расчетное значение коэффициентов диффузии для исследованной примеси всегда было меньше, чем известные величины объемных коэффициентов диффузии [6], и это отличие составляло (2-3) порядка величины. При этом исходное химическое состояние примесных катионов не оказывало существенного влияния на их диффузионные характеристики. Было высказано предположение, что в условиях нагрева при контакте с воздушной средой вероятно взаимодействие примесей с кислородом и образование оксидов металлов. С подобной проблемой столкнулись авторы работы [7] при изучении диффузии примеси кобальта в хлорид калия, для которой были также получены предельно низкие значения коэффициентов диффузии. Для обоснования этого предположения и были проведены исследования высокотемпературной диффузии примесей *Mg, F, O* в приповерхностных слоях ионных кристаллов *KBr* при термическом отжиге, результаты которых приводятся в настоящей работе.

Для измерения профилей распределения в настоящей работе использовалась установка вторично-ионной масс-спектрометрии *PHI 6300* (*Perkin-Elmer PHI 6300 Ion Microprobe, USA*), которая позволяет проводить анализ как положительных, так и отрицательных вторичных ионов. Таким образом, можно провести исследование распределений катионных и анионных примесей в ионных кристаллах. Исследование распределения анионных примесей невозможно было сделать при использовании масс-спектрометра MC7201M, так как прибор позволяет проводить анализ только положительных вторичных ионов. Для травления образцов использовался источник первичных ионов *Cs⁺* с энергией 7 кэВ. Поверхность образцов сканировалась пучком сфокусированных первичных ионов, и область сканирования представляла собой прямо-

угольник с размерами сторон 500 μm и 1000 μm . С целью исключения краевого эффекта кратера для анализа собирались вторичные ионы, приходящие с центральной части кратера травления (9% от общей площади кратера травления). Для нейтрализации положительного заряда, накапливающегося на поверхности образца во время анализа, применялась электронная пушка, пучок электронов которой сканировал поверхность образца. После проведения измерений с помощью профилометра определялась глубина кратера травления, и затем были построены зависимости интенсивности вторичных ионов примеси от глубины травления. Для примеси магния проводился анализ вторичных положительных ионов, а для примесей кислорода и фтора – отрицательных ионов. В наших условиях эксперимента можно считать, что интенсивность сигнала вторичных ионов прямо пропорциональна концентрации интересующих элементов в образце.

Для диффузионных экспериментов использовались образцы монокристаллов бромида калия, на поверхность которых наносилась термическим испарением в вакууме пленка фторида магния толщиной примерно 400 нм. В отличие от ранее использовавшейся методики [1, 4] исследований пленка наносилась на всю поверхность образца. Затем на поверхность образца с пленкой накладывался другой кристалл, и они прижимались друг к другу. После этого образцы подвергались изотермическому отжигу на воздухе при температуре 650°C в электропечи сопротивления. Времена отжига составляли 30, 90 и 600 мин.

На Рис. 1 представлены распределения ионов примеси магния в кристаллах бромида калия, подвергшимся отжигам с различной длительностью, и распределение ионов магния в исходном образце до проведения диффузионного отжига. Зависимости интенсивности сигнала вторичных ионов магния от глубины представлены в относительных единицах. Интенсивность сигнала была нормирована на величину интенсивности на границе поверхности примесная пленка – кристалл. Как видно, из Рис. 1 глубина диффузионного проникновения и количество внедренной примеси увеличивается с увеличением времени отжига, что свидетельствует о диффузионном массопереносе примеси в глубину кристалла. Тем не менее, расчетное значение коэффициентов диффузии для примеси магния для этих измерений тоже оказалась меньше, чем известные величины объемных коэффициентов диффузии. Этот результат подтвердил полученные нами ранее результаты [4].

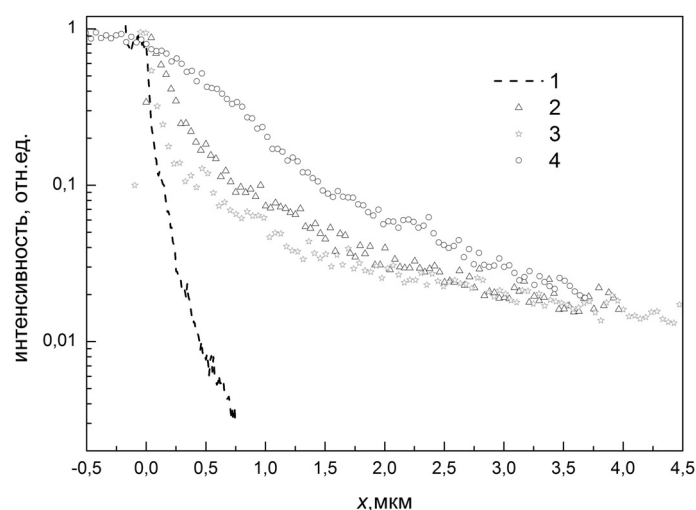


Рис. 1. Распределение примеси магния для исходного образца без отжига (1) и при температуре отжига 650°C и различных временах (2 – 90 минут, 3 – 30 минут, 4 – 600 минут).

Для численной оценки коэффициентов диффузии ионов магния проводилась аппроксимация экспериментальных профилей решением уравнения Фика для диффу-

зии из области с постоянной концентрацией в полубесконечный кристалл. Однако такая оценка дает приблизительные результаты, поскольку в этой модели рассматривается диффузия только одной диффундирующей примеси и не учитывается диффузия других ионов, а также их возможное взаимодействие между собой. В наших экспериментальных условиях также наблюдалась диффузия ионов кислорода и фтора, что можно видеть из дальнейших представленных результатов.

На Рис. 2 показано распределение ионов F и O для исходного образца и образца после проведения отжига при температуре 650°C в течение 600 мин. Интенсивность сигнала вторичных ионов кислорода (на графике приведена в абсолютных единицах) на порядок и более возрастает для образца, подвергнутому отжигу, по сравнению с исходным образцом. Причем, кислород проникает как в пленку MgF_2 , которая находится на поверхности образца, так и в сам кристалл бромиды калия.

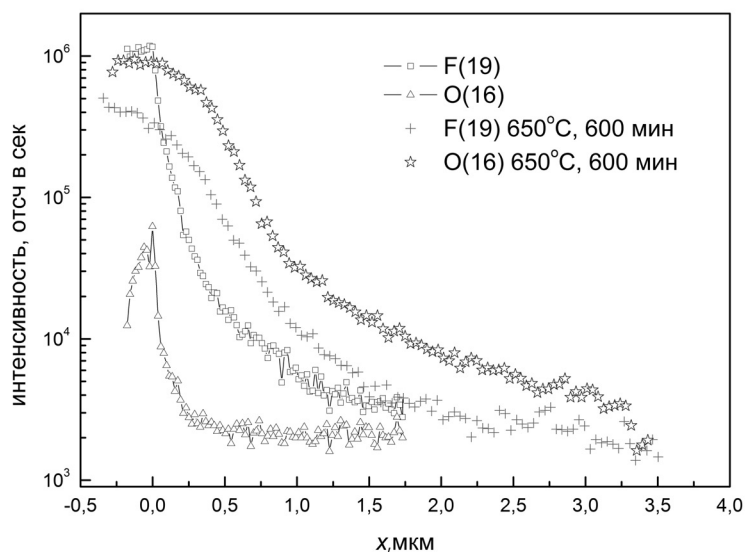


Рис. 2. Распределение ионов кислорода и фтора в исходном и подвергнутому отжигу образцах.

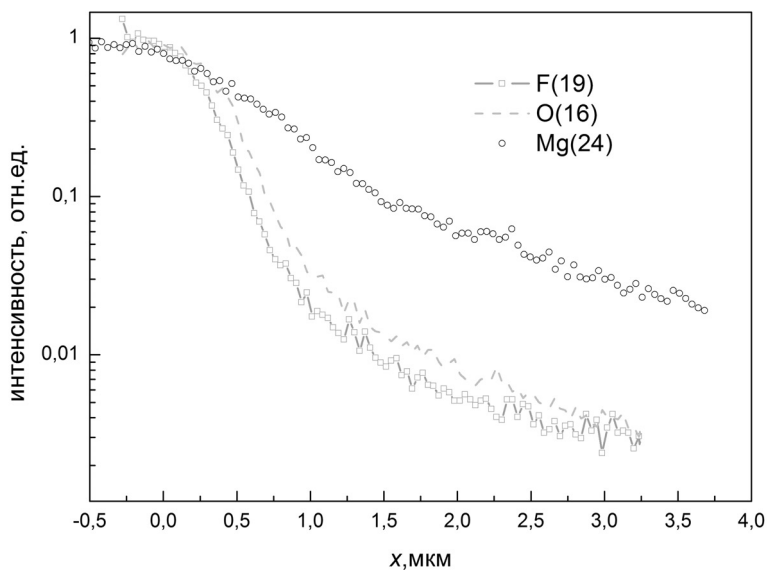


Рис. 3. Распределение примесей O, F, Mg по глубине кристалла KBr, подвергнутому изотермическому отжигу при 650 °C в течение 600 минут.

Глубина проникновения примесных ионов фтора и кислорода существенно меньше по сравнению с глубиной проникновения ионов магния, что хорошо видно на Рис. 3 (интенсивность сигнала вторичных ионов приведена в относительных единицах), где показано распределение указанных ионов в зависимости от глубины травления. Это свидетельствует о более низкой диффузионной активности ионов фтора и кислорода по сравнению с ионами магния.

Полученные результаты подтверждают, что при диффузии магния в кристалл *KBr* из состава пленки MgF_2 одновременно происходит диффузия в образец и пленку диффузанта атмосферного кислорода. В кристаллической решетке кислород может вступать во взаимодействие с примесным катионом, формируя при этом оксидную молекулу. Молекулы окиси в исследуемом температурном интервале достаточно устойчивы. Можно предполагать, что вследствие этого примесный катион проникает в поверхностные слои в связанном состоянии в виде сложных малоподвижных молекулярных оксидных комплексов. Таким образом, для численного определения коэффициентов диффузии примесей в данных экспериментах необходимо учитывать факт одновременного проникновения примесей магния, фтора, кислорода в кристаллы, а также требуются сведения о форме проникновения примесей в кристаллы, и, соответственно, разработка определенной модели диффузии для решения уравнения Фика.

По представленным результатам можно сделать следующие выводы:

— во время диффузионных отжигов в воздушной среде щелочногалоидных кристаллов происходит диффузия кислорода из окружающей атмосферы;

— для корректной оценки коэффициентов диффузии катионных примесей в ионные кристаллы требуется учитывать возможное взаимодействие этих примесей с кислородом.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ по Государственному заданию «Наука».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суржиков А.П., Притулов А.М., Гынгазов С.А., Чернявский А.В. Исследование радиационно-стимулированной диффузии иновалентных примесей в ионных кристаллах. //Перспективные материалы. – 2000, № 1, с.30–34.
2. Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Чернявский А.В. Диффузия магния в кристаллах LiF в условиях радиационно-термического нагрева. //Перспективные материалы. – 2004, №2, с.77–82.
3. Чернявский А.В. Диффузия катионных примесей в приповерхностных слоях ионных кристаллов. //Изв. Вузов. Физика. – 2007, т. 50, № 2. Приложение, с. 78-82.
4. Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. Применение метода ВИМС для исследования гетеродиффузии в щелочногалоидных кристаллах. // Изв. вузов. Физика. – 2002, № 8, с.20–25.
5. Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. Радиационно-термическая диффузия магния в приповерхностных слоях фторида лития. // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды VI Международной научной конференции. 8–15 августа 2008. – Томск: ТПУ, 2008, т. 1, с. 409–412.
6. Бенъе Ф. Диффузия в ионных кристаллах. В кн. Физика электролитов. Под ред. Хладик Дж. – М.: Мир, 1978, с. 218–315.
7. Damien D., Reddy K. V. Diffusion of cobalt in KCl single crystals //Indian J. Pure Appl. Phys. – 1983, v. 21, N 3, p.133–136.