

# СМУГИ В СПЕКТРІ ВИПРОМІНЮВАННЯ КРИСТАЛУ LiF ПРИ БОМБАРДУВАННІ ІОНАМИ $K^+$

**І.М. Сорока, І.Є. Митропольський, В.С. Буксар**

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул.Волошина, 54  
Проблемна науково-дослідна лабораторія фізичної електроніки  
E-mail: problemlab@gmail.com

Досліджені характеристики оптичного випромінювання, яке виникає при бомбардуванні іонами  $K^+$  поверхні кристала LiF. В спектрі іонно-фотонної емісії (250-800 нм) виявлені та ідентифіковані смуги випромінювання, які локалізовані на поверхні та в об'ємі кристалу. Природа їх випромінювачів пов'язується з різними типами дефектів кристалічної ґратки.

## Вступ

Фторид літію широко використовують для отримання активних лазерних середовищ на центрах забарвлення. Це обумовлено, по-перше, їх стійкістю до дії лазерного випромінювання. По-друге, широка область оптичної прозорості кристалів даного класу і можливість отримання в них центрів забарвлення з широкими смугами люмінесценції і високим квантовим виходом роблять можливим використання цих середовищ в якості пасивних лазерних затворів неодимових лазерів і активних елементів перебудованих лазерів. Для формування центрів забарвлення в лужно-галогенних кристалах (ЛГК) застосовується опромінення їх частинками високих енергій [1, 2] або фотонами [3]. Пропонується використання іонно-фотонної спектроскопії (ІФС) при вивченні процесів дефектоутворення в лужно-галогенних кристалах [4]. Окрім прямого дослідження емісії фотонів, за яку відповідають різні центри забарвлення, існує можливість досліджувати їх кінетику, тобто утворення різних дефектів іонним пучком, як функції від часу і дози бомбардування. Не підлягає сумніву важливість цього методу для дослідження й процесів розпорошення ЛГК.

Проведені на даний час дослідження іон-фотонної емісії (ІФЕ) ЛГК виконані в переважно з використанням в якості бомбардуючих іонів водню та інертних

газів. Це пов'язано в першу чергу з тим, що вказані іони є хімічно неактивними по відношенню до елементів, що досліджуються. По-друге, значна кількість енергетичних рівнів атомів інертних газів в більшості випадків знаходяться в межах валентних зон ЛГК, що сприяє дефектоутворенню внаслідок процесів резонансної і оже-нейтралізації. Використання іонів металів в дослідженнях ІФЕ ЛГК є обмеженим [5, 6-8].

В загальному вигляді утворення дефектів іонізуючим випромінюванням може відбуватися наступним чином. Заряджена частинка, повільно рухаючись в середині іонного кристалу, на додаток до зміщення атомів в ґратці, може створити електрон-діркові пари, чи екситони, що спричиняє формуванню самозахоплюючого екситону. Тобто утворюється електрон, який зв'язаний кулонівськими силами з ковалентно-зв'язаним діатомним галогенним молекулярним іоном [9]. Дуже імовірно, що цей іон, рухаючись від центру, релаксує [10]. Одержані самозахоплені екситони можуть розпастися з утворенням фотону чи фонону, або безвипромінювальним шляхом з формуванням галогенної вакансії (F-центри) і міжвузлових атомів галогену (H-центри). Рекомбінацію F-центрів і H-центрів потрібно розуміти як кластерування цих центрів. Як показано в [4] при кімнатній температурі або вище F-центри стають достатньо рухомими, щоб сформувати  $F_2^-$ ,  $F_3^-$  та інші сукупності

центрів. Іонне бомбардування також може призводити до утворення іонізованих F-центрів. Оскільки мобільність іонізованого F-центру (тобто аніонна вакансія або  $\alpha$ -центр [5]) є вищою від F-центру, то є більшою і імовірністю того, що  $\alpha$ -центр дифундує більш швидко ніж F-центр. Дійсними процесами є:  $\alpha + F_n \rightarrow F_{n+1}^+$ , та  $F_{n+1}^+ + e \rightarrow F_{n+1}$ .

Для різних кристалів смуги випромінювання, які є наслідком збудження при електрон-дірковій рекомбінації на тих чи інших дефектах, проявляються на різних ділянках спектру і є характеристиками ЛГК. Так у більшості випадків випромінювальна релаксація F-центрів відбувається у видимій області спектру, а  $V_k$ -центрів – УФ. В [4] при бомбардуванні кристалу LiF іонами аргону виявлено дві смуги. Перша – з максимумом при 530 нм ідентифікована як випромінювання  $F_3^+$ -центрів, друга – з максимумом при 670 нм –  $F_2$ -центрів. Авторами [5] в спектрі LiF ідентифікована смуга з максимумом 450 нм, яка є  $\pi$ -поляризованою компонентою випромінювання самозахопленого екситону, що узгоджується з даними [9]. Також в спектрі ІФЕ LiF за даними [5] присутні смуги з максимумами 335 та 515 нм. В роботі [11] при збудженні ЛГК імпульсами лазера і електронами при  $T > 200\text{K}$  виявлена довгоживуча компонента випромінювання автолокалізованих екситонів, яка виникає при захопленні електронів на  $V_k$ -центрах. Було запропоновано, що діркові центри типу  $V_2$  відповідають за наявну люмінесценцію. Звідси можна пояснити природу смуг люмінесценції кристалів LiF, положення яких практично не змінюється в широкому діапазоні температур. Одна смуга пов'язана з випромінюванням автолокалізованих екситонів без взаємодії з іншими радіаційними дефектами, а інша, яка спостерігається при високих температурах ( $T > 160\text{ K}$ ), викликана рекомбінацією ( $e^- + V_k$ ) на радіаційних дефектах.

В деяких випадках, наприклад [7], при бомбардуванні іонами калію люмінесценції кристалу LiF не виявлено. Цей факт пов'язується з антибатністю процесів розпорощення та дефектоутворення.

Із викладеного вище видно, що смуги люмінесценції несуть важливу інформацію про механізми, які призводять до утворення і розпаду дефектів в ЛГК. Ці процеси є складними і залежать від багатьох чинників, зокрема температури кристала, сорту іонів, типу кристалу, власних дефектів. Отже актуальним є встановлення зв'язку між електронними процесами, які протікають при бомбардуванні іонами поверхні ЛГК. Також важливим як для встановлення механізмів емісійних явищ і вивчення центрів дефектів, так і для подальшого розвитку ІФЕ і ІФС багатокомпонентних матеріалів є використання в якості бомбардуючих частинок іонів металу.

## 1. Техніка і методика експерименту

Вивчення ІФЕ кристалу LiF проводилось на установці „Ореол”, технічні параметри і методика експериментів описано в [8, 12]. Дослідження оптичного випромінювання, яке виникає при бомбардуванні кристалу LiF, проведено в спектральному діапазоні 250-800 нм при енергіях іонів  $K^+$   $E_0 = 1-15\text{ keV}$ , кутах падіння іонів на поверхню  $0-30^\circ$ , при вакуумі не більше  $10^{-7}\text{ Тор}$ . Спостереження випромінювання проводилося перпендикулярно пучку падаючих іонів. При нормальному падінні спостереження здійснювалось під кутом  $2-3^\circ$  відносно поверхні мішені, а в деяких випадках – в торець мішені, товщина якої складала 4мм. Емісія фотонів аналізувалась за допомогою дифракційного монохроматора МДР-6У. Виділене монохроматором випромінювання детектувалось фотопоможувачем ФЭУ-106, який працював в режимі рахунку окремих фотоелектронів. Запис спектрів здійснювався самописцем КСП-4. Залежність інтенсивності випромінювання від енергії бомбардуючих частинок приводилось на величину їх густини струму.

Також зазначимо два важливі методичні аспекти. По-перше, досліди проводились з великою густиною струму іонів  $K^+$  ( $j = 50-100\text{ мкА/см}^2$  на циліндрі Фарадея) для зменшення ефекту зарядки поверхні

лужно-галогенного кристалу. По-друге, спектральний склад випромінювання LiF вивчався при ширині вхідної та вихідної щілини 0,6-1,0 мм, так як при меншій ширині смуги не реєструвались, що на нашу думку, не дало авторам [7] виявити люмінесцентні смуги, внаслідок їх малої інтенсивності, в той час, як лінії розпорощених частинок були інтенсивними.

## 2. Експериментальні результати та їх аналіз

На рис. 1 приведена спектрограма свічення чистого кристалу LiF при бомбардуванні іонами  $K^+$  з енергією 10кеВ і куті падіння іонів  $0^0$ .

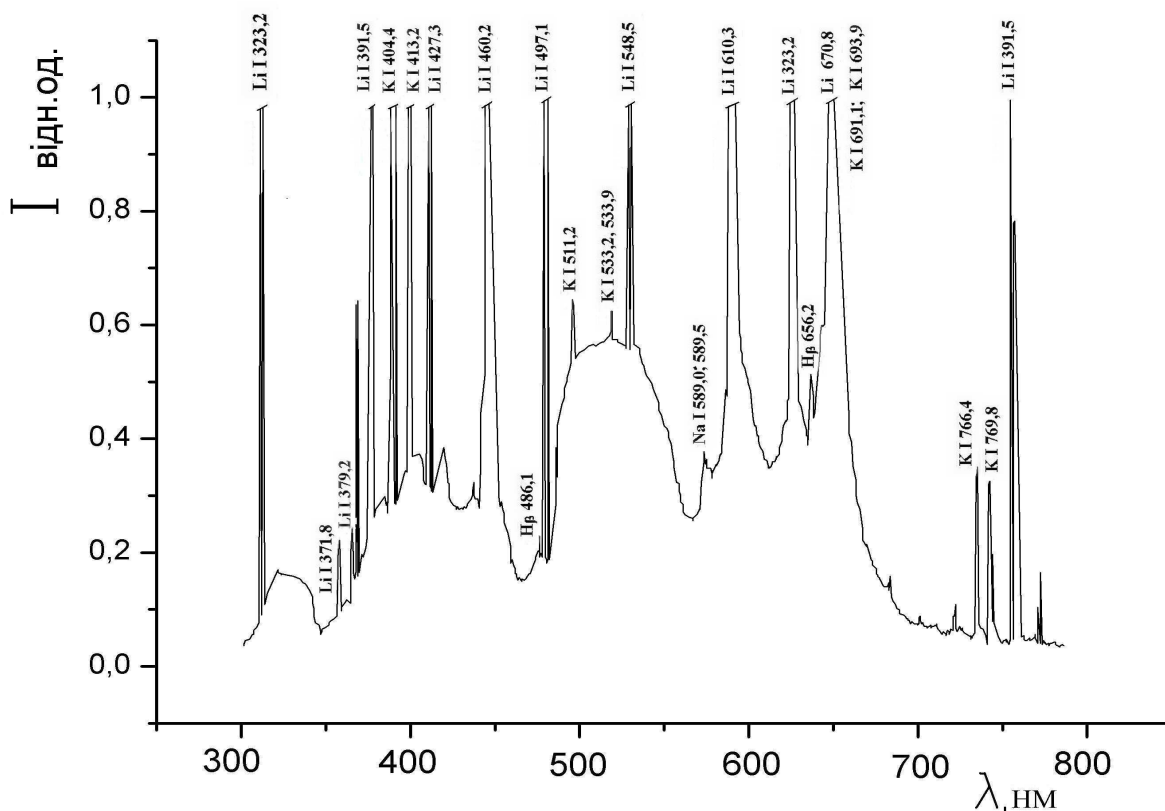


Рис. 1. Спектр ІФЕ LiF при бомбардуванні іонами  $K^+$ .

Спостереження здійснювалось під кутом  $2-3^0$  відносно поверхні мішені, тобто в „поле зору” монохроматора попадала поверхня зразка. З рисунку видно, що для ІФЕ LiF характерні дві складові. Перша – це характеристичне лінійчате випромінювання, джерелом якого є збуджені частинки матеріалу мішені, домішок та іонного пучка. Друга – це смуги неперервного випромінювання, яке емітується безпосередньо з бомбардованої поверхні або об’єму. В спектрі ІФЕ LiF спостерігається велика кількість спектральних ліній, які було ідентифіковано. Більшість виявлених спект-

ральних ліній належить збудженим розпорощеним іонним пучком атомам літію. Також спостерігається іонна лінія літію LiII 548,5 нм. Найбільш інтенсивними серед відбитих є резонансні лінії калію K I 765,8 нм; K I 769,9 нм та K I 404,4 нм. В спектрі ІФЕ LiF виявлено декілька смуг, джерелом випромінювання яких є поверхня або об’єм кристалу, так як при спостереженні вздовж мішені смугасте випромінювання не реєструвалось. Найменш інтенсивна смуга знаходиться в спектральній області 320-355 нм і має максимум при 330 нм. Найбільш інтенсивною є смуга на ділянці спектру

480-580 нм з максимумом 530 нм. Інтенсивність її випромінювання в максимумі в 3 рази більша, ніж в короткохвильової смуги. Також спостерігаються ще дві смуги: 365-470 нм та 590-700 нм. На цих спектральних ділянках знаходиться значна кількість спектральних ліній, що не дозволяє точно визначити максимум цих смуг, їх форму та оцінити інтенсивність. У випадку спостереження випромінювання в торець мішені проява довгохвильової смуги незначна. Виявлені смуги в спектрі ІФЕ LiF є характерними для даного кристалу. Тестові експерименти, які проводилися при тих же самих умовах ( $E_0$ ,  $j$ , кут, вакуум), що й для LiF, з використанням в якості мішеней Ag, KCl, KBr, рубіну не виявили подібне випромінювання. Так, наприклад, як показано в [8] в спектрах KBr, KCl присутня одна широка смуга з максимумом 490-510 нм.

Спектральний склад ІФЕ LiF не залежить від енергії іонів  $K^+$ , яку варіювали від 1 до 15 кеВ та густини іонного струму. Від цих експериментальних параметрів змінюється лише інтенсивність смуг. Від густини струму, яка змінювалася на поверхні зразка від 2 до 15 мкА/см<sup>2</sup>, виявлена прямо пропорційна залежність інтенсивності смуг. Залежність інтенсивності випромінювання смуг від енергії іонів  $K^+$  показана на рис. 2. Від енергії налітаючих іонів інтенсивність випромінювання смуги з максимумом 530 нм (крива 2) спадає приблизно за експоненціальним законом із збільшенням  $E_0$ , що є характерним для явища іонолюмінесценції ЛГК [5]. Інтенсивність випромінювання короткохвильової смуги (крива 1) слабо зростає із збільшенням енергії. Порівняння енергозалежностей випромінювання досліджуваних смуг вказує на їх різну природу. Враховуючи дані [4, 5], природу довгохвильової смуги можна пов'язати з електронними дефект-тамами, а короткохвильової – з дірковими.

Смуги випромінювання LiF можуть виникати завдяки розпаду екситонів і рекомбінації електрон-діркових пар на дефектах [3]. Якщо дефекти, відповідні за

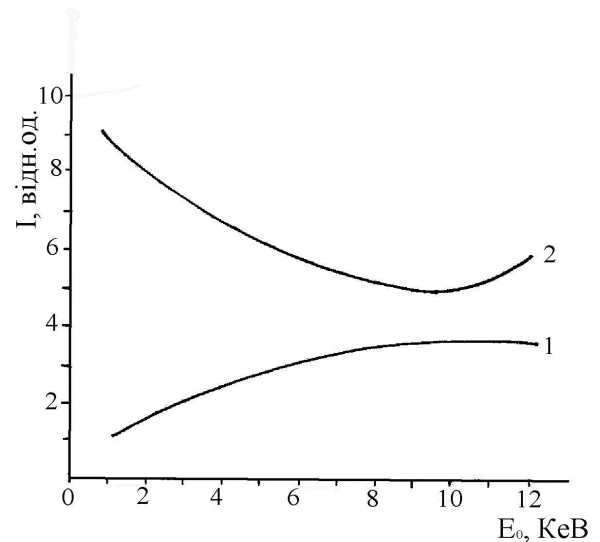


Рис. 2. Залежність інтенсивності випромінювання смуги з максимумом 330 нм (крива 1) та 530 нм (крива 2) від енергії іонів  $K^+$ .

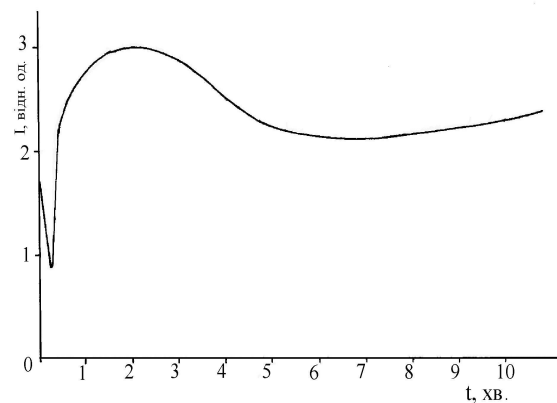


Рис. 3. Залежність інтенсивності випромінювання смуги з максимумом 530 нм від часу бомбардування LiF іонами  $K^+$ .

появу свічення, створюються іонним бомбардуванням, то інтенсивність в залежності від дози (часу) опромінення має відбивати їх утворення і розпад. Дослідження зміни інтенсивності від часу бомбардування на довжині хвилі  $\lambda=530$  нм (тобто в максимумі випромінювання смуги) показали, що інтенсивність на початок бомбардування не рівна нулю (рис. 3). Це є свідченням того, що дефекти, які відповідають за іонолюмінесценцію в цьому спектральному діапазоні наявні в приповерхневому шарі кристалу ще до іонного бомбардування, тобто маємо

внесок власних дефектів ЛГК. Але на протязі декількох хвилин (в залежності від  $E_0$ ,  $j$ ) дії іонного пучка інтенсивність у максимумі зростає, досягає максимуму, а потім трохи спадає до насичення. Такий хід залежності дає змогу припустити про утворення центрів свічення внаслідок іонного бомбардування.

Як зазначалось вище, індукована іонним бомбардуванням люмінесценція відбувається із розпаду електронних збуджених станів твердого тіла. Утворення електронних збуджень поряд із структурними дефектами можна розглядати як виникнення збурених дефектами електронів. При бомбардуванні ЛГК іонами кілоелектронвольтних енергій домінуючими центрами, які викликають свічення, є  $V_k$ - і F- центри та їх сукупності [4, 9].

Через внутрішню емісію ЛГК можливо перекриття емісійних смуг, що спостерігалось при бомбардуванні іонами  $Ag^+$  кристалів NaF та LiF [6]. На відміну від результатів цієї роботи нам вдалося при бомбардуванні LiF іонами  $K^+$  розділити смуги з максимумами 330 нм і 430-450 нм (рис. 1). На наш погляд смуга люмінесценції з максимумом 330 нм виникає внаслідок рекомбінації  $V_k$ -центрів біля радіаційних дефектів LiF, що корелює з даними досліджень [5]. Випромінювання в спектральній області 365-470 нм можна приписати, як і в роботі [4], до  $\pi$ -поляризованої компоненти випромінювання самозахопленого екситону [10].

Найбільш інтенсивна емісійна смуга в спектрі ІФЕ LiF з максимумом 530 нм є смугою випромінювання  $F_3$ -центрів. Це виходить з порівняння наших спектральних розподілів з дослідженнями емісії LiF при бомбардуванні іонами  $Ag^+$  та вимірами

фотолюмінесценції кристала [4], а також при збуренні дефектів лазерним випромінюванням [3]. Центри  $F_3^+$  виникають в результаті рекомбінації вивільненої дірки з  $F_3$ -центром, створеним іонним бомбардуванням. Саме з цим процесом пов'язано залежність інтенсивності випромінювання смуги від часу (дозы) бомбардування. В перші 2-3 хвилини іонного бомбардування ефективно збурюються  $F_3$ -центри, які з часом під впливом бомбардування перетворюються в  $F_3^+$ -центри.

Смуга у довгохвильовій області спектру ІФЕ LiF (590-700 нм) згідно з [3, 4] обумовлена розпадом  $F_2$ -центрів. Механізми люмінесценції, за яку відповідають  $F_2$ -центри, можуть відбуватися двома шляхами. Перший процес пов'язаний з рекомбінацією вивільнених дірок з  $F_2^-$ -центрами, а другий – з рекомбінацією вивільнених електронів з  $F_2^+$ -центрами. Оскільки  $F_2^+$ -центри в кристалі LiF є стабільними тільки при температурі нижче 220 К, то перший механізм є більш можливим при кімнатній температурі і вище, тобто температурах при яких проводились наші досліди.

Таким чином можна заключити, що вперше при бомбардуванні іонами  $K^+$  середніх енергій поверхні кристалу LiF виявлені чотири смуги випромінювання. Їх поява пов'язана із складними процесами утворення і розпаду різних типів дефектів. Суттєвий внесок у появу свічення кристалу LiF дають екситони,  $V_k$  та F-центри. Досліджені залежності характеристик випромінювання дають підставу вважати, що емісія фотонів під дією іонного пучка є інформативною щодо збудження дефектів кристалічної ґратки.

## Література

1. Образование  $F_2$ - центров окраски в кристаллах LiF при облучении электронами / Т.Т. Басиев, Е.А. Ванина, В.А. Конюшкин и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2003. - №5. – С. 84-86.
2. Ванина Е.А. Расчет потерь энергии при прохождении электронами кристалла LiF / Е.А.Ванина, И.В. Шишло // Моделирование систем. -2000. – Т.1, №7. – С. 33-36.
3. Ермолов И.В. Двухфотонная поляризация спектроскопия кристаллов

- LiF с лазерными F<sub>2</sub>-центрами окраски / Ермолов И.В., Басиев Т.Т., Пухов К.К. // ФТТ - 2000. – Т.42, вып.3. – С. 463-466.
4. Yan Q. Optical studies of defects induced by ion bombardment of alkali halide crystals / Q.Yan, A.V.Barnes, N.Seifert et al // Nucl. Instr. Meth. B - 1996. – V.115. - P. 415-420.
  5. Плешивцев Н. В. Физика воздействия ионных пучков на материалы / Н.В. Плешивцев, А.И. Бажин. - М.: Вузовская книга, 1998. - 392 с.
  6. Seifert N. Defekt mediated sputtering of amorfus LiF induced by low-energy ion bombardment / N.Seifert, Q.Yan, A.V.Barnes et al. // DIET VI, 1994. – 58 p. – (DIET, Krakov, Poland. 1994).
  7. Коноплев А.Н. Ионно-фотонная эмиссия поверхности LiF / А.Н. Коноплев, С.С. Поп // Изв. АН СССР Сер.физ. - 2002. – Т.66, №7. – С. 1023-1024.
  8. Митропольський І.Є. Емісія фотонів при іонному бомбардуванні KBr, KJ I KCl / І.Є. Митропольський, В.С. Букар, М.В. Приходько та ін. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія фізика. - 2007. - №20. – С.131-137.
  9. Song K.S. Self-Trapped Excitons / K.S. Song, R.T. Williams. Berlin: Springer, 1993. - 404 p.
  10. Williams R.T. The self-trapped exciton / R.T. Williams, K.S. Song // Phys.Chem. Solids. - 1990. - V.51. - P. 679-716.
  11. Рекомбинационная люминесценция в ЦГК, обусловленная накоплением X<sub>3</sub>-центров: тез.докл. IV Всесоюз. Сов. по радиационной физике и химии ионных кристаллов, Рига, 3-5 окт. 1978. – Саласпилс. - 1978. – ч.II. – С. 257-258.
  12. Дробнич В.Г. Доплеровская томография потока атомных частиц / В.Г. Дробнич, С.С. Поп, В.А. Есаулов. - Ужгород: Закарпатье, 1998. - 128 с.

## **BANDS IN SPECTRUM RADIATION OF LiF CRYSTAL AT BOMBARDMENT BY K<sup>+</sup> IONS**

**I.M. Soroka, I.E. Mitropolskij, V.S. Buksar**

Uzhhorod National University  
Problem laboratory of Physical Electronics  
Voloshin, 54, Uzhhorod, 88000  
E-mail: problemlab@gmail.com

It is investigated characteristics of optical radiation which appears at bombardment by K<sup>+</sup> ions of LiF crystal surface. In a spectrum of ion-photon emission (250-800 nm) it is established and identified bands of radiation which are localized on a surface and in crystal volume. The nature of their radiators binds with different types of defects of a crystal lattice.

# **ПОЛОСЫ В СПЕКТРЕ ИЗЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛА LiF ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ K<sup>+</sup>**

**И.М. Сорока, И.Е. Митропольский, В.С. Буксар**

Ужгородский национальный университет  
88000, Ужгород, ул. Волошина, 54  
Проблемная научно-исследовательская лаборатория физической электроники  
E-mail: problemlab@gmail.com

Исследованы характеристики оптического излучения, возникающего при бомбардировке ионами K<sup>+</sup> поверхности кристалла LiF. В спектре ионно-фотонной эмиссии (250-800 нм) обнаружены и идентифицированы полосы излучения, локализованные на поверхности и в объеме кристалла. Природа их излучателей связывается с различными типами дефектов кристаллической решетки.