

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ САПФИРА ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ НА ВЫХОД ВОЗБУЖДЕННЫХ ЧАСТИЦ

И.А. Афанасьева, В.В. Бобков, В.В. Грицына, Д.А. Рыжов, Д.И. Шевченко
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина
E-mail: afaninna@i.ua, bobkov@univer.kharkov.ua

Определены основные параметры ионно-фотонной эмиссии (спектральный состав, квантовый выход, пространственное распределение и дозовые зависимости излучения выбитых возбужденных частиц) при бомбардировке сапфира ионами Ag^+ . Показано, что для сапфира проявляется дополнительный, в сравнении с металлом, механизм образования возбужденных частиц. Формирование возбужденных частиц при отлете от поверхности существенным образом зависит от её физико-химического состояния. Исследование основных параметров ионно-фотонной эмиссии может быть использовано для оценки степени аморфизации поверхности под действием ионной бомбардировки.

ВВЕДЕНИЕ

Сапфир является одним из важнейших синтетических монокристаллов, обладающих рядом ценных физико-механических и эксплуатационных свойств: высокой твердостью, химической стойкостью, малым коэффициентом трения, хорошей устойчивостью на износ и способностью сохранять полировку при истирании [1]. Вследствие этого сапфир находит широкое применение в качестве окон для вывода излучения в установках ПТЕР, и исследование влияния ионного облучения на модификацию его поверхности представляет практический интерес. Многие цивилизации сталкивались с проблемой, как оставить информацию о себе будущим поколениям на миллионы лет вперед. Сегодня ученые предложили в качестве самого долгоживущего носителя информации использовать сапфировые диски. Носитель способен сохранять информацию – нетронутой в течение 10 миллионов лет. На таких дисках предполагается записывать информацию о нашей цивилизации для археологов будущего [2].

Известно [3], что ионная бомбардировка поверхности твёрдого тела сопровождается отлётом частиц, часть из которых находится в возбужденном состоянии с последующим испусканием ими электромагнитного излучения. Это явление получило название ионно-фотонной эмиссии (ИФЭ). Начиная с конца 60-х годов, по мере увеличения количества работ по изучению процессов взаимодействия пучка с поверхностью, интерес к исследованию данного явления резко возрос. Основные характеристики ИФЭ были исследованы для большого количества элементов периодической системы. Правда, наибольшее число экспериментов выполнено для металлов, и получены базовые представления как об основных закономерностях ИФЭ, так и о процессах взаимодействия ионов средних энергий с поверхностью твёрдого тела в целом. Помимо металлов в качестве мишеней также использовались сложные многоэлементные соединения: халькогениды, окислы, сплавы и т. д. Исследования сложных мишеней значительно расширили

представления о процессах, приводящих к образованию возбужденных частиц.

В настоящей работе исследованы основные параметры ИФЭ (спектральный состав, квантовый выход и пространственное распределение и зависимости от дозы облучения излучения выбитых возбужденных частиц) при бомбардировке ионами Ag^+ поверхности сапфира с целью получения сведений о влиянии физико-химических параметров твёрдого тела (электронная структура, тип химической связи, степень ионности химической связи, тип кристаллической решетки) на основные характеристики эмиссии возбужденных частиц.

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на экспериментальной установке, описанной в [3], которая позволяет получать выделенный по массам пучок ионов Ag^+ с энергией 20 кэВ и плотностью тока $15...20 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$. Излучение возбужденных частиц регистрировалось и анализировалось с помощью фотоэлектрической системы, работающей в режиме счета отдельных импульсов. Мишень располагалась так, чтобы оптическая ось фокусирующей линзы фотоэлектрической системы регистрации была перпендикулярна плоскости, образованной осью пучка и нормалью к поверхности мишени. Это обеспечивает возможность отделить излучение отлетающих возбужденных частиц от возможной ионно-люминесценции самой поверхности мишени. Спектры излучения исследовались в области длин волн 250...800 нм. В работе исследовались мишени сапфира Al_2O_3 , кристаллическая решетка которого образована ионами Al^{3+} и O^{2-} . Энергия связей ионов определяет ряд физико-химических свойств кристалла. Число свободных связей на единицу поверхности служит приблизительной мерой поверхностной энергии. Тип связей в Al_2O_3 преимущественно ионный. Доля ковалентных связей составляет ~ 20 %. Электронная энергетическая структура сапфира типична для ионных кристаллов. Валентная зона в основном образуется из 2p-состояний кислорода и имеет ширину 13 эВ. Дно зоны проводимости образуется

из 3s-состояний алюминия. Ширина зоны проводимости, как показано в работе [4], составляет 2,2 эВ, а в работе [5] – 1,0 эВ. Ширина запрещенной зоны по экспериментальным данным – 9,5 эВ [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В спектрах излучения возбужденных частиц, отлетающих от поверхности сапфира, присутствует ряд интенсивных линий атомов и ионов алюминия (спектры Al I, Al II), а также менее интенсивные линии двухзарядного иона алюминия (спектр Al III) и атома водорода (H_{α} , H_{β}).

Для всех наблюдаемых эмиссий было определено значение квантового выхода излучения (γ_{λ}) – число фотонов исследуемой длины волны, приходящихся на один падающий ион, и проведено сопоставление со значениями γ_{λ} для случая ионной бомбардировки алюминия в остаточном вакууме и в атмосфере кислорода [7] (табл. 1). Установлено, что излучение возбужденных атомов алюминия существенно возрастает для сапфира в сравнении с металлом в остаточном вакууме, что связано с особенностью механизма образования возбужденных частиц при ионной бомбардировке сложных оксидов [8].

Таблица 1

λ , нм	Интерпретация	Переход k -> m	γ_{λ} , 10^{-6} фот./ион		
			Al ₂ O ₃	Al	+O ₂
257,5	Al I	4d ² D – 3p ² P ⁰	11,6	2,9	20,3
266,0	Al I	5s ² S – 2p ² P ⁰	6,3	-	-
281,6	Al II	4s ¹ S – 3p ¹ P ⁰	0,8	-	-
284,0	Al I	3d ² D ⁰ – 3d ² D	1,7	-	-
305,0	Al I	4s ⁴ P ⁰ – 3p ² 4P	3,9	0,6	7,1
305,7	Al I	4s ⁴ P ⁰ – 3p ² 4P	7,3	1,2	15,2
308,2	Al I	3d ² D – 3p ² P ⁰	130	17,4	144,4
309,2	Al I	3d ² D – 3p ² P ⁰	211	34,7	284,5
358,5	Al II	4f ³ F ⁰ – 3d ³ D	2,21	4,7	5,5
360,1	Al III	4p ² P ⁰ – 3d ² D	1,5	5,2	4,2
361,2	Al III	4p ² P ⁰ – 3d ² D	0,7	2,1	1,9
394,4	Al I	4s ² S – 3p ² P ⁰	174	21,7	184,4
396,1	Al I	4s ² S – 3p ² P ⁰	278	42,3	359,6
451,2	Al III	4d ² D – 4p ² P ⁰	1,1	2,5	1
452,9	Al III	4d ² D – 4p ² P ⁰	2,1	6,6	4,9
466,6	Al II	11s ¹ S – 5p ¹ P ⁰	1,3	-	-
669,6	Al I	5p ² P ⁰ – 4s ² S	9,3	4,3	17,2

В табл. 2 представлено отношение значений квантового выхода линий спектра возбужденных атомов алюминия, выбитых из сапфира, и квантового выхода излучения этих же частиц, выбитых из Al при напуске кислорода, к значению квантового выхода излучения для случая ионной бомбардировки алюминия в остаточном вакууме.

Видно, что квантовый выход излучения возбужденных частиц, выбитых из сапфира, в 4...8 раз больше, чем для Al в остаточном вакууме; для Al с напуском кислорода квантовый выход излучения линий Al в 7...13 раз больше, чем для Al в остаточном вакууме. Исключение наблюдается только для линии 669,6 нм Al I.

Таблица 2

λ , нм	Интерпретация	γ_{λ} , отн. (Al ₂ O ₃ /Al)	γ_{λ} , отн. ((Al + O ₂)/Al)
257,5	Al I	4	7
305,0	Al I	6,5	11,8
305,7	Al I	6,1	12,7
308,2	Al I	7,5	8,3
309,2	Al I	6,1	8,2
394,4	Al I	8	8,5
396,1	Al I	6,6	8,5
669,6	Al I	2,2	4

Исследование пространственного распределения излучения возбужденных атомов алюминия, проведенное методом, изложенным в [9], показало, что возбужденные атомы алюминия относятся к трем энергетическим группам отлетающих от поверхности частиц. Это медленные частицы, с кинетической энергией порядка 100 эВ, частицы с

энергией порядка нескольких сотен электронвольт, и быстрые, с кинетической энергией порядка нескольких килоэлектронвольт. В качестве примера на рис. 1 представлено пространственное распределение излучения возбужденных атомов алюминия для линии 309,2 нм Al I.

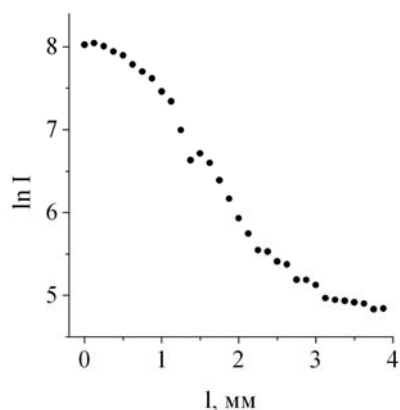


Рис. 1. Пространственное распределение излучения возбужденных атомов алюминия для линии 309,2 нм

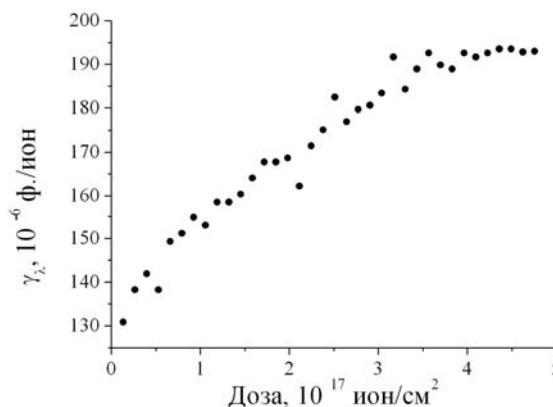


Рис. 2. Зависимость γ_λ линии спектра 394,4 нм Al I от дозы облучения

В табл. 3 приведены значения кинетической энергии возбужденных атомов алюминия для трех групп частиц, определенные из пространственных

распределений излучения, для линий 394,4 и 309,2 нм. Это низкоэнергетические (E_1), со средней энергией (E_2) и высокоэнергетические (E_3) частицы.

Таблица 3

λ , нм	Энергия		
394,4	90	2600	10500
309,2	50	400	6400

В работе исследованы зависимости квантового выхода излучения для двух линий спектра Al I (308,2 и 394,4 нм) от дозы облучения. На рис. 2 в качестве примера приведена дозовая зависимость линии 394,4 нм Al I. Наблюдается рост значения γ_λ с выходом на плато.

распределений излучения, для линий 394,4 и 309,2 нм. Это низкоэнергетические (E_1), со средней энергией (E_2) и высокоэнергетические (E_3) частицы.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно [10], что при ионной бомбардировке металлов происходит выбивание частиц мишени за счет процессов развития линейных каскадов в твердом теле или кратных столкновений налетающего иона с атомом мишени. Возбуждение эти частицы могут получить при взаимодействии с твердым телом в процессе отлета от поверхности. В дальнейшем окончательное состояние частицы формируется под влиянием процессов электронного обмена с твердым телом резонансного или оже-типов. При наличии на поверхности металла адсорбированного кислорода появляется дополнительный, по отношению к чистому металлу, процесс образования возбужденных частиц, связанный с разрывом химической связи типа Me–O либо непосредственно на поверхности мишени, либо при отлете молекулы от поверхности. Как следует из табл. 2, это приводит к значительному увеличению числа выбитых возбужденных атомов Al, которое пропорционально значению γ_λ соответствующей линии. Влияние процессов безизлучательной потери возбуждения резонансного типа проявляется в том, что для линии $\lambda = 669,6$ нм Al I число возбужденных атомов Al, ответственное за излучение этой линии, увеличивается незначительно. Связано это с тем, что энергетический уровень возбужденного состояния $5p^2P^0$ расположен резонансно незанятым уровнем

зоны проводимости сапфира. Расстояние уровня $5p^2P^0$ относительно уровня вакуума равно 0,995 эВ, что меньше ширины зоны проводимости сапфира (2,2 [4] либо 1,0 эВ [5]), вследствие чего для него процесс резонансной ионизации протекает с большой вероятностью. Из анализа пространственного распределения излучения, испущенного возбужденными атомами Al, следует, что они относятся к трем энергетическим группам (частицы низкоэнергетические (E_1), со средней энергией (E_2) и высокоэнергетические (E_3)), которые образуются в результате протекания динамических процессов выбивания частиц двух типов: развитие линейных каскадов (E_1) и кратные столкновения (E_3). Частицы с энергией E_2 образуются в кратных столкновениях в более глубоких слоях мишени по отношению к поверхности [11].

Из анализа дозовых зависимостей излучения линий атома Al следует, что при определенных условиях наступает состояние динамического равновесия, которое проявляется выходом дозовой зависимости на плато. Связано это с тем, что в процессе ионной бомбардировки происходит изменение свойств поверхности мишени вследствие протекания трех основных процессов: ионной имплантации, структурных превращений и распыления. Это приводит к изменению кристаллической фазы поверхности и модификации ее состава, т. е. поверхность обогащается Al, а кислород уходит в газовую фазу [12]. В этом случае на поверхности возможно образование слабосвязанной квазимолекулы Al–O такого же типа, как и в случае адсорбции кислорода на поверхности чистого Al. Это приводит к тому, что (см. табл. 2) квантовый выход излучения возбужденных частиц, выбитых из сапфира, в

4...7 раз больше, чем для Al в остаточном вакууме. Для Al при напуске кислорода число молекул типа Al-O вероятно выше, чем в случае сапфира, и вследствие этого квантовый выход излучения линий Al в 7...13 раз больше, чем для Al в остаточном вакууме. Для линии 669,6 нм Al I процессы резонансной ионизации оказывают существенное влияние для всех трех типов мишеней, в результате чего изменение значения γ_λ меньше. Итак, формирование возбужденных частиц при отлете от поверхности существенным образом зависит от ее физико-химического состояния. Изменения квантового выхода излучения возбужденных частиц Al в процессе ионной бомбардировки связано, вероятно, с аморфизацией поверхности сапфира и соответствующим изменением концентрации кислорода в приповерхностном слое [12, 13].

ВЫВОДЫ

В работе определены основные параметры ионно-фотонной эмиссии (спектральный состав, квантовый выход, пространственное распределение и дозовые зависимости излучения выбитых возбужденных частиц) при бомбардировке сапфира ионами Ag^+ .

Из анализа полученных данных следует, что возбужденные атомы Al образуются в результате протекания двух типов динамических процессов выбивания частиц: развития линейных каскадов в твердом теле и кратных столкновений налетающего иона с атомами мишени.

Показано, что для сапфира проявляется дополнительный, по сравнению с Al в остаточном вакууме, механизм образования возбужденных частиц, связанный с разрывом химической связи типа Al-O.

Показано, что формирование возбужденных частиц при отлете от поверхности существенным образом зависит от её физико-химического состояния, и исследование параметров ИФЭ может

быть использовано для оценки степени аморфизации поверхности вследствие ионной бомбардировки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Физико-химические свойства окислов: Справочник* / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: «Металлургия», 1969, с. 455.
2. <http://zaberaj.ru/novosti-nauki/uchenye-predlozhili-v-kachestve-samogo-dolgozhivushhego-nositelya-informacii-ispolzovat-sapfirovye-diski.html>
3. V.V. Gritsyna, A.G. Koval', V.T. Koppe, S.P. Gokov // *Opt Spectrosc.* 1995, №78, p. 212.
4. I. Terzich // *Magistarski rad.* Beograd. Vincha, 1968.
5. R. Kelly, C.B. Kerkdijk // *Surf. Sci.* 1971, v. 46, p. 537.
6. <http://sapphire.furs.com.ua/site/page45.aspx>.
7. Д.И. Шевченко, В.В. Грицына, Т.М. Слюсаренко, Н.П. Данилевский, А.Г. Коваль // *Вестник ХНУ. Серія фізическа «Ядра, частини, поля».* 2002, № 548, в. 1/17/, с. 57-60.
8. V.V. Bobkov, I.A. Afanas'eva, V.V. Gritsyna, V.T. Gritsyna, D.A. Ryzhov, D.I. Shevchenko // *Vacuum.* 2012, v. B 86, p. 1624-1629.
9. V.V. Bobkov, S.P. Gokov, V.V. Gritsyna, V.T. Gritsyna, D.I. Shevchenko, S.S. Alimov // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* 2007, v. B 256, p. 501-505.
10. V.V. Bobkov, S.P. Gokov, V.V. Gritsyna, V.T. Gritsyna, D.I. Shevchenko // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* 2004, v. B 218, p. 46-52.
11. Б.В. Панин // *ЖЭТФ.* 1962, т. 42, с. 313-324.
12. G. Marletta, F. Iacona, R. Kelly // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* 1992, v. B 65, p. 97-101.
13. M. Ishimaru, Y. Hirotsu, I.V. Afanasyev-Charkin, K.E. Sickafus. // *J. Phys. Condens. Matter.* 2002, №14:1237, p. 45-47.

Статья поступила в редакцию 06.09.2012 г.

ВПЛИВ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ САПФІРУ ПРИ ІОННОМУ ОПРОМІНЕННІ НА ВИХІД ЗБУДЖЕНИХ ЧАСТИНОК

I.O. Afanas'eva, V.V. Bobkov, V.V. Griytsyna, D.A. Ryzhov, D.I. Shevchenko

Визначені основні параметри іонно-фотонної емісії (спектральний склад, квантовий вихід, просторовий розподіл і дозові залежності випромінювання вибитих збуджених частинок) під час бомбардування сапфіру іонами Ag^+ . Показано, що для сапфіру проявляється додатковий в порівнянні з металом механізм утворення збуджених частинок. Формування збуджених частинок при відльоті від поверхні істотним чином залежить від її фізико-хімічного стану. Дослідження основних параметрів іонно-фотонної емісії може бути використано для оцінки ступеня аморфізації поверхні внаслідок іонного бомбардування.

EFFECT OF MODIFICATION SAPPHIRE SURFACE UNDER ION IRRADIATION ON THE EXIT EXCITED PARTICLES

I.A. Afanas'eva, V.V. Bobkov, V.V. Gritsyna, D.A. Ryzhov, D.I. Shevchenko

The main parameters of the ion-photon emission (spectral composition, quantum yield, the spatial distribution and the dose dependences of the radiation of sputtered excited particles) at the bombardment of sapphire by ions Ag^+ , are considered in this work. It is shown that for sapphire there are an additional mechanism compare with pure metal formation of excited particles. Formation of excited particles flying away from the surface depends strongly on its physical-chemical state. The investigation of main parameters of IFE can be used to assess the degree of amorphization of the surface due to ion bombardment.