

$= 1.5 \text{ мА/а. е. м.}$, т. е. при работе в диапазоне массовых чисел $1-1000 \text{ а. е. м.}$ максимальное значение токов, пропускаемых через стержни, соответствует 1.5 А .

Пропускание такой величины тока через стержни анализатора технически реализуемо.

Из (14) следует, что при наличии магнитного поля, величина разрешающей способности квадрупольного фильтра масс изменяется как за счет энергии ионов, так и величины тока. В случае, когда на электроды подается постоянная составляющая напряжения, доля ее величины от переменной составляющей $\lambda = U/V \leq a_0/2q_0 = 2.5 \cdot 10^{-5}$ очень мала, поэтому поддержание величины λ со стабильностью $< 10^{-3}$ представляет техническую трудность.

Возможность сепарации ионов с энергиями в сотни электронвольт обусловлена чрезвычайной узостью ($q_0/\Delta q = 5000$) по оси q III области стабильности.

Влияние магнитного поля небольшой величины на траектории ионов в третьей области стабильности существенно вследствие большой величины отношения параметров q_0/a_0 , а также из-за больших значений энергий ионов.

Выводы

1. Предложен способ формирования магнитного поля в квадрупольном фильтре масс, величина которого линейно растет с координатой. Показана возможность использования плоского магнитного поля в режиме работы в III области стабильности параметров a, q уравнения Матье. Получено, что требуемое значение тока на 1 а. е. м. массы иона составляет единицы миллиампер.

2. Сепарация ионов по массам в режиме работы III области стабильности критична к внешним магнитным полям.

Литература

- [1] Dawson P. H., Yn. Bingo // Int. J. Mass. Spectr. and Ion Phys. 1984. Vol. 56. P. 25—39.
- [2] Vehida Y., Miwa T., Hattory S. Mass. Spectr. 1982. Vol. 30. N 3. P. 219—226.
- [3] Dawson P. H., Bingo Yn. // Int. J. Mass. Spectr. and Ion Phys. 1984. Vol. 56. P. 41—50.
- [4] Чупахин М. С. Зондовые методы в искровой масс-спектрометрии. М.: Энергоатомиздат, 1985. 109 с.
- [5] Fetterolf D. P., Yost R. A. // Int. J. Mass. Spectr. and Ion Phys. 1982. Vol. 44. P. 37—50.

Поступило в Редакцию
26 октября 1987 г.

В окончательной редакции
2 марта 1988 г.

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД СО СКАЧКОМ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХРОМИЗМЕ В ПЯТИОКСИ НИОБИЯ

В. В. Белозеров, Ю. И. Малюк, Л. И. Скотков

Исследованы особенности электрохромизма в поликристаллической пятиокиси ниобия (Nb_2O_5). Полученные результаты позволяют интерпретировать электрохромный процесс в Nb_2O_5 как совместное действие двух механизмов: а) инжекции в оксид электронов, заряд которых компенсируется внедрением в Nb_2O_5 протонов и экстракцией из образца анионов кислорода, а также б) фазового перехода со скачком поглощения, инициируемом структурными искажениями в Nb_2O_5 при разупорядочении в анионной подрешетке оксида.

Впервые электрохромный эффект (ЭХЭ) был исследован в пятиокиси ниобия [1], где рентгендифрактометрическими методами была показана роль инжекции в оксид протонов из электролита, что позволило в дальнейшем [2] объяснить ряд особенностей электрохромизма в оксидах переходных металлов (ОПМ).

Предложенная модель, в общем удовлетворительно интерпретировавшая природу электрохромизма ОПМ, тем не менее оказалась противоречивой в отдельных деталях. В частности, не нашел объяснения факт отсутствия ЭХЭ в пленках Ta_2O_5 , структура которого близка к структуре Nb_2O_5 [3] и способна «принять» весьма значительное количество протонов при фотохромном эффекте [4]. Оценочный анализ количественных зависимостей указывает на

превышенные степени поглощения над числом инжектированных в оксид электронов, хотя, естественно, квантовый выход поглощения не может быть больше единицы. При электроокрашивании выявилось также значительное смещение края собственного поглощения (КСП) оксида в коротковолновую область, которое трудно объяснить инъекцией протонов, так как оно является характерным признаком экстракции анионов кислорода, что имеет место, например, при электрохимическом восстановлении V_2O_5 [5] и вакуумном отжиге препаратов Nb_2O_5 (рис. 1).

В пользу возможности протекания наряду с двойной инъекцией протонов и электронов процесса экстракции анионов кислорода свидетельствует также выявленное нами обратимое изменение относительной интенсивности дифракционных максимумов (рис. 2), указывающее на разупорядочение в подрешетке кислорода Nb_2O_5 , при сохранении неизменным типа кристаллической решетки.

Таким образом, представлялось целесообразным провести исследования и сопоставление различных аспектов электроокрашивания поликристаллических пленок Nb_2O_5 при а) двойной инъекции протонов и электронов в водных растворах электролитов и б) экстракции кислорода через границу раздела электролит—поверхность оксида. Последнее стало возможным благодаря обнаруженной разновидности ЭХЭ, который протекает в расплаве кислородсодержащих солей при знакопеременной электрохимической поляризации оксидных слоев на проводящих подложках.

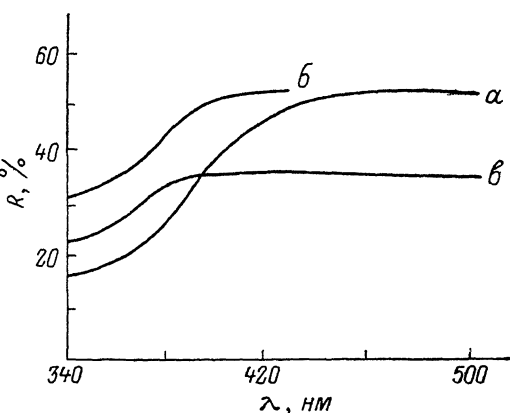


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента отражения пленок Nb_2O_5 .

α — неокрашенная пленка; β — пленка, окрашенная в водном электролите; γ — пленка, восстановленная отжигом в вакууме.

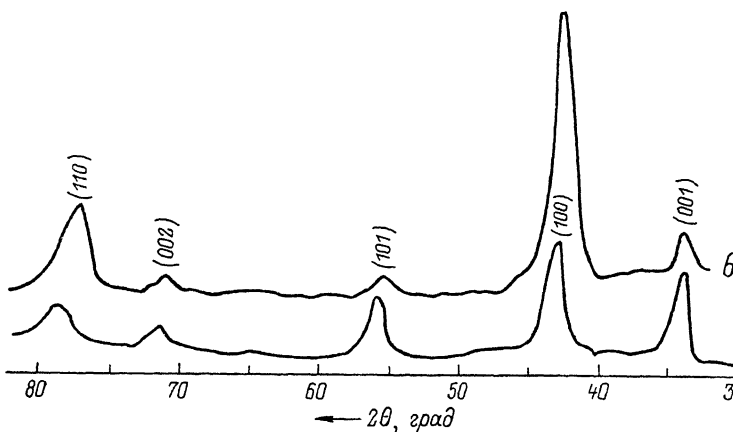


Рис. 2. Структурные изменения при электрохромном процессе в пленках Nb_2O_5 .

α — неокрашенная пленка; β — пленка, окрашенная в водном электролите.

Такого рода сопоставление позволяет выделить из суммы эффектов, маскирующих друг друга при инъекции и экстракции, вероятно, имеющих место при электроокрашивании в водных электролитах, только те, что вносятся одной лишь экстракцией.

Приготовление образцов и методика эксперимента

Пленки Nb_2O_5 для исследований были получены анодированием технической ниобиевой жести в расплаве соли KNO_3 при температуре рекристаллизации Nb_2O_5 ($T \approx 700$ К) в гальваностатическом режиме при $d_a = 1$ А/см² до напряжения 25 В. Как показано в [6], образуемые таким образом поликристаллические слои представляют собой псевдогексагональную α -модификацию Nb_2O_5 с параметрами элементарной ячейки $a = 3.607$ Å, $c = 3.925$ Å. Рентгенострук-

турные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 в фильтрованном излучении λ -Сг при точечной регистрации дифракционных отражений, измерения проводились по линиям (201) и (112). Электрохромное окрашивание — обесцвечивание осуществлялось в электролите анодирования при той же температуре.

Флуоресцентный рентгеновский анализ (ФРА) проводился на установке VRA по интенсивности K_{α} линий рентгеновского флуоресцентного излучения образцов с вычетом фона. В качестве эталона калия использовался кристалл KCl.

Спектральные зависимости коэффициента отражения снимались на спектрофотометре СФ-4 с приставкой диффузного отражения ПДО-1.

Результаты и их обсуждение

Ионообменными процессами на границе Nb_2O_5 —расплав KNO_3 могут являться: а) инжекция в оксид катионов K^+ , б) экстракция из Nb_2O_5 анионов кислорода, в) совместное действие а и б. Методом ФРА установлено, что в исходном и окрашенном состоянии содержание калия в образцах не меняется, что позволяет исключить из рассмотрения механизмы а и в.

Изменения дифракционной картины от пленок Nb_2O_5 при электрохромном процессе в расплаве представлены на рис. 3. Сравнение рис. 2 и 3 показывает, что структурные изме-

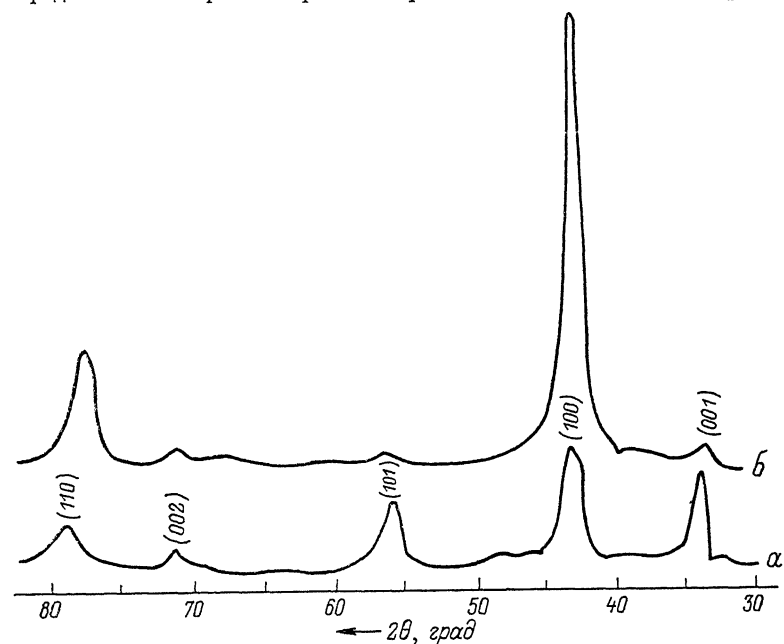


Рис. 3. Структурные изменения при электрохромном процессе в пленках Nb_2O_5 . а — неокрашенная пленка; б — пленка, окрашенная в расплаве KNO_3 .

нения, наблюдающиеся при электроокрашивании в расплаве и в водном электролите, качественно совпадают. Совпадает также характер сдвига КСП на начальной стадии электрохромного процесса, сопровождающейся значительным смещением в коротковолновую область при исчезающе малой степени окрашивания (рис. 4, б), тогда как дальнейший незначительный сдвиг КСП приводит к заметному изменению интенсивности окраски (рис. 4, в) с последующим переходом на конечной стадии в состояние (рис. 4, г), характеризующееся сужением ширины запрещенной зоны Nb_2O_5 от 3.15 эВ до значений менее 1 эВ.

Последнее обстоятельство, указывающее на признаки фазового перехода 1-го рода, коррелируется с динамикой изменения объема элементарной ячейки Nb_2O_5 (см. таблицу): на начальной стадии окрашивания объем элементарной ячейки возрастает (вследствие анизотропного изменения параметров a и c), а затем при приближении к конечной стадии вновь уменьшается.

Из полученных экспериментальных данных можно предположить, что начальная стадия процесса в водном электролите связана с экстракцией анионов кислорода. Количество образующихся при этом F -центров недостаточно для окрашивания, тем не менее эта стадия явля-

ется как бы «спусковым механизмом» для всего процесса, так как делает возможным начало протекания двойной инжекции протонов и электронов, вносящей основной вклад в электрохромизм. Объясняется это тем, что, как сейчас признано и показано экспериментально в [1], процесс двойной инжекции при электрохромизме протекает по механизму хемосорбции. Экстракция анионов кислорода из поверхностных слоев оксида резко активизирует хемосорбционные свойства поверхности по классическому механизму адсорбции на F -центре [2]. Появление дефектов в анионной под решетке Nb_2O_5 приводит также к снижению энергии разупорядочения [8] и, как следствие, последовательному переходу структуры образца в разупорядоченное состояние. Возникающие при этом искажения в кристаллической решетке обуславливают на последних стадиях процесса сужение запрещенной зоны Nb_2O_5 с резким изменением оптических и электрофизических свойств, сопровождающимся структурными изменениями в виде уменьшения объема элементарной ячейки, что является признаком фазового перехода 1-го рода — «широкозонный полупроводник — узкозонный полупроводник», который охватывается в терминологии фазовых переходов термином «фазовый переход металл — полупроводник».

В рамках предложенной модели находят удовлетворительное объяснение выявленные ранее противоречия в деталях электрохромного процесса, в частности столь разные, с этой точки зрения, свойства оксидов ниобия и тантала. Как показано выше, эффективное протекание процесса окрашивания происходит при образовании в поверхностных слоях заряженных кислородных вакансий, что возможно при достаточной низкой энthalпии образования их. Известно, что эта величина также определяет другое характеристическое свойство оксидов —

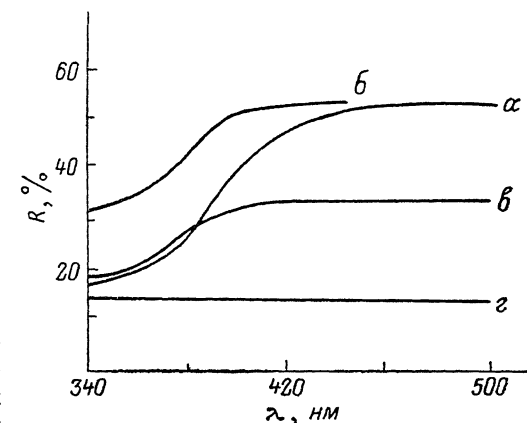


Рис. 4. Спектральные зависимости коэффициента отражения пленок Nb_2O_5 (окрашиваю- нде в расплаве).

α — неокрашенная пленка, β — начальная стадия окрашивания, γ — промежуточное окрашивание, δ — конечная стадия окрашивания.

Структурные изменения при электрохромизме в Nb_2O_5

Образец, параметры решетки	Исходное состояние	Начальная стадия окрашивания	Максимальное окрашивание
$a, \text{Å}$	3.6158	3.6254	3.6353
$c, \text{Å}$	3.9355	3.9198	3.8894
c/a	1.088	1.081	1.070
$V, \text{Å}^3$	44.53	44.64	44.57

наличие зоны гомогенности по кислороду [9]. В [2] показано, что электрохромным эффектом обладают только те оксиды металлов (Nb, W, Ti, V и др.), которые имеют широкую зону гомогенности при комнатной температуре, оксиды металлов Ta, Zr, Al и др., не имеющие зоны гомогенности при комнатной температуре, электрохромных свойств не проявляют.

Изменение оптических свойств Nb_2O_5 в виде скачка поглощения вследствие фазового перехода типа металл — полупроводник объясняет противоречие между количеством инжектированных в оксидный слой протонов и степенью поглощения.

В заключение следует подчеркнуть, что, хотя предложенная модель относится к поликристаллической Nb_2O_5 , не вызывает сомнений тот факт, что в аморфных слоях, обладающих лучшими электрохромными свойствами, как это показано в [10], протекание электрохромного процесса происходит также по приведенной выше стадийной схеме. Подробное рассмотрение этого вопроса выходит за рамки настоящего сообщения. Заметим лишь, что, как установлено авторами [11], отсутствие дальнего порядка в аморфной структуре ОПМ не запрещает в них фазовых переходов типа металл — полупроводник.

- [1] Палатный Л. С., Малюк Ю. И., Белозеров В. В. // ДАН СССР. 1974. Т. 215. № 5. С. 1182—1185.
- [2] Малюк Ю. И. Автореф. канд. дис. Воронеж, 1977. 16 с.
- [3] Шуберт К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз. М.: Металлургия, 1976. 531 с.
- [4] Гаврилюк А. И., Мансуров А. А., Чудновский Ф. А. // Тез. докл. Всес. конф. «Физика окисных пленок». Петрозаводск, 1982. С. 10.
- [5] Гаврилюк В. И., Черненко И. М. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. Вып. 17. С. 1041—1044.
- [6] Малюк Ю. И., Чернякова Л. Е. // УФЖ. 1973. Вып. 1. С. 45—49.
- [7] Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 265 с.
- [8] Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
- [9] Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 66 с.
- [10] Малюк Ю. И., Скотков Л. И. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. Вып. 8. С. 504—507.
- [11] Малиненко В. П., Стефанович Г. Б., Чудновский Ф. А. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. Вып. 12. С. 754—756.

Харьковский политехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступило в Редакцию
26 октября 1987 г.
В окончательной редакции
25 февраля 1988 г.

10; 12

Журнал технической физики, т. 59, в. 1, 1989

МАСС-СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА СОЛНЕЧНОГО ВЕТРА

В. Т. Коган, А. П. Корниенко, Б. В. Кошевенко,
А. К. Павлов, Ю. В. Чичагов

При изучении солнечного ветра с помощью масс-спектрометрической техники предъявляются несколько необычные по сравнению с традиционными требования. Они заключаются в необходимости проведения масс-анализа в условиях быстрых изменений (0.1—10 с) в широком диапазоне скоростей (300—700 км/с) измеряемых потоков ионов при чувствительности 10^{-10} ион·с⁻¹·см⁻².

Выполнение этих требований с помощью известных приборов и методов анализа в рамках жестких ограничений на размеры и вес аппаратуры в космическом эксперименте не представляется возможным.

Для решения этой задачи предложен новый масс-спектрометр [1]. Целью настоящей работы является изучение его характеристик.

1. Ионно-оптическая схема

Анализ состава потока заряженных частиц осуществляется за счет их селекции в пространстве скоростей, а не координат, как в традиционных масс-спектрометрах.

Основным элементом схемы является магнитная система, обеспечивающая постоянное поле (рис. 1). Плоскость zx является средней плоскостью системы. Магнитное поле создается вытянутыми вдоль оси z полюсами для обеспечения двумерности поля в области прохождения заряженных частиц. В этой области поле не зависит от координаты z .

Обозначим угол между направлением скорости частицы и средней плоскостью через ψ , а угол между проекцией скорости на эту плоскость и осью x через θ и пометим углы для частиц перед магнитом индексом 1, за магнитом — индексом 2. Для частиц, движущихся в средней плоскости $\psi_1 = \psi_2 = 0$ в однородном поле магнита при отсутствии поля за его границами выполняется соотношение

$$\sin \theta_2 - \sin \theta_1 = \frac{N}{H_0 \rho_0} = \frac{h_0}{\rho_0},$$