

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.216.22:535

А. И. АКИШИН, С. К. ГУЖОВА, В. И. ТИТОВ

ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДВУОКИСИ ТИТАНА ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ МАЛЫХ ЭНЕРГИЙ

В настоящей работе спектральным методом исследовались эффекты воздействия ионов водорода и кислорода малых энергий на пленки TiO_2 . Методика получения ионов водорода и кислорода с энергией ~ 10 эВ и плотностью потока $10^{15} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ в плазме высокочастотного разряда описана в работах [1, 2]. Поскольку в экспериментальной установке в процессе бомбардировки ионами давление составляет 10^{-2} мм рт. ст., взаимодействие ионов с поверхностью образца происходит при наличии на последней демпфирующего слоя адсорбированных атомов и молекул газа, в котором ионы с энергией 10 эВ испытывают упругое рассеяние и частично перезаряжаются. Спектральный метод дает возможность наблюдать изменения состояния поверхности и адсорбционного слоя образца в вакууме непосредственно после воздействия ионов и релаксацию этих изменений.

Экспериментальная установка включает в себя вакуумный пост с диффузионным масляным насосом и криосорбционными ловушками, газоразрядную трубку с кварцевыми окнами, в которой помещается подвижный образец, и оптическую систему для измерения спектров пропускания TiO_2 . Предельный вакуум перед напуском газа в разрядный объем составляет 10^{-7} мм рт. ст., давление в процессе бомбардировки пленки ионами — 10^{-2} мм рт. ст. обеспечивается проточной системой подачи газа. Оптическая система регистрации спектральных коэффициентов пропускания состоит из двойного монохроматора ДМР-4 и фотоумножителей ФЭУ-39 и ФЭУ-22 для приема светового сигнала, проходящего через образец TiO_2 на кварцевой подложке и кварцевые окна разрядной трубки.

Пленки TiO_2 толщиной в несколько десятых долей микрона напылялись на кварцевую подложку в отдельной напылительной установке с предельным вакуумом 10^{-5} мм рт. ст. Образцы имеют контрольный участок, свободный от TiO_2 , который можно с помощью подвижного крепления ставить под зондирующий световой пучок, что позволяет выделить эффект, связанный лишь с изменением поверхности TiO_2 . Характер изменения спектров пропускания напыленных пленок [1] говорит об отсутствии существенных интерференционных эффектов. Авторы [3], использовавшие аналогичную технику приготовления пленок TiO_2 , также не наблюдали в результате химической обработки влияния интерференционных экстремумов на изменение поглощения в слое TiO_2 .

На рисунке приведены полученные нами спектральные характеристики, представляющие собой типичные изменения оптической плотности ΔD -пленки TiO_2 в диапазоне длин волн $\lambda = 3000 \div 10\,000 \text{ \AA}$ ($\Delta D = \Delta(kx)$, где k — коэффициент поглощения, x — толщина пленки). Ошибка определения ΔD не превышает 2%.

Как видим (кривая 1), после обработки пленки TiO_2 ионами водорода появляется резкое увеличение поглощения в области $\lambda \leq 3650 \text{ \AA}$, примыкающей к границе балмеровской серии водорода. Этот континуум поглощения наблюдается после включения разряда при водородном наполнении трубки при давлении 10^{-2} мм рт. ст. в течение ~ 15 мин, но при последующем напуске кислорода до 760 мм рт. ст. мгновенно исчезает.

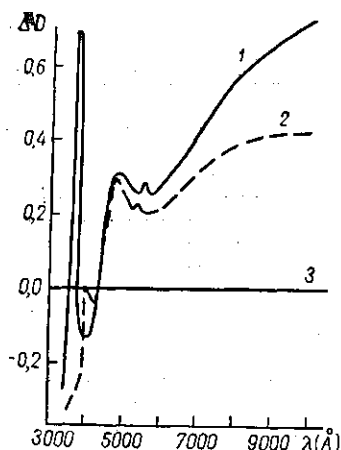
Характер изменения оптической плотности пленки TiO_2 после напуска кислорода позволяет отнести неустойчивую полосу поглощения при $\lambda \approx 3650 \text{ \AA}$ к изменению состава адсорбционного газового слоя на поверхности пленки, образовавшегося в результате ее бомбардировки ионами водорода. В разряде адсорбционный слой атомарного водорода образуется вследствие большой степени диссоциации молекул водорода (до 90% [2]) и в процессе поверхностной рекомбинации H^+ с электронами, образующими отрицательный потенциал поверхности. Так как узкая полоса поглощения, ограниченная сверху длиной волны $\lambda = 3650 \text{ \AA}$, может соответствовать фотоионизационному максимуму лишь возбужденного ($n=2$) атома водорода, следует предположить, что адсорбированный слой водорода находится в частично возбужденном состоянии (поглощение для нормального состояния атома H наблюдается в далекой ультрафиолетовой области для $\lambda \leq 970 \text{ \AA}$ [4]). Длительное существование этого возбужденного слоя на поверхности после прекращения разряда при 10^{-2} мм рт. ст. указывает на возможность изомерного состояния водорода; его дальнейшее взаимодействие с кислородом может привести к гидратированию TiO_2 , а также давать вклад в поглощение при $\lambda = 4200 \text{ \AA}$.

Этот незначительный максимум поглощения, проявляющийся на спектральной характеристике TiO_2 , после выдерживания в течение 13 ч в атмосфере кислорода (кривая 2) можно отнести к соединению ионов титана с молекулами перекиси водорода. Как показано в [5], воздействие ионизирующих излучений на гидратированные окислы металлов приводит к появлению на поверхности перекиси водорода, которая образует окрашенные комплексы с переходными элементами. Длина волны максимума поглощения, соответствующего комплексу H_2O_2 и Ti^{4+} , близка к $4200 \text{ \AA}$ [6].

Следующий отчетливый максимум поглощения в области $4800 \text{ \AA}$ устойчив и наблюдается как на поверхности после прекращения бомбардировки ионами водорода, так и при последующем напуске кислорода 760 мм рт. ст. Незначительное падение интенсивности ΔD в области $4800 \text{ \AA}$ наступает только после дальнейшего выдерживания образца в кислороде в течение более половины суток (кривая 2). Аналогичная зависимость ΔD зарегистрирована и для небольшого максимума поглощения в области $5500 \text{ \AA}$. Эти два максимума изменения оптической плотности пленки TiO_2 предположительно можно отнести к характерному окрашиванию в результате хемосорбционных процессов, в которых участвуют органические примеси (неизбежные в первую очередь из-за присутствия следов паров масла при получении пленок в напылительной установке). Наличие углеводов в составе пленки TiO_2 безусловно может привести при ее обработке ионами H^+ к образованию на поверхности комплексов карбониевых ионов, спектр поглощения которых и определяет окрашивание двуокиси титана в видимой области [7]. Впервые типичные для спектров карбониевых ионов и их комплексов две устойчивые полосы поглощения в видимой области спектра с расстоянием между максимумами $\sim 1000 \text{ \AA}$ наблюдались в протонсодержащих средах [8].

Наиболее сильное увеличение поглощения пленки TiO_2 при бомбардировке ионами водорода наблюдается при $\lambda = 6000 \div 10\,000 \text{ \AA}$ (кривая 1). Этот максимум ΔD устойчиво сохраняется при прекращении бомбардировки в водорододе при 10^{-2} мм рт. ст., а под воздействием молекулярного кислорода постепенно ослабевает (кривая 2). Поглощение для $\lambda = 600 \div 10\,000 \text{ \AA}$, по-видимому, характеризует изменение состояния поверхности TiO_2 в результате более сильных, чем простая физическая сорбция водорода, хемосорбционных связей H^+ с TiO_2 , приводящих к нарушению стехиометрии оксида в связи с восстановлением TiO_2 ионами водорода. Аналогичный максимум поглощения наблюдался в [9] при химическом восстановлении двуокиси титана.

После выдерживания в атмосфере кислорода пленка TiO_2 была подвергнута бомбардировке ионами кислорода с энергией 10 эВ интегральным потоком 10^{18} см^{-2} . При этом все изменения оптической плотности, показанные на рисунке, были сняты, и спектр пропускания TiO_2 вернулся к исходному, существующему до первичной обработки пленки ионами H^+ , что соответствует уровню $\Delta D = 0$ (кривая 3). Таким



Изменение оптической плотности пленки TiO_2 в результате последовательной обработки: 1 — потоком ионов водорода 10^{18} см^{-2} с энергией 10 эВ , 2 — молекулярным кислородом при атмосферном давлении в течение 13 ч, 3 — потоком ионов кислорода 10^{18} см^{-2} с энергией 10 эВ

образом, все предположенные механизмы изменения оптической плотности пленки TiO_2 с органическими примесями под влиянием H^+ в ч. плазмы полностью обратимы при взаимодействии с ионизованным кислородом, что соответствует их физико-химической природе.

Сильная зависимость максимумов оптической плотности пленок TiO_2 от обработки в восстановительной (плазма водорода) и окислительной (плазма кислорода) среде также позволяет отнести эти максимумы не к интерференционным явлениям в слое, а к результату гетерогенных реакций при взаимодействии низкотемпературной плазмы с поверхностью TiO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Акишин А. И., Блюдов Е. В. и др. «Журнал прикладной спектроскопии», 12, вып. 1, 13, 1970.
2. Акишин А. И., Блюдов Е. В. и др. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., 13, № 6, 634, 1972.
3. Травина Т. С., Мухин Ю. А. «Изв. вузов», сер. физ., № 6, 74, 1966.
4. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. М.—Л., 1963.
5. Нанобашвили Е. М., Бах Н. А. Сборник работ по радиационной химии. М., 1955, стр. 123.
6. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. В сб.: «Фотометрический анализ». М., 1968, стр. 251.
7. Пименов Ю. Д., Холмогоров В. Е. «Вестн. Ленингр. ун-та», вып. 2, № 10, 21, 1966.
8. Китова А. И., Варшавский Я. М. ДАН, 135, 1395, 1960.
9. Cronenyeuer. «Phys. Rev.», 82, 975, 1951.

Поступила в редакцию
3.6 1974 г.

НИИЯФ

(527.226+537.311.33) : 538

К. П. МИТРОФАНОВ, П. Б. ФАБРИЧНЫЙ, Е. В. ЛАМЫКИН,
А. М. БАБЕШКИН, Л. П. ФЕФИЛАТЬЕВ

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА МЁССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ $^{119}\text{Sn}^{4+}$ В Cr_2O_3

Мёссбауэровские исследования на примесных ядрах ^{119}Sn , введенных в антиферромагнитные окислы ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [1—4], MnO [5]), показали наличие значительных эффективных магнитных полей ($H_{\text{эфф}}$) на ядрах диамагнитных ионов Sn^{4+} .

В настоящей работе приводятся результаты, полученные для $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в антиферромагнитном окисле Cr_2O_3 , имеющем как и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ структуру корунда ($R\bar{3}c$), отличающемся, однако, от $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ меньшей величиной эффективного магнитного момента катионов матрицы ($\mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 5,92 \mu_B$, $\mu_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 3,73 \mu_B$).

Образцы Cr_2O_3 были приготовлены путем отжига на воздухе свежесажженной гидроокиси Cr (III), содержащей примесь Sn^{4+} (88% обогащения по ^{119}Sn). Образование кристаллической окиси хрома было установлено рентгенографически.

Наличие сверхтонкой структуры у $^{119}\text{Sn}^{4+}$, вошедшего в кристаллическую решетку антиферромагнитного окисла, позволяет оценить максимальную растворимость диамагнитной примеси олова по моменту появления нерасщепленной центральной линии в низкотемпературных спектрах ^{119}Sn с увеличением концентрации олова. Для Cr_2O_3 растворимость Sn^{4+} была ~ 1 ат. %.

Большая часть исследований была выполнена на крупнокристаллическом образце Cr_2O_3 , отожженном при 1000°C ($\bar{d}_{\text{рентг}} > 500 \text{ \AA}$), содержащем 0,5 ат. % Sn^{4+} .

Мёссбауэровские спектры получены на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорением. Источником служил $\text{Ba } ^{119}\text{SnO}_3$ при комнатной температуре. В качестве детектора использовался резонансный счетчик [6].

Cr_2O_3 характеризуется температурой Нееля $T_N = 307 \text{ K}$ [7]. В соответствии с этим значением спектр $^{119}\text{Sn}^{4+}$ при $T_{\text{изм}} = 373 \text{ K}$ не имеет магнитной сверхтонкой структуры. Охлаждение поглотителя до температуры ниже T_N приводит к зеемановскому расщеплению ядерных уровней основного и первого возбужденного состояния ^{119}Sn (рис. 1). Основные параметры мёссбауэровских спектров приведены в таблице. Наб-