

ЕМІСІЯ ФОТОНІВ ПРИ ІОННОМУ БОМБАРДУВАННІ KCl, KBr, KI

І.Є. Митропольський, В.С. Буксар, С.С. Поп, І.С. Шароді

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина 54
Проблемна науково-дослідна лабораторія фізичної електроніки

Отримано експериментальні дані про характеристики оптичного випромінювання (200-800 нм), що виникає при бомбардуванні іонами калію середніх енергій поверхні деяких лужно-галогенних кристалів. Ідентифіковано природу випромінювачів. Виявлено два види випромінювання: спектральні лінії атомів й іонів, які розпорощуються в збуджених станах з поверхні кристалів, та широкі спектральні смуги, які емітуються збудженою підсистемою кристалів.

ВСТУП

Бомбардування поверхні твердих тіл іонами супроводжується емісією фотонів, які випромінюються безпосередньо поверхнею та відлітаючими від неї атомарними і молекулярними частинками. Це порівняно нове і складне фізичне явище, яке отримало назву іонно-фотонна емісія (ІФЕ). Воно найбільш досліджено для металів [1,2]. Актуальними є дослідження цього явища для діелектричних сполук, зокрема для лужно-галогенних кристалів (ЛГК), з метою розширення і поглиблення уявлень про характеристики ІФЕ. Основною особливістю оптичних спектрів при збудженні іонами поверхні й об'єму ЛГК є поява, поряд із спектральними лініями розпорощених частинок, широких смуг ІФЕ, які часто називають смугами іонолюмінесцентного випромінювання [2,3]. Їх пов'язують із дефектами в кристалах. Наявні експериментальні дані про вплив на це випромінювання дефектоутворення при іонному бомбардуванні, порушення стехіометрії поверхні, залежність процесів випромінювальної рекомбінації від температури вказують на складність механізму іонолюмінесценції (ІЛ). Тому різні умови дослідів, зокрема чистота поверхні, сорт іонів, їх енергія та густина струму тощо, потребують врахування та вивчення їх впливу на характеристики спектрального складу досліджу-

ваного випромінювання [3-5]. При цьому необхідно врахувати зв'язок процесів збудження електронної підсистеми мішені та процесів розпорощення з точки зору дисипації енергії, яку має падаючий на поверхню іон [6].

В останні роки набули активного дослідження характеристики вторинної емісії збуджених атомів лужних металів з метою встановлення механізму їх збудження при іонному бомбардуванні ЛГК [7-9]. Авторами [8,9] обґрунтовується припущення про наявність достатньо ефективного хімічного механізму збудження атомів лужних металів, які відлітають від поверхні. Автори [7] спостережувану емісію збуджених атомів Na пояснюють із залученням механізму каскадного розпорощення, а в роботі [10] – зі збудженням атомів лужного металу в газовій фазі.

З огляду на широке практичне застосування ЛГК, важливим є подальше комплексне систематичне дослідження закономірностей емісії збуджених вторинних частинок і випромінювання смуг люмінесценції при іонному бомбардуванні цих кристалів. Нами досліджено ІФЕ кристалів KCl, KBr і KI при бомбардуванні іонами K^+ середніх енергій. Вибір іонів калію зумовлений, насамперед, тим, що більшість досліджень ЛГК раніше проводилась з використанням іонів водню та інертних газів. По-друге,

енергетичні рівні калію знаходяться вище валентних зон досліджуваних кристалів, що унеможливило дефектоутворення через процеси резонансної й оже-нейтралізації. І, по-третє, бомбардування іонами K^+ кристалів, які містять калій, не змінює хімічний склад поверхні досліджуваного зразка.

ТЕХНІКА ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Експериментальне вивчення характеристик випромінювання ЛГК при іонному бомбардуванні проводилося на установці „Ореол” [1], яка складається з наступних основних вузлів: джерела іонів, камери взаємодій, системи спектрального аналізу та реєстрації випромінювання, системи диференціальної вакуумної відкачки. Іони калію отримували методом поверхневої іонізації атомів лужного металу на нагрітій поверхні Ni або Pt, робота виходу яких є достатньою для формування інтенсивного й однорідного пучка іонів K^+ . Бомбардування поверхні здійснювали іонами з енергією $E_0=1-15$ кеВ і густиною струму $0,2-150$ мкА/см² у камері взаємодії в умовах тиску залишкових газів не гірше 10^{-7} Тор. Досліджувані зразки та циліндр Фарадея кріпили на рейці гоніометра, що давало змогу їх швидкій заміні. Бомбардування здійснювалось по нормалі до поверхні або під кутом 30° відносно неї. Випромінювання з бомбардованої мішені проєктували на вхідну щілину дифракційного монохроматора МДР-6У за допомогою кварцової лінзи.

Оптична вісь монохроматора складала прямий кут з напрямком бомбардування і нормаллю до поверхні. Аналіз дослідження люмінесценції при куті падіння 0° здійснювали за умови, що оптична вісь аналізатора спрямована під невеликим кутом ($2-3^\circ$) відносно поверхні мішені (товщина зразків 3-4 мм). Реєстрацію досліджуваного випромінювання виконували фотоелектричним методом з використанням фотоелектронного помножувача ФЕП-106, який працював у режимі рахунку окремих фотоелектронів.

Спектри ІФЕ записувалися за допомогою електронного потенціометра. Висока роздільна здатність МДР-6У (обернена лінійна дисперсія $0,65$ нм/мм і $1,3$ нм/мм відповідно до ґраток 2400 і 1200 штрихів/мм) дозволяла надійно ідентифікувати більшість ліній досліджуваних спектрів. Для виявлення смуг іоннолюмінесценції ширини вхідної та вихідної щілин вибирали $0,5-1,0$ мм, тоді як для дослідження лінійчастоті складової спектру проводили при ширині щілин $0,1$ мм. Значимо, що найбільша інтенсивність смуг іоннолюмінесценції зареєстрована при спостереженні поверхні або в торець мішені.

Для зменшення ефекту заряду поверхні ЛГК експерименти проводились з великою густиною струму ($50-150$ мкА/см² на циліндр Фарадея), коли забезпечувалось стікання поверхневого заряду, зокрема внаслідок нагрівання поверхні.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Спектри ІФЕ всіх досліджених зразків при бомбардуванні іонами K^+ з енергією $1-15$ кеВ складаються з двох компонент. Перша – це характеристичне лінійчасте випромінювання, джерелом якого є збуджені частинки матеріалу мішені, її домішок та частинок іонного пучка. Друга – неперервне випромінювання, яке емітується безпосередньо з бомбардованої поверхні та приповерхневого об'єму. На рис.1 для прикладу представлено спектр ІФЕ кристалу КСІ при бомбардуванні іонами K^+ з енергією 10 кеВ. Подібні спектри отримано й для КВr, КІ для різних енергій бомбардуючих іонів. У всіх випадках у спектрах ІФЕ спостерігаємо спектральні лінії, більшість з яких належить збудженим атомам та іонам калію.

Найбільш інтенсивними є резонансні лінії калію головної серії КІ $766,5$; $769,9$ нм. Другий член серії КІ $404,4$; $404,7$ нм менш інтенсивний. Він, внаслідок обмеженої роздільної здатності спектральної апаратури, не відокремлений від іонних ліній КІІ 404 ; $404,3$ нм.

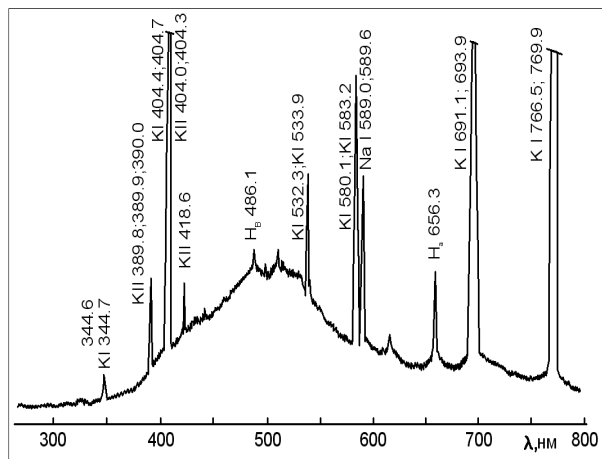


Рис.1. Спектр ІФЕ КСІ при бомбардуванні іонами K^+ з $E_0=10$ кеВ.

Найменш слабким за інтенсивністю є третій член серії КІ 344,7; 344,8 нм, який при бомбардуванні металів практично не спостерігається [1, 2]. Також спостерігаються іонні лінії калію (КІ 418,6; 389,8; 389,9; 404; 404,3 нм), атомарні лінії натрію. Натрій міститься у вигляді домішки як у зразках мішеней, так і в іонному пучкові. Окрім цього, спостерігаються лінії водню, який адсорбований на поверхні. Водень при довготривалому бомбардуванні поверхні з густиною іонів $j > 10$ мкА/см² зникає внаслідок очистки поверхні. Спектральних ліній, які належать електронним переходам розпорошених збуджених частинок галогенів (СІ, Вг, І), не спостерігали. Згідно мас-спектрометричних досліджень [10], галогени розпорошуються і в атомарному, і в іонному станах. Імовірно, що процес розпорошення галогенів відбувається без їх збудження.

Встановлено також, що абсолютна, на відміну від відносної, інтенсивність спектральних ліній нейтрального й іонізованого калію залежить від матеріалу мішені. Найменша інтенсивність ліній калію спостерігається при бомбардуванні КСІ, найбільша – при бомбардуванні КІ. Із збільшенням атомної ваги частинок ЛГК інтенсивність спектральних ліній зростає. Так, при бомбардуванні мішеней іонами з $E_0=10$ кеВ відношення інтенсивностей випромінювання для КІ 404,4 нм (приведених на одиницю

густини струму) складає 1:8:12 відповідно для КСІ, КВг, КІ.

Аналіз експериментальних даних показує, що більшість відлітаючих від поверхні ЛГК частинок калію є розпорошеними частинками. Відомо [4,6], що при іонному бомбардуванні лужно-галогенних сполук поверхня збагачується металом внаслідок переважної іон-стимульованої десорбції атомів галогену. В цьому випадку система може перебувати у вигляді псевдостабільного стану, за якого місце кожного відсутнього атома галогену зайнято лише одним електроном, а метал може розпорошуватися або випаровуватися. Тому навіть при опроміненні ЛГК електронами були зареєстровані спектральні лінії розпорошених атомів лужного металу [13, 14]. Значна кількість розпорошених частинок лужного металу спостерігалась і при бомбардуванні іонами K^+ поверхонь LiF [5], NaCl [7].

Повний коефіцієнт розпорошення лужно-галогенних кристалів складає 0,5-2,5 атом/іон ($E_0=5-10$ кеВ) [6]. Для досліджених нами кристалів цей коефіцієнт найбільший для КСІ, найменший – для КІ, тоді як відношення інтенсивностей ліній атомів калію, навпаки, більше для випадку КІ. З іншого боку, зі збільшенням маси атома галогену, енергія зв'язку в ЛГК зменшується і, можливо, збільшується ймовірність відльоту частинки від поверхні у збудженому стані.

На рис.2 приведено залежність інтенсивності лінії КІ 766,5 нм від часу бомбардування КІ та КВг. Видно, що на початковому часовому інтервалі для КІ (крива 1) зростання емісії лінії калію більш стрімке, а досягається насичення калію раніше (~600 с), ніж у випадку КВг (~1000 с). Ще більшим є час досягнення рівноваги при бомбардуванні КСІ (~1500 с). Для ЛГК з більшою атомною масою частинок, тобто для кристалів з меншою енергією зв'язку, ефективніше відбувається процес розпорошення галогену, а також вихід на поверхню атомів металу.

Підтверджують висновок про природу спектральних ліній калію в спектрах ІФЕ ЛГК лінійність виходу фотонів від густини

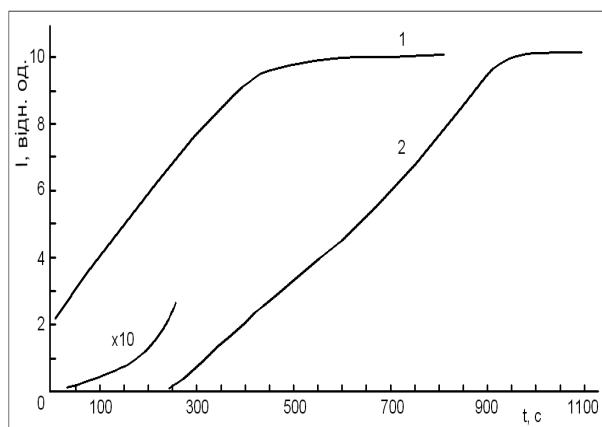


Рис.2. Залежність інтенсивності спектральної лінії KI 766,5 нм від часу бомбардування іонами K^+ з $E_0=8$ кеВ: 1 - KI; 2 - KBг.

струму, а також залежність інтенсивності від енергії іонів K^+ . Типові залежності для атомних й іонних ліній калію представлено на рис.3. Отримані залежності $I(E_0)$ добре узгоджуються з результатами [3] для ліній Na і вказують на те, що процеси вибивання та збудження частинок відбуваються в перших моношарах мішені. При цьому збудження атомів відбувається в непружних зіткненнях.

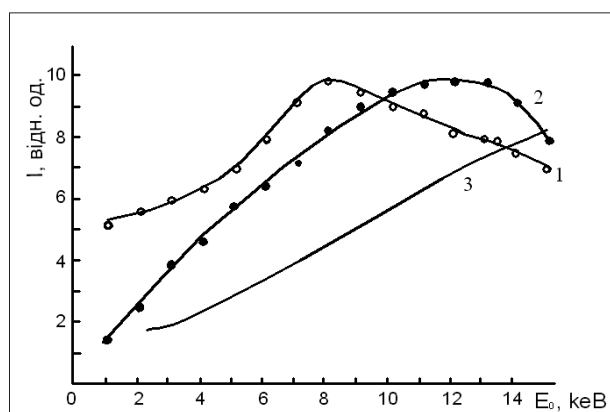


Рис.3. Залежність від енергії інтенсивності спектральних ліній: 1 – KI 404,4 нм для KCl; 2 – KI 769,9 нм для KBг; 3 – KII 418,6 нм для KBг.

Із збільшенням енергії первинного пучка кількість розпорошених збуджених іонів зростає (крива 3, рис.3). Різний хід енергозалежностей для атомів й іонів вказує на

різні механізми формування збуджених станів іонів, як це мало місце і для металів [1,2]. Зазначимо також, що більший, порівняно з чистими металевими поверхнями, вихід фотонів вказує на внесок електронного механізму в розпорошенні ЛГК [6]. Наші дані не суперечать висновкам [6], що електронні процеси, які супроводжують іонне бомбардування ЛГК, пов'язані зі створенням збуджень, зокрема типу V_k , F-, H-центрів або зв'язаних електрон-діркових пар, які дифундують до поверхні і викликають її зміну. Коли місце кожного відсутнього атома галогену займає тільки один електрон, створюються сприятливі умови для ефективної емісії розпорошених (десорбованих) частинок у збуджених станах.

Другою компонентою в спектрах досліджених кристалів є широкі смуги іонолюмінесценції (рис.1). Інтенсивність смуг у максимумі випромінювання (490-510 нм) в залежності від енергії, густини струму іонів, типу мішені в 5-20 разів менші за інтенсивність спектральної лінії KI 404,4 нм. Як зазначили автори [6], таке випромінювання може виникати завдяки розпаду екситонів і рекомбінації електрон-діркових пар на власних, домішкових та радіаційних дефектах. Якщо дефекти, відповідальні за появу цієї люмінесценції, створюються іонним бомбардуванням, то її інтенсивність від дози (часу) опромінення має відображати їх утворення та розпад. На рис.4 показана залежність інтенсивності смуг від часу бомбардування кристалу KCl іонами K^+ з $E_0=10$ кеВ, $j=12$ мкА/см². Видно, що інтенсивність випромінювання з початку бомбардування не рівна нулю, що засвідчує про наявність центрів люмінесценції до бомбардування. Приблизно за 7 хвилин іонного бомбардування інтенсивність смуг зростає до максимальної, що можна інтерпретувати утворенням центрів люмінесценції іонним пучком. На це також вказує спостережувана залежність від густини іонного струму, яка в області малих значень

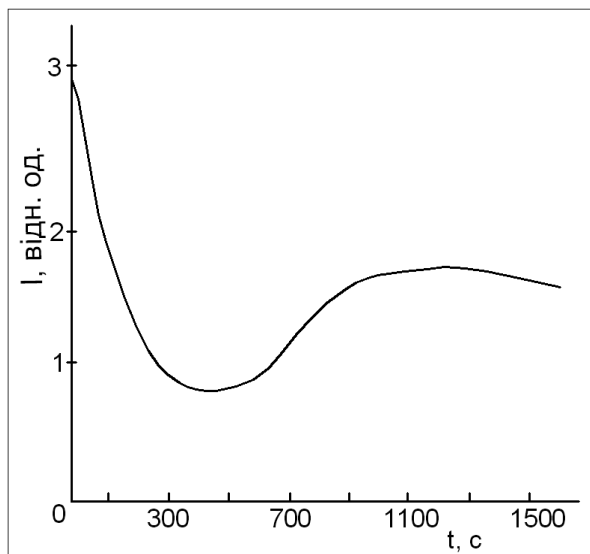


Рис.4. Залежність інтенсивності іоніолюмінесценції від часу бомбардування КСІ іонами K^+ з $E_0=10$ кеВ.

j (0,2-6 мкА/см²) близька до квадратичної, а при збільшенні j (>6 мкА/см²) – лінійна.

На рис.5 показана залежність інтенсивності смуг в максимумі для КСІ (крива 1) та КІ (крива 2) від енергії іонів K^+ . Видно, що в діапазоні зміни енергії від 1 до 6 кеВ інтенсивність смуг спадає. При подальшому збільшенні E_0 спостерігається незначне зростання інтенсивності смуг. Дисипація енергії іонів в кристалах викликає або люмінесценцію, або спричинює дефекти, зокрема появу вакансій [10]. Альтернативним процесом дисипації енергії іонів є розпорошення, за якого вона витрачається на фізичне виривання частинок із ґратки. Експерименти показують явну антибатність ходу характеристик для процесів розпорошення та люмінесценції. Для прикладу, на рис.5 показана енергозалежність резонансної спектральної лінії КІ 766,5 нм (крива 3) при бомбардуванні КІ, яка суттєво відмінна від аналогічних залежностей для смуг люмінесценції (криві 1,2). Можливо, це свідчить на користь екситонного механізму утворення вакансій в об'ємі галогенідів лужних металів [4,6]. Утворення електронних збуджень поряд зі структурними дефектами можна

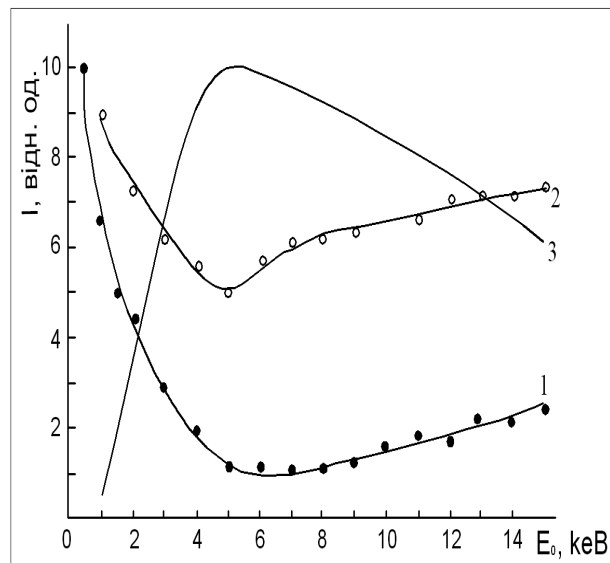


Рис.5. Залежність інтенсивності в максимумі смуги іоніолюмінесценції КСІ (крива 1), КІ (крива 2) та спектральної лінії КІ 766,5 нм для КІ (крива 3) від енергії іонів K^+ .

розглядати як виникнення збурених дефектами електронів. На наш погляд, внесок у спектральний склад люмінесценції КСІ, КВr, КІ при бомбардуванні іонами K^+ середніх енергій дають π -поляризована компонента випромінюваного самозахопленого екситону [15] та випромінювання F-центрів [4]. Згідно з [3] спектральне положення випромінювання самозахоплених екситонів для КСІ – 490 нм, для КВr – 510 нм, для КІ – 380 нм. Випромінювальний розпад F-центрів спостерігається в області 500-700 нм. З рис.1 видно, що більш суттєвий внесок до спектрального складу ІЛ дає смуга емісії F_3^+ -центрів з максимумом ~520-550 нм. Ці центри можуть виникати в результаті рекомбінації вивільненої дірки з F_3 -центром, створеним іонним бомбардуванням. Саме з цим процесом, можливо, й пов'язане насичення залежності інтенсивності ІЛ від часу бомбардування. Енергетична залежність (рис.5) також вказує на те, що у формуванні люмінесценції задіяні декілька процесів, які домінують при різних енергіях первинного пучка.

ВИСНОВОК

При бомбардуванні кристалів KCl, KBr, KI іонами K^+ з енергією $E_0=1-15$ кеВ спостерігаються два види оптичного випромінювання, які пов'язані з двома конкуруючими процесами, а саме з розпорошенням збуджених частинок і іонолюмі-

несценцією. Утворення екситонів, їх дифузія до поверхні та розпад дають додатковий внесок у процес розпорошення поверхні іонним пучком. Самозахоплений екситон, F-центри, збуджені іонним бомбардуванням, релаксують з випромінюванням у широкій спектральній області з максимумом поблизу 500 нм.

ЛІТЕРАТУРА

1. С.С.Поп, С.Ф.Белых, В.Г.Дробнич, В.Х.Ферлегер. Ионно-фотонная эмиссия материалов (ФАН, Ташкент, 1989).
2. С.С.Поп, И.С.Шароди Изв. РАН. Сер. физ. 68, 277 (2004).
3. Н.В.Плешивцев, А.И.Бажин. Физика воздействия ионных пучков на материалы (Вузовская книга, Москва, 1998).
4. Q.Yan, A.V.Barnes, B.Barnes, N.Seifert, R.Albridge, N.Tolk. Nucl.Instr. B.11, 415 (1996).
5. А.Н.Коноплев, С.С.Поп. Изв. РАН. Сер. физ. 66, 1023 (2002).
6. Распыление сплавов и соединений, распыление под действием электронов и нейтронов, рельеф поверхности. (Под ред. Р.Береша. Мир, Москва, 1986).
7. В.Г.Дробнич, В.А.Мастюгин, С.В.Охрименко, С.С.Поп. Изв. РАН. Сер.физ. 62, 836 (1998).
8. R.F.Haglund, M.H.Mendenhall, N.H.Tolk Nucl. Instr. B32, 321 (1988).
9. N.Seifert, Q.Yan, A.V.Barnes. Proc.DIET 1 58 (Krakow, Poland, 1994).
10. Z.Postava, R.Maboudian, M.El-Maazawi, M.H.Ervin, M.C.Wood, N.Winograd. S. Phys.Ch.Solids. 96. 3298 (1992).
11. A.G.Campbell, C.B.Cooper. J.Appl. Phys. 863 (1972).
12. G.E.Thomas. Surf.Sci. 90, 381 (1979).
13. P.Wuzz, E.Wolfrum, W.Husinsky, G.Betz, L.Hudson, N.Tolk. Radiat. Eff. And def. in Sol. (1988).
14. М.І.Лінтур, В.О.Мастюгін, М.В.Приходько, С.С.Поп. Наук. вісник Ужг. Універ. Сер.физ. 10,195 (2001).
15. R.T.Williams, K.S.Song. J.Phys. Chem. Solids. 51, 679 (1990).

PHOTON EMISSION DURING ION BOMBARDMENT OF KCl, KBr, KI

I.E.Mitropolskij, V.S.Buksar, S.S.Pop, I.S.Sharodi

Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, Voloshin str. 54

The experimental data about characteristics of optical radiation which arises during bombardment by K^+ ions of medium energies of some alkali-haloid crystals are obtained. The nature of emitters is identified. Two kinds of radiation are discerned: (i) spectral lines of atoms and ions, which are sputtered in excited states from crystal surface and (ii) broad spectral bands, emitted by excited crystal subsystem.