

СТОЛКНОВИТЕЛЬНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ИОНОВ N_2^+ , ОБРАЗОВАННЫХ ПРИ ПЕРЕЗАРЯДКЕ N_2^{2+}

Р. В. Манвелян, А. Г. Зиновьев, А. А. Перов, А. П. Симонов

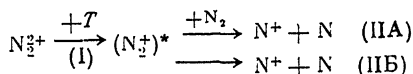
При перезарядке ионов N_2^{2+} на атомах и молекулах ионы N_2^+ могут образовываться в состояниях со значительной внутренней энергией. В литературе имеется сравнительно мало сведений по возбужденным состояниям ионов азота с временами жизни, существенно превышающими характерные времена излучательной дезактивации 10^{-9} — 10^{-8} с, что связано в первую очередь с трудностью изучения их обычными спектроскопическими методами. Образование ионов N_2^+ в метастабильных состояниях изучалось при ионизации N_2 электронным ударом [1, 2], ионизации Пеннинга [3], при перезарядке He^+ на N_2 [4].

В данной работе ионы N_2^+ получали в реакции перезарядки двухзарядных ионов N_2^{2+} при столкновениях с атомами или молекулами газовой мишени T в камере масс-спектрометра. Выбор мишени T определяет энергетическое состояние ионов N_2^+ , возникающих в процессе перезарядки. Для качественной диагностики долгоживущего возбуждения нами применен

метод второго удара [5], основанный на том, что сечение столкновительной диссоциации ионов увеличивается с ростом их внутренней энергии.

В частности, абсолютные сечения столкновительной диссоциации ионов N_2^+ , оцененные в [1] из измерений в диапазоне кинетических энергий 0.65—5 кэВ (калибровку авторы проводили по данным [6]), при 0.65 кэВ равны $\sim 0.4 \cdot 10^{-16}$ см² для основного состояния молекулярного иона $X^2\Sigma_g^+$ и $\sim 1.2 \cdot 10^{-16}$ см² для долгоживущего $A^2\Pi_u$. Величины сечений монотонно сближаются с ростом энергии столкновения и при 3 кэВ их отношение равно ~ 1.5 . Для ионов, находящихся в метастабильных состояниях с энергией ≥ 8 эВ, сечение диссоциации при 0.65 кэВ на порядок выше, чем для невозбужденных.

Схема указанных процессов следующая:



Зависимость относительного выхода фрагментарных ионов в реакции $N_2^+ \xrightarrow{N_2} N^+ + N$ от давления N_2 в камере K_{II} . 1 — ионы N_2^+ получены при перезарядке N_2^{2+} на Ag, 2 — ионы N_2^+ получены из N_2 при электронном ударе с $E_e = 17$ эВ.

Энергия, которая может идти на возбуждение ионов N_2^+ в процессе (I) (в предположении резонансного характера перезарядки [7]), равна

$$\Delta E = \Pi I^2(N_2) - \Pi I^1(N_2) - \Pi I^1(T),$$

где ΠI^2 — потенциал двукратной ионизации, ΠI^1 — потенциал однократной ионизации. В ряду использованных в работе мишеней T наибольшее значение $\Delta E \approx 15$ эВ соответствует ксенону, а минимальное $\Delta E \approx 6$ эВ неону.

Эксперименты выполняли на двояном магнитном масс-спектрометре с ионизацией электронным ударом и двумя камерами столкновения с дифференциальной откачкой, последовательно расположенными за первым магнитным анализатором (масс-монокроматором) [8]. Ионы получали при энергии ионизирующих электронов 100 эВ и давлении N_2 в источнике ионов $\sim 10^{-5}$ Тор; ускоряющее напряжение было выбрано равным 1.5 кВ. Масс-монокроматор выделяет ионы N_2^{2+} и направляет их в камеру перезарядки K_I длиной 10 см. Ионы N_2^+ с энергией 3 кэВ, образовавшиеся в процессе (I), поступают в камеру диссоциации K_{II} . Для исключения попадания ионов N_2^{2+} и N^+ в область K_{II} между K_I и K_{II} были установлены металлические сетки, на которые подавали задерживающий потенциал 1.7 кэВ. Газовую мишень T напускали в K_I до давлений 10^{-5} — 10^{-4} Тор, что обеспечивало однократность столкновений; максимальное давление N_2 , напускаемого в качестве мишени в K_{II} , было также $\sim 10^{-4}$ Тор. Ионы — продукты реакции (II) — выделялись во втором магнитном анализаторе, выходная щель которого была максимально открыта (≈ 1 см) для более полного сбора фрагментов. Регистрацию осуществляли в режиме счета ионов с накоплением сигнала. Относительное сечение столкновительной диссоциации определяли следующим образом. По изме-

ренной зависимости выхода фрагментарных ионов ($I_{N^+}/I_{N_2^+}$) от давления мишени в камере K_{II} (кривая 1 на рисунке) находили тангенс угла наклона соответствующей прямой σ' . Затем аналогичным образом определяли наклон σ'_0 из проведенных в тех же экспериментальных условиях измерений по диссоциации «невозбужденных» ионов N_2^+ с кинетической энергией 3 кэВ (кривая 2 на рисунке), получаемых при ионизации N_2 электронами с энергией 17 эВ (при такой энергии примесь возбужденных ионов в пучке незначительна [1]). За величину σ принимали отношение σ'/σ'_0 . Компоненту спонтанного распада (ИБ) метастабильности ионов $N_2^+(j_{сп})$, протекающего наряду со столкновительным, оценивали путем экстраполяции зависимости $I_{N^+}/I_{N_2^+}$ от давления мишени в K_{II} к «нулевому» давлению с учетом влияния остаточных газов в камере диссоциации. Более тонкими эффектами остаточных газов можно пренебречь, так как в их составе доминировали молекулы N_2 . Описанная методика позволяла сводить к минимуму эффекты, связанные с расфокусировкой в результате торможения на сетке и дискриминацией.

Полученные относительные сечения столкновительной диссоциации σ и интенсивность спонтанного распада $j_{сп}$ ионов N_2^+ для различных T приведены в таблице, откуда видно, что

	T				
	Ne	Ar	N_2	Kr	σ
ΔE , эВ	6	11.3	11.5	13.1	15
σ , отн. ед.	1.3 ± 0.2	2.3 ± 0.3	1.9 ± 0.2	3.3 ± 0.4	1.6 ± 0.2
$j_{сп}$, отн. ед.	$(0.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(4.5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(13 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	$(2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$

для всех T большее сечение σ соответствует и большей интенсивности спонтанного распада $j_{сп}$ ионов N_2^+ . В ряду мишеней от $T=Ne$ до $T=Kr$ указанный рост в целом коррелирует с увеличением максимально возможной энергии возбуждения ΔE , получаемой быстрым ионом N_2^+ при перезарядке (I) по условию случайного резонанса. Однако в случае перезарядки на Хе, для которого ΔE выше, чем для Kr, величины σ и $j_{сп}$ имеют существенно меньшие значения. Различаются также эти величины для случаев перезарядки на азоте и аргоне, потенциалы ионизации которых практически одинаковы. Эти особенности логично связать с распределением энергии возбуждения ΔE между продуктами реакции (I).

В данной методике эффекты возбуждения могут проявляться при временах жизни $\geq 5 \times 10^{-7}$ с (время пролета от K_I до K_{II} с учетом торможения на сетке). Этому условию удовлетворяют кварternые состояния (например, $^4\Pi_u$) с энергиями, превышающими предел диссоциации ионов N_2^+ в основном состоянии (≈ 8 эВ); времена их излучательной дезактивации могут превышать 10^{-4} с [2, 9].

Электронные состояния, обуславливающие распад (ИБ), видимо, играют существенное значение и в столкновительной диссоциации благодаря их высокой энергии. В пользу этого заключения говорит отмеченная выше корреляция между величинами σ и $j_{сп}$ в ряду всех мишеней T , использованных в работе.

Из полученных результатов следует, что в процессе перезарядки (I) ионов N_2^+ значительная доля ионов N_2^+ образуется в метастабильных состояниях с энергией выше 8 эВ. Данный вывод можно распространить и на подобные реакции перезарядки, протекающие при низких энергиях столкновения, характерных для низкотемпературной плазмы, при которых перезарядка носит заведомо резонансный характер. Несмотря на относительно невысокие концентрации, большая энергоемкость двухзарядных ионов и продуктов их перезарядки может заметно увеличивать их роль.

Литература

- [1] Moran T. F., Wilcox J. B., Abbey L. E. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, N 11, p. 4540—4544.
- [2] Kadota K., Kaneka Yo. J. Phys. Soc. Jap., 1977, v. 42, N 1, p. 250—254.
- [3] Hotop H., Niehaus A. Int. J. Mass Spectrometry Ion Phys., 1970, v. 5, N 3, p. 415—425.
- [4] Comiet G., Fournier P. G. Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 1984, v. 59, N 1, p. 39—48.
- [5] Перов А. А., Курьянов С. Е., Мангелян Р. В. Успехи химии, 1975, т. 44, № 7, с. 1169—1193.
- [6] Федоренко Н. В. ЖТФ, 1954, т. 24, № 5, с. 784—796.

- [7] Agee J. H., Wilcox J. B., Abbey L. E., Moran T. F. Chemical Physics, 1981, v. 61, N 1/2, p. 171—179.
 [8] Manvelyan R. V., Zinoviev A. G., Perov A. A., Kupriyanov S. E. Proc. XV Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases. Minsk, 1981, Pt 1, p. 439—440.
 [9] Collins L. A., Cartwright D. C., Wadt W. R. J. Phys. B. Atom. Mol. Phys., 1980, v. 13, N 20, p. L613—L618.

Научно-исследовательский
 физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
 Москва

Поступило в Редакцию
 17 февраля 1986 г.
 В окончательной редакции
 8 января 1988 г.

УДК 537.312.5

Журнал технической физики, т. 58, в. 6, 1988

ПОЗИСТОРНЫЙ ЭФФЕКТ В ФЕРРОТАНТАЛАТЕ СВИНЦА И ЕГО ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ С ФЕРРОНИОБАТОМ СВИНЦА

И. П. Раевский, М. А. Малицкая, В. П. Филиппенко, О. И. Прокопало,
 Л. П. Башкирова, Л. Г. Коломин

Позисторный эффект, заключающийся в аномальном увеличении с ростом температуры удельного сопротивления ρ полупроводниковой сегнетокерамики в области фазового перехода, находит широкое практическое применение [1, 2]. Вместе с тем количество соединений, в которых наблюдался этот эффект, сравнительно невелико [3], что связано главным образом со сложностью перевода большинства оксидных сегнетоэлектриков в полупроводниковое состояние. Наличие у титаната бария — основы всех используемых сейчас позисторных материалов — целого ряда недостатков (узкий интервал концентраций легирующих добавок, высокая температура спекания, ограниченные возможности управления температурным

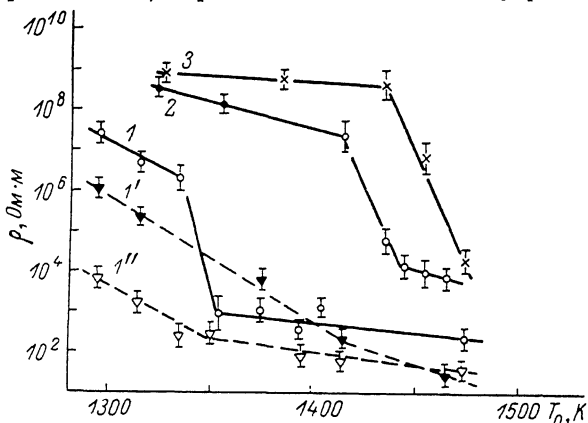


Рис. 1. Зависимости ρ при 300 К от температуры обжига T_0 керамик $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$, полученных обжигом смеси исходных оксидов (1, 1', 2, 3) или предварительно синтезированной при 1170 К материала (1'). $x=0$ (1, 1', 1''), 0.3 (2) и 0.5 (3).

Охлаждение проводилось со скоростью 100 К/ч до 1100 К, после чего образцы остывали вместе с печью. В случае 1'' образцы резко охлаждались от T_0 до комнатной температуры.

положением аномалии ρ [1, 2]) делают актуальными попытки получения позисторных свойств у других сегнетоэлектриков. В данной работе сообщается об обнаружении позисторного эффекта в тройном сегнетоэлектрическом оксиде — ферротанталате свинца (ФТС) $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ — и его твердых растворах с феррониобатом свинца (ФНС) $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$.

Образцы для исследований получали по обычной керамической технологии. Оксиды свинца, железа, ниобия и тантала перемешивались в фарфоровых ступках, и из полученной смеси прессовали диски диаметром 10 и толщиной 2 мм. Обжиг проводили в плотно закрытых алуновидных тиглях без использования атмосферообразующей засыпки. Время обжига составляло 2 ч, скорость подъема температуры 450 К/ч, скорость охлаждения после обжига 100 К/ч. Измерения ρ проводили двухзондовым методом на образцах с электродами из индий-