

# ЕЛЕКТРОН-ФОТОННА ЕМІСІЯ САПФІРУ І РУБІНУ

А.П.Яльч, Малек Алі

Ужгородський національний університет,  
кафедра квантової електроніки,  
вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000  
e-mail: qel@univ.uzhgorod.ua

Методом електрон-фотонної спектроскопії досліджено спектральний склад оптичного випромінювання при бомбардуванні електронами середніх енергій поверхні кристалів сапфіру і рубіну. В досліджених спектрах виявлено неперервне випромінювання в широкому діапазоні довжин хвиль 250–550 нм з кількома максимумами. Воно локалізоване на бомбардованій поверхні, куди потрапляє потік електронів. У спектрі рубіну виявлено також характеристичне випромінювання, пов'язане з випромінювальною релаксацією збуджених іонів  $\text{Cr}^{3+}$  у кристалі. Досліджено залежності інтенсивності випромінювання від енергії та густини струму первинних електронів, а також від температури зразка.

## Вступ

Опубліковано значну кількість робіт, які торкаються електрон-фотонної емісії кристалів рубіну і номінально чистих кристалів лейкосапфіру [1–8]. Ці дослідження проводилися при великих енергіях електронного пучка. Тому актуальними є дослідження оптичного випромінювання, що виникає при опроміненні поверхні сапфіру і рубіну електронами малих і середніх енергій (10–1000 eV).

Взаємодія електронів з поверхнею кристалів сапфіру і рубіну супроводжується емісією фотонів, електронів, іонів, нейтральних атомарних і молекулярних частинок. Певна частина відлітаючих від поверхні атомів і молекул може перебувати в збудженому стані. Спонтанна релаксація цього збудження призводить до утворення поблизу бомбардованої поверхні ореолу свічення. Його протяжність залежить від швидкості відлітаючих збуджених частинок і часу життя їх збуджених станів. Швидкість таких частинок і напрямок їх руху визначається механізмом електрон-стимульованої десорбції (ЕСД).

Підвищений інтерес до вивчення взаємодії електронів середніх енергій (до 1000 eV) з поверхнею сапфіру і рубіну зумовлений не тільки необхідністю поглиблення фундаментальних знань про емісійні явища, а й пошуком нових, більш інформативних методик контролю мікроскопічних характеристик поверхні.

У даній роботі ставилося завдання визначити, наскільки електрон-фотонна емісія (ЕФЕ) є інформативною для сапфіру і рубіну, зокрема, для вивчення як власних, так і домішкових центрів забарвлення.

## Техніка і методика

Експерименти виконано на новоствореному надвисоковакуумному електрон-фотонному спектрометрі, який сконструйовано на базі універсальної вакуумної системи УСУ-4 [9].

Схему експерименту наведено на рис. 1. Мішень М закріплюється так, щоб напрям спостереження випромінювання був перпендикулярним до вертикальної осі обертання мішені O1O2 і лежав в одній площині з перпендикуляром N до поверхні зразка. Мішень опромінювалася пучком електронів з енергією  $E$  від кіль-

кох до 1000 еВ. Густина струму електронів у пучку від 0,1 до 10 мА/см<sup>2</sup> регулювалася величиною напруги розжарювання катода електронної гармати. Діаметр пучка електронів залишався незмінним. Бомбардування досліджуваного зразка здійснювалося під кутом  $\alpha=15^\circ$  відносно нормалі до поверхні. Кут спостереження вибирався близьким до нормалі ( $Q=0^\circ$ ).

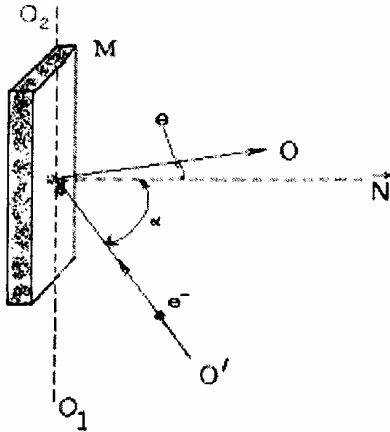


Рис. 1. Схема експерименту.

Як мішені використовувалися монокристали сапфіру і рубіну. Перед установкою в камеру взаємодії зразки було промито ефіром, після чого їх дегазацію здійснювали у високому вакуумі ( $\sim 5 \cdot 10^{-8}$  Тор) при опроміненні електронами з енергією  $E_p=1000$  еВ.

Випромінювання в області довжин хвиль від 200 до 800 нм аналізувалося за допомогою світлосильного монохроматора МДР-12. Виділене монохроматором випромінювання детектувалося фотоелектронним помножувачем типу ФЭУ-106, який працював у режимі підрахунку окремих фотоелектронів. Запис спектру здійснювався за допомогою самописця КСП-4.

### Результати і їх обговорення

Спектрограми свічення, яке емітується при бомбардуванні поверхні сапфіру електронами, представлено на рисунках 2 і 3. У спектрі, записаному при кімнатній температурі зразка, у початковий період

бомбардування спостерігається широка смуга випромінювання з декількома максимумами (300, 340, 400, 680 нм). При електронному збудженні сапфіру структура цієї смуги до нас ще не спостерігалася. Після тривалого бомбардування електронами з енергією 600 еВ вигляд спектрограм дещо змінювався. Це вказує на можливі зміни стану поверхні зразка, що видно з порівняння спектрограм на рис. 2 і 3. Бачимо, що структура смуги, виявлена у початковий період бомбардування, стала менш виразною, а максимум у червоній області спектра зовсім не проявляється.

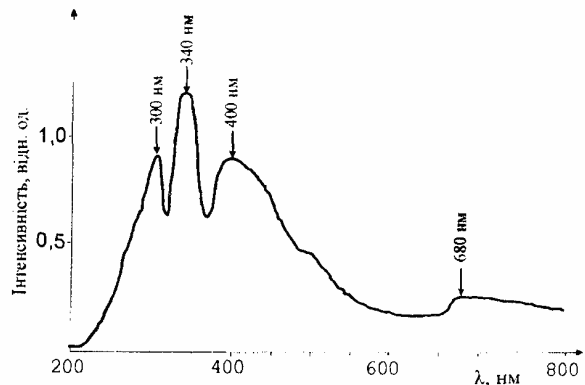


Рис. 2. Спектр ЕФЕ сапфіру при опроміненні його поверхні електронами з енергією  $E_p=600$  еВ, густиною струму  $j=3.2$  мА/см<sup>2</sup>.

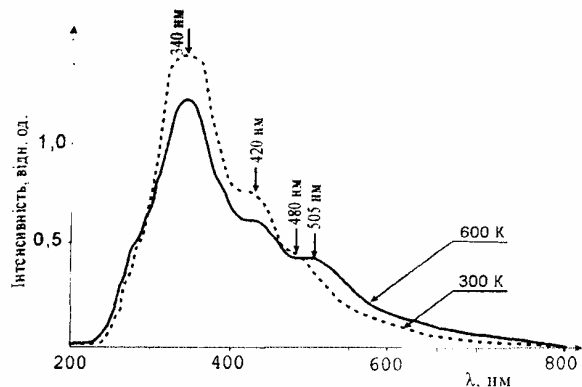


Рис. 3. Спектри ЕФЕ сапфіру при різних температурах ( $E_p=600$  еВ,  $j=3,2$  мА/см<sup>2</sup>).

Нагрівання кристалу до 600 К призводить до зменшення інтенсивності максимумів при 340 і 420 нм. Останній зменшується більшою мірою і дещо зміщу-

ється в бік більших довжин хвиль. Інтенсивність максимуму при 480 нм майже не змінюється, а сам максимум також зміщується в бік більших довжин хвиль.

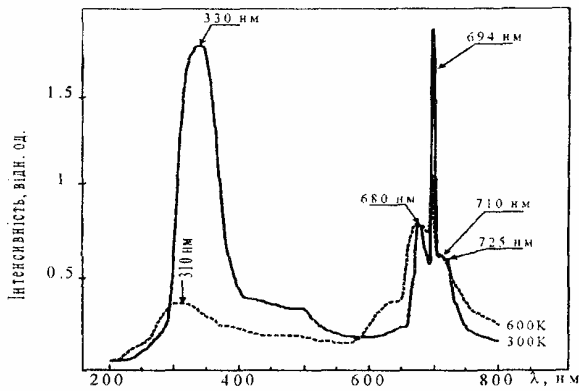


Рис. 4. Спектри ЕФЕ рубіну при різних температурах ( $E_p=600$  еВ,  $j=3,2$  мА/см<sup>2</sup>).

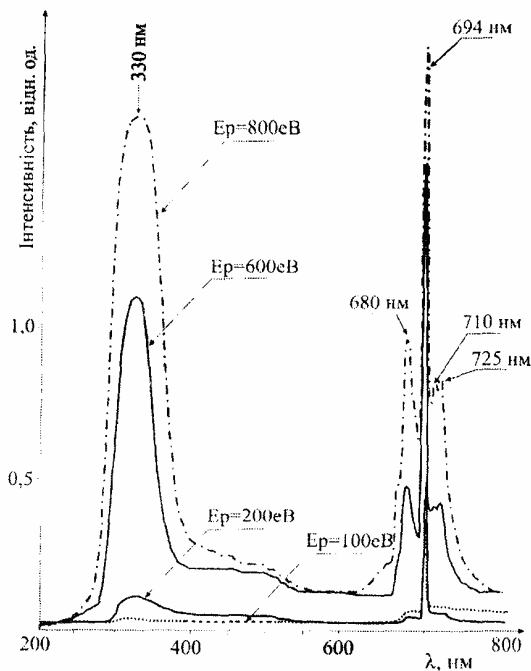


Рис. 5. Спектри ЕФЕ рубіну при опроміненні електронами з різними енергіями ( $j=0,8$  мА/см<sup>2</sup>).

На рис. 4 і 5 представлено спектрограми свічення рубіну для двох значень температури зразка та при різних енергіях первинних електронів. При  $T=300$  К у діапазоні 250–550 нм виявлено неперервне випромінювання з двома максимумами: 330 і 490 нм. Окрім цього, у спектрі ЕФЕ рубіну виявлено характеричне випромінювання з максимумом при 694 нм,

пов'язане зі збудженням домішкових іонів  $\text{Cr}^{3+}$  у кристалі. Їх збудження первинними електронами здійснюється в об'ємі кристала. Випромінювальне зняття цього збудження призводить до емісії так званих R-ліній (R1-лінія 694,3 нм і R2-лінія 692,3 нм) приповерхневим шаром мішені. В околі цих ліній наявні піки при 680 (антистоксовий фононний супутник R-ліній, що виникає при суперпозиції енергії електронних переходів  ${}^2E - 4A^2$  з енергією атомних коливань), 710 і 725 нм (коливальні повторення R-ліній, що виникають при розміні частини енергії переходів  ${}^2E - 4A^2$  на теплові коливання ґратки).

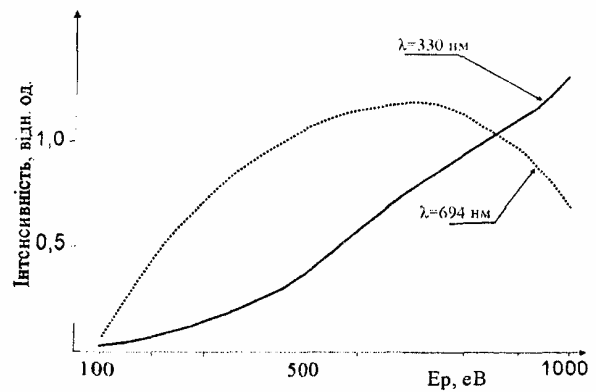


Рис. 6. Залежності інтенсивності спектральної смуги з максимумом при 330 нм і лінії при 694 нм від енергії бомбардуючих електронів ( $j=0,8$  мА/см<sup>2</sup>) у спектрі ЕФЕ рубіну.

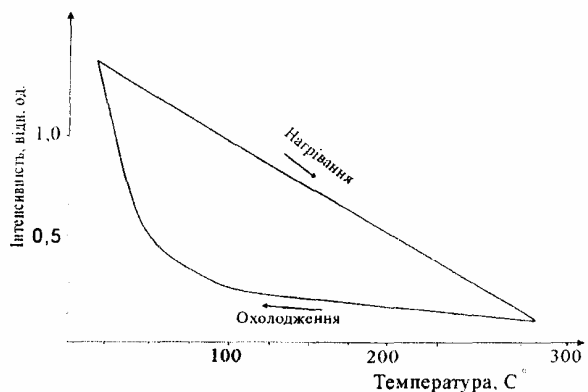


Рис. 7. Залежність інтенсивності спектральної смуги з максимумом при 330 нм у спектрі ЕФЕ рубіну від температури.

При нагріванні рубіну до 600 К інтенсивність смуги при 330 нм зменшується значно сильніше, ніж у кристала сапфіру. Інтенсивність R-ліній при цьому також суттєво зменшується. Водночас максимум при 680 нм за інтенсивністю не змінюється, а структура максимумів при 710 і 725 нм стає менш виразною.

З рисунків 5 і 6 випливає, що зі збільшенням енергії бомбардуючих електронів інтенсивність смуг зростає. Інтенсивність R-ліній при 700 еВ досягає максимального значення і надалі спадає. Спостерігається краще розділення тонкої структури R-ліній при енергіях бомбардуючих електронів, більших 800 еВ.

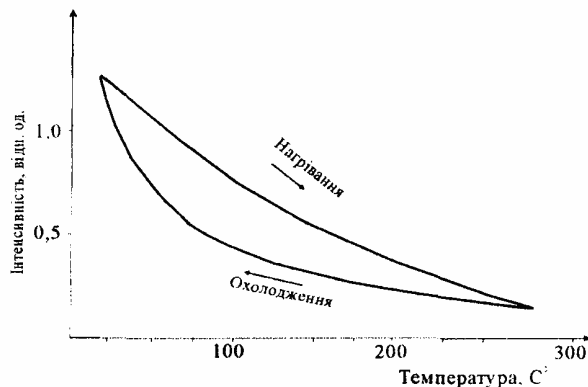


Рис. 8. Залежність інтенсивності лінії при 694 нм у спектрі ЕФЕ рубіну від температури.

На рис. 7 і 8 наведено залежності інтенсивності спектральної смуги при 330 нм і R-ліній у спектрі ЕФЕ рубіну від температури. Нагрівання здійснювалось зі швидкістю 3 К/хв, а охолодження – майже за експоненціальним законом. Інтенсивність смуги при 330 нм зменшувалася більшою мірою, ніж інтенсивність характеристичної лінії при 694 нм. В обох випадках спостерігається гістерезис, що свідчить про інерційність перебудови ґратки під час нагрівання і охолодження.

На рис. 9 показано залежність інтенсивності спектральної смуги при 330 нм і R-ліній у спектрі ЕФЕ рубіну від густини струму первинних електронів при енергії  $E_p=600$  еВ. Виявлено, що при збільшенні густини струму інтенсивність смуги при 330 нм поступово зростає і виходить на плато. Це може бути обумовлено збіль-

шенням густини збудження дефектів у кристалі. Інтенсивність R-ліній спочатку зростає, а потім антибатно спадає по відношенню до інтенсивності смуги при 330 нм. Імовірно, збільшення густини струму первинних електронів призводить до деякого збільшення температури зразка. Її збільшення, як видно з рис. 4 і 8, веде до зменшення інтенсивностей R-ліній.

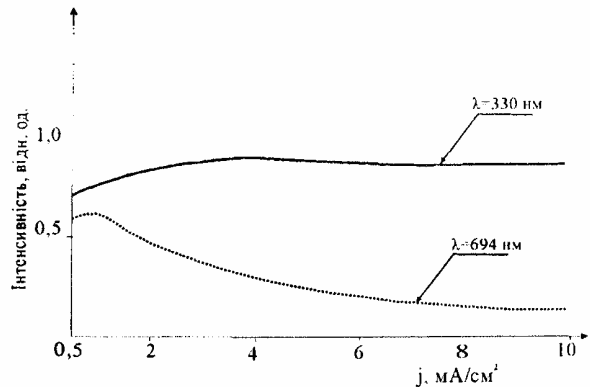


Рис. 9. Залежності інтенсивності спектральної смуги з максимумом при 330 нм і лінії при 694 нм від густини струму первинних електронів у спектрі ЕФЕ рубіну ( $E_p=600$  еВ).

Наведені експериментальні дані показують, що в спектрах ЕФЕ як сапфіру, так і рубіну в області 250–550 нм наявна складна смуга, яку також спостерігали при збудженні лейкосапфіру і легованих кристалів корунду швидкими електронами [2–4] та X-випромінюванням [7]. У цій же області спектру спостерігається безструктурна смуга при бомбардуванні сапфіру іонами [8].

У роботі [1] виявлено, що смуга свічення при 330 нм може бути обумовлена трьома типами дефектів:  $F^+$ -центрами [5], міжвузловими іонами алюмінію [6] і автолокалізованими екситонами в аніонній підґратці [10]. Оскільки свічення цих дефектів відрізняються напівширинами смуг, внутрішньоцентровими часами затухання і температурними залежностями, то вигляд цієї смуги і положення максимуму може змінюватися в залежності від термообробки, часу опромінення і складу зразка, що й спостерігається на досліді.

Наявність максимуму при 420 нм в отриманому нами спектрі ЕФЕ сапфіру і

його відсутність у спектрі рубіну пояснюється тим, що, як вказано в роботі [3], причиною цього свічення є дефекти ґратки типу міжвузлових іонів алюмінію і (або) вакансії кисню. Жодна з відомих домішок не спричинює зростання інтенсивності цієї смуги. Навпаки, всі домішки, як правило, гасять її. Тому це свічення найбільш інтенсивне в чистому лейкосапфірі.

На відміну від робіт [2–4], у досліджуваному нами спектрі ЕФЕ сапфіру не виявлено характеристичного випромінювання при 694 нм, яке пов'язане зі збудженням домішкових іонів  $\text{Cr}^{3+}$ , що пояснюється їх незначною концентрацією в дослідженому нами кристалі.

У спектрі ЕФЕ рубіну характеристичні R-лінії з декількома супутніми максимумами в їх околі добре спостерігаються (рис. 5). Аналогічну структуру в цій області отримано в роботі [3] при опроміненні електронами високих енергій (240 KeV) корунду, легovanого 0,5% Mn. Можливо, вміст домішки Mn у дослі-

джуваному нами кристалі також є чинником, що призводить до цієї емісії.

Зменшення інтенсивності смуг у спектрах ЕФЕ сапфіру і рубіну з підвищенням температури можна пояснити відпалюванням дефектів у кристалах.

Отже, отримані дані про спектральний склад оптичного випромінювання при бомбардуванні електронами малих і середніх енергій поверхні сапфіру і рубіну вказують на взаємозв'язок характеристик свічення і поверхні. Досліджені залежності характеристик цього випромінювання від параметрів пучка первинних електронів та від температури мішені дають підставу вважати, що емісія фотонів є інформативною щодо збудження і випромінювальної релаксації дефектів кристалічної ґратки.

Автори висловлюють подяку професору Блецкану Д. І. за надані для досліджень зразки сапфіру та рубіну. Роботу виконано в рамках держбюджетних тем № 0103U001688 та № 8/299-2001.

### Література

1. Э.Д.Алукер, В.В.Гаврилов, В.С.Коневский, Л.А.Литвинов, А.М.Ситдииков, С.А.Чернов, Д.П.Эртс, Оптика и спектроскопия 70, 75 (1991).
2. В.А.Муминов, М.А.Турсуметов, Изв. АН Узб. ССР №3, 30 (1977).
3. Т.С.Бессонова, М.П.Станиславский, В.Я.Хаимов-Мальков, Г.В.Молев, ЖПС 31, 74 (1979).
4. Т.С.Бессонова, М.П.Станиславский, В.И.Туманов, В.Я.Хаимов-Мальков, Оптика и спектроскопия 37, 279 (1974).
5. В.Д.Евans, М.Стapelbroek, Phys. Rev. 18, 7089 (1978).
6. М.Ј.Сprings, Ј.А.Valbis, Phys. Stat. Sol. (b) 10, 335 (1984).
7. С.В.Стародубцев, М.Юнусов, Ш.Вахидов, А.А.Попов, В сб.: Радиационные явления в диэлектриках и полупроводниках (Ташкент, 1968), с. 23.
8. С.С.Поп, С.Ф.Белых, В.Г.Дробнич, В.Х.Ферлегер, Ионно-фотонная эмиссия металлов (Фан, Ташкент, 1989).
9. М.І.Лінтур, Л.М.Маркович, В.О.Мастюгін, М.В.Приходько, І.С.Шароді, Наук. вісник Ужг. унів., сер. фіз. 10, 191 (2001).
10. П.А.Кулис, З.А.Рачко, М.Е.Спрингис, И.А.Тале, Я.Л.Янонс, В сб.: Электронные процессы и дефекты в ионных кристаллах (Изд-во Латвийского госуниверситета, Рига, 1985), с. 85.

## **ELECTRON-PHOTON EMISSION OF SAPPHIRE AND RUBY**

**A.P.Yalch, Malek Ali**

Uzhhorod National University,  
54 Voloshyna str., Uzhhorod 88000, Ukraine  
e-mail: qel@univ.uzhgorod.ua

Electron-photon spectroscopy was employed to investigate the photon emission from surfaces of sapphire and ruby, bombarded by electrons with medium energy. In the investigated spectra the continuous emission in the wide range of the Wavelengths (250-550 nm) with several maxims were detected. It is localized on the bombarding surface, where the electrons falls. In the spectrum of a ruby is detected also characteristic emission, associated with a radiant relaxation of excited ions. The dependencies of the intensities of radiation versus energy, current density of bombarding electrons and target temperature were investigated.