

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ДИФфуЗИОННО ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ КОРУНДА

Бурцев А. В., аспирант; Грознов М. В., аспирант; Панкратов А. К., к.ф.-м.н, доцент;
Рудницкий А. Г., аспирант; Стругацкий М. Б., к.ф.-м.н., доцент

При отжиге в среде оксида кобальта бесцветные монокристаллы корунда приобретают синюю окраску. Полученные нами оптические спектры поглощения таких диффузионно легированных кристаллов отличаются от спектра $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с изоморфной примесью ионов Co^{3+} (рис.1).

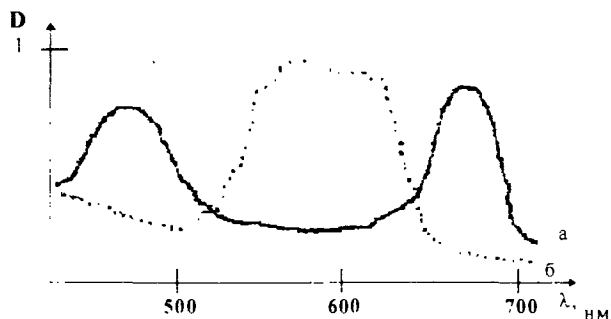


Рис.1. Спектры поглощения корунда :

а) с изоморфной примесью Co ; б) диффузионно легированного кобальтом.

Этого можно было ожидать, поскольку температура отжига слишком мала для изоморфного замещения ионов алюминия в решетке корунда. Таким образом в приповерхностной области возникает окрашенный слой, структура которого отличается от структуры корунда. Толщина этого слоя по нашим оценочным измерениям составляет несколько микрон. Настоящая работа посвящена изучению особенностей приповерхностной области диффузионно легированного корунда.

Спектр поглощения диффузионно легированного корунда по форме и положению линии хорошо согласуется со спектрами шпинели $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Co}$ [1], в которой Co^{2+} находится в тетраэдрической координации. В этом случае в видимой области имеется широкая интенсивная полоса с тройным максимумом, которая интерпретируется как переход ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (${}^4\text{P}$) между термами иона Co^{2+} в поле симметрии T_d [1]. Тонкая структура полосы обусловлена влиянием некубических составляющих кристаллического поля.

Дальнейшее изучение структуры диффузионно легированного слоя проводилось порошковым методом рентгеновской дифракции. С целью увеличения относительного объема приповерхностной окрашенной области бесцветный монокристаллический образец измельчался до порошка (зерно от 25 до 100 мкм), а затем подвергался диффузионному легированию. В этом случае на рентгенограмме удалось выявить дополнительные рефлексы, не соответствующие дифракционным максимумам

чистого корунда (рис.2). Анализ показал, что эти рефлексы соответствуют кубической гранецентрированной решетке шпинели (симметрия $Fd\bar{3}m$, параметр решетки $a=8,1\text{ \AA}$).

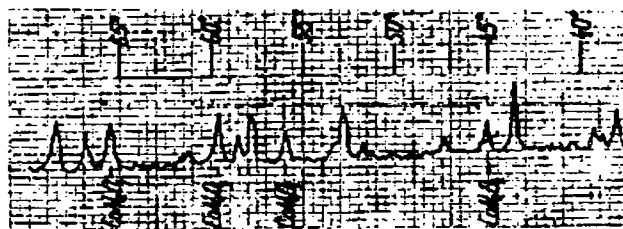


Рис.2. Фрагмент дифрактограммы корунда, диффузионно легированного кобальтом.

Для легирования корунда использовался оксид Co_2O_3 . При нагревании степень окисления кобальта уменьшается $\text{Co}_2\text{O}_3 \xrightarrow{900^\circ\text{C}} \text{CoO}$. Образующаяся у поверхности монокристалла паровая фаза оксида алюминия [2], по-видимому, и приводит к образованию шпинели на корундовой подложке в соответствии с реакцией $\text{CoO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CoAl}_2\text{O}_4$. Исходя из этого можно понять, почему диффузионно легированный слой в атмосфере кислорода образуется не так интенсивно как на воздухе – избыточное количество кислорода в среде отжига затрудняет восстановление Co_2O_3 , что и препятствует образованию шпинели. Понятно, также, существование температурного порога реакции – он определяется температурой восстановления оксида. Казалось бы, синтез шпинели наиболее интенсивно должен проходить в вакууме. Наши эксперименты показали, что это не так – в вакууме окрашивания удается достичь только при более высоких, чем на воздухе температурах (на 150°C). Объяснить это можно тем обстоятельством, что при отжиге в вакууме одновременно идут два процесса – интенсивное испарение с рассеянием вещества с поверхности образца и образование шпинели на поверхности. Очевидно, второй процесс начинает доминировать с ростом температуры.

Как известно, структура корунда представляет собой плотнейшую гексагональную упаковку ионов кислорода, в октаэдрических пустотах которой находятся ионы алюминия. Кристаллическая структура шпинели – кубическая гранецентрированная упаковка ионов кислорода с атомами металлов, заполняющих часть тетра- и октаэдрических пустот. Очевидно, эквивалентными могут быть только кислородные слои (0001) гексагональной и (111) кубической структур. Поэтому, образование шпинели может осуществляться только на базисе (0001) корунда. Наш же опыт говорит о том, что рост шпинели наблюдается на любых поверхностях корунда. Это можно объяснить образованием ямок травления с фрагментами базисной плоскости и ростом шпинели на этих фрагментах. Ямки травления образуются в результате термического воздействия [3,4,5].

Для обоснования такой модели проводились эксперименты по микроскопическому изучению структуры поверхности диффузионно легированных кристаллов. Для этой цели методом профилированного роста были синтезированы пластины $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с плоскостями (1120) и (1012).

В первой серии экспериментов образцы подвергались травлению в отсутствие оксида кобальта. В результате изначально "чистая" поверхность покрывалась сетью ямок травления, форма которых определялась симметрией грани. Для грани $(10\bar{1}2)$ это были треугольники, для $(11\bar{2}0)$ - квадраты. Последующий отжиг в среде Co_2O_3 приводит к тому, что в ямках травления образовывались микрокристаллы шпинели (рис.3а).

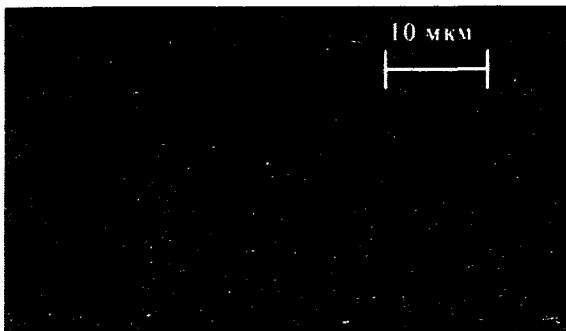


Рис. 3а. Поверхность $(10\bar{1}2)$ предварительно протравленного корундового образца после диффузионного легирования (время отжига - 1 час).

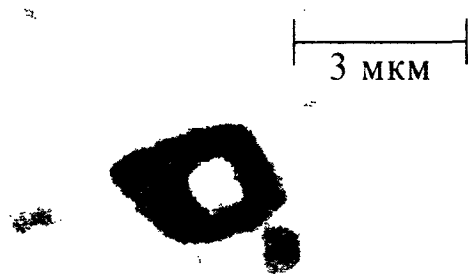


Рис. 3б. Ямка травления на поверхности $(11\bar{2}0)$, заполненная шпинельной фазой (Время отжига - 12 часов).

Во второй серии экспериментов легировались другие, предварительно не подвергавшиеся травлению образцы. В этом случае термическое травление кристаллов и рост шпинельной фазы происходили одновременно. Исследования показали, что и здесь шпинели локализуется именно в ямках травления. На рис.3б представлено увеличенное изображение микрокристалла шпинели, заполняющего ямку травления. Хорошо заметна его огранка. Микрокристалл шпинели возвышается на 0,5 мкм над поверхностью корунда. Последующая обработка образцов в кипящей серной кислоте привела к растворению шпинели и выявлению этих ямок.

Литература.

1. Бокша О.Н., Грум-Гржимайло С.В. Исследование оптических спектров кристаллов с ионами группы железа при комнатной и низких температурах. - М.: Наука, 1972.
2. Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Нищик В.В. Монокристаллы корунда. - К.: Наукова думка, 1994.
3. Хейман Р.Б. Растворение кристаллов. - Л.: Недра, 1979.
4. Heuer A.H., Roberts I.P. Trans. Brit. Ceram. Soc. - 1966. - 65, №5, p.219.
5. Palmour H., Duplessis J., Kriegel J., Wurth W. J. Amer. Ceram. Soc. - 1961. - 44, №8, p.400.