

УДК 535.33 : 546.665

СПЕКТР АТОМА ГОЛЬМИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЙ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ ГОЛЬМИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТАНТАЛА

Васильева Е. К., Морозов С. Н.

Записан и исследован спектр ионно-фотонной эмиссии гольмия. Показано, что появление так называемого «излучения с непрерывным спектром» (ИНС) связано с возбуждением нижней триплетной системы термов.

На основании литературных данных нами была предложена гипотеза [1] о природе так называемого «излучения с непрерывным спектром» (ИНС) в оптических спектрах ионно-фотонной эмиссии (ИФЭ), возникающего при ионной бомбардировке редкоземельных элементов (РЗЭ). Предполагалось, что в системе ион—металл создаются благоприятные условия для возбуждения нижней триплетной системы уровней атомов, распыленных и рассеянных с поверхности мишени, и наблюдаемое ИНС связано с «запрещенными» переходами в системе энергетических уровней возбужденного атома.

Исследования спектров ИФЭ редкоземельных элементов показали [2], что ИНС закономерно изменяется по мере заполнения $4f$ -оболочки. Установлено [3, 4], что ИНС испускается как распыленными, так и рассеянными атомами, и спектр свечения для систем $\text{Ho}^+ - \text{Al}$, Mo , Pb и т. д. определяется исключительно гольмием. Аналогичный результат отмечен в [5] для комбинации $\text{Ho}^+ - \text{Ta}$. Однако до настоящего времени в литературе по РЗЭ отсутствуют сведения о полных оптических спектрах ИФЭ в видимой области, включая линейчатый и ИНС, не установлены границы последнего. Эти сведения имеют важное значение для обоснования гипотезы о природе ИНС.

В настоящем сообщении приводятся новые экспериментальные данные в пользу предложенной гипотезы. С помощью достаточно чувствительной аппаратуры записан спектр ИФЭ в области 700—400 нм для системы $\text{Ho} - \text{Ta}$. Преимущество этой комбинации для исследования определялось, как и в [5], интенсивностью высвечивания спектра гольмия и возможностью высокотемпературной прокалки мишени. Полученный спектр проанализирован в соответствии с последними данными об основных низколежащих конфигурациях атома гольмия.

Эксперимент проводился на высоковакуумной установке, откачиваемой ионсорбционными насосами до давления остаточных газов 10^{-8} Тор. Пучок ионов Ho^+ с плотностью тока $\sim 10^{-5}$ а/см² и энергией 2.5 кэВ бомбардировал танталовую мишень вдоль нормали к ее поверхности. Спектральный состав излучения исследовался с помощью монохроматора УМ-2, ось которого располагалась параллельно поверхности мишени, и регистрировался фотоумножителем ЕМ1 тип 6256 В с фотокатодом умножителя, имеющим постоянный квантовый выход в области 400—500 нм. Для уточнения красной границы ИНС использовался ФЭУ-128 с повышенной квантовой эффективностью в области длин волн 550—700 нм. Интенсивное свечение ИФЭ гольмия в сочетании с достаточно чувствительной аппаратурой позволило использовать тонкие щели монохроматора (до 0.05 мм) и получить полный оптический спектр.

На рис. 1, а, б представлен спектр оптического излучения ИФЭ, зарегистрированный с помощью ФЭУ ЕМІ (а) и ФЭУ-128 (б). Приведена наиболее вероятная интерпретация наблюдаемых линий спектра.

Для анализа спектральных распределений используется таблица, где приведены основные атомные константы для резонансных линий атома гольмия, указаны конфигурационная принадлежность и энергии возбуждения верхних уровней, и диаграмма уровней энергии P -термов конфигурации $4f^{11}6s6p$, взятая из [6] (рис. 2). Таблица составлена на основании информации, опубликованной в [6-9]. В литературе отсутствуют сведения о силе осцилляторов f_{ik} и времени жизни уровней τ для некоторых резонансных линий в области 530—630 нм. Поскольку основные переходы в этой области имеют тождественные оптические функции возбуждения с острыми максимумами при энергии 6 эВ [9] и верхние

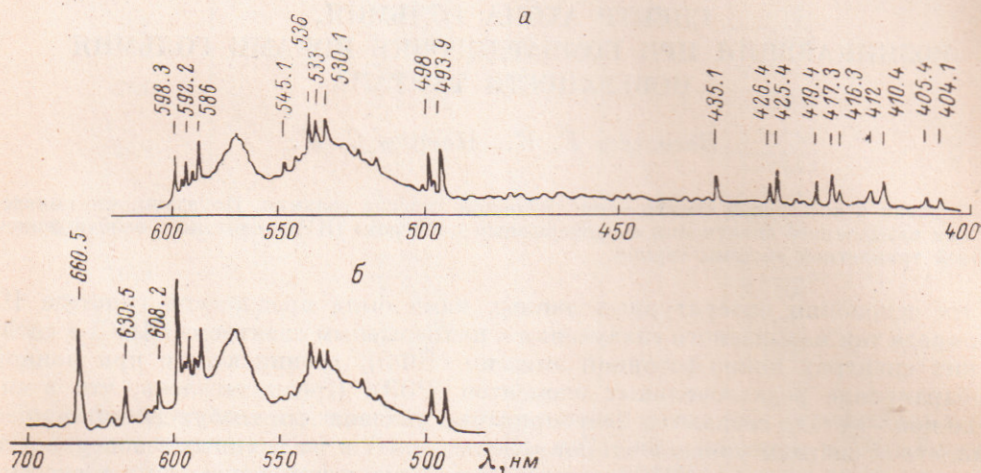


Рис. 1. Спектр свечения при бомбардировке ионами гольмия поверхности тантала, зарегистрированный: ФЭУ ЕМІ (а), ФЭУ-128 (б).

уровни принадлежат к одному триплетному терму 6^3P [6], они, очевидно, должны иметь близкие по порядку величины f_{ik} и τ .

Спектр наблюдаемого свечения (рис. 1) состоит из отдельных линий и ИНС. Достаточно интенсивно высвечиваются только резонансные линии HoI , соответствующие переходам $4f^{11}6s^2-4f^{11}6s6p$ и $4f^{11}6s^2-4f^{10}5d6s^2$, с потенциалами возбуждения от 1.88 до 3.07 эВ. Основное свечение ИНС с двумя максимумами при 570 и 530 нм заключено в спектральном интервале 630—500 нм, по обе стороны которого наблюдается свечение со значительно меньшей интенсивностью. В красной области спектра оно простирается за 700 нм (предел измерения), в синей — медленно падает в интервале длин волн 425—400 нм. Анализ спектра показывает, что максимумы ИНС наблюдаются в том же спектральном интервале, где высвечиваются интенсивные резонансные линии, соответствующие переходам с нижнего триплетного терма $4I_{3/2}6^3P$. Прослеживается корреляция между положением максимумов ИНС и энергетических уровней этого терма с $J=1$ и 2 (рис. 2), причем первый максимум сдвинут по отношению к уровню 3P_1 в коротковолновую область спектра. Аналогичный анализ мы провели для Eu , Du , Er , Tm , используя необходимые данные из литературных источников [2, 10]. Как и для гольмия, наблюдается соответствие между положением главных максимумов ИНС этих металлов и уровнями $^3P_{1,2}$ нижнего 3P -терма. Установленные закономерности, очевидно, свидетельствуют о существенной роли триплетной системы термов в высвечивании ИНС.

На рис. 1 обращает на себя внимание высокая интенсивность высвечивания линий, соответствующих 6^1S-6^3P по сравнению с 6^1S-6^1P -переходами, тогда как сила осцилляторов последних на два порядка выше. Это может быть следствием преимущественного заселения долгоживущих уровней, принадлежащих триплетной системе термов. Подобный экспериментальный факт отмечен ранее в [11, 12]. В [11] исследован оптический спектр ИФЭ кадмия, возникшая

Основные атомные константы резонансных линий гольмия

№ п. п.	λ , нм	Энергия верхнего уровня E_v , см ⁻¹	J_k	Электронная конфигурация	Потенциал возбуждения, эВ	f_{ik}	τ , нс
1	404.1	24740	13/2	$4f^{10}5d6s^2$	3.07	0.080	25
2	405.4	24660	15/2	$4f^{11}6s6p(^1P_1)$	3.06	0.40	6.0
3	410.4	24361	17/2	$4f^{11}6s6p(^1P_1)$	3.02	0.44	6.3
4	412	24261	17/2	$4f^{10}5d^26s$	3.00	0.038	72 ± 8
5	416.3	24014	13/2	$4f^{11}6s6p(^1P_1)$	2.98	0.20	41.4
6	417.3	23955	13/2	$4f^{11}6s6p(^3P_2)$	2.97	0.059	38 ± 2
7	419.4	23835	15/2	$4f^{11}6s6p(^3P_2)$	2.95	0.015	—
8	425.4	23498	17/2	$4f^{11}6s6p(^3P_2)$	2.91	0.035	102 ± 6
9	426.4	23445	15/2	$4f^{10}5d6s^2$	2.91	—	250 ± 15
10	435.1	22978	13/2	$4f^{10}5d6s^2$	2.85	—	109 ± 7
11	493.9	20241	13/2	$4f^{10}5d6s^2$	2.51	0.0084	400 ± 40
12	498	20075	15/2	$4f^{10}5d6s^2$	2.49	0.0060	—
13	530.1	18858	13/2	$4f^{11}6s6p(^3P_2)$	2.34	—	—
14	533	18756	15/2	$4f^{10}5d6s^2$	2.32	—	—
15	536	18651	15/2	$4f^{11}6s6p(^3P_2)$	2.31	—	—
16	545.1	18337	17/2	$4f^{11}6s6p(^3P_2)$	2.27	—	—
17	586	17059	13/2	$4f^{11}6s6p(^3P_1)$	2.44	—	—
18	592.2	16882	15/2	$4f^{11}6s6p(^3P_1)$	2.09	0.0040	—
19	598.3	16710	17/2	$4f^{11}6s6p(^3P_1)$	2.07	0.0017	—
20	608.2	16438	17/2	$4f^{10}5d6s^2$	2.04	0.0056	—
21	630.5	15855	15/2	$4f^{11}6s6p(^3P_0)$	1.96	0.0015	—
22	660.5	15136	15/2	$4f^{10}5d6s^2$	1.88	—	—

щий при бомбардировке его ионами Ar^+ с энергией 50 кэВ. Наблюдая запрещенный по спину переход $5s^1S-5p^3P$ ($\lambda=326.1$ нм) и сравнивая его по интенсивности с переходом $5s^1S-5p^1P$, автор обнаружил, что триплетный уровень с $J=1$ заселен в 44 раза больше, чем соответствующий синглет. В [12] отмечено в 5 раз большее заселение триплетных уровней по сравнению с синглетными в спектрах излучения ИФЭ Mg, Al, Ca.

Очевидно можно говорить об общей закономерности: в возбужденных атомах, распыленных и рассеянных с поверхности металла, при ионной бомбардировке преимущественно заселяется нижняя триплетная система уровней.

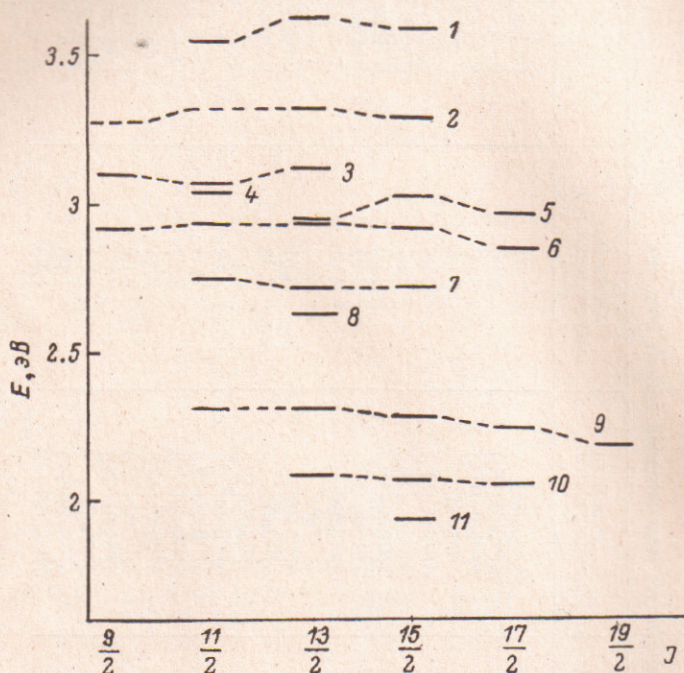


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней P -термов конфигурации $4f^{11}6s6p$.

1 — ${}^4I_{13/2}^1P_1$, 2 — ${}^4I_{11/2}^3P_2$, 3 — ${}^4I_{11/2}^3P_1$, 4 — ${}^4I_{11/2}^3P_0$, 5 — ${}^4I_{10/2}^1P_1$, 6 — ${}^4I_{13/2}^3P_2$, 7 — ${}^4I_{13/2}^3P_1$, 8 — ${}^4I_{13/2}^3P_0$,
9 — ${}^4I_{15/2}^3P_2$, 10 — ${}^4I_{15/2}^3P_1$, 11 — ${}^4I_{15/2}^3P_0$.

Это заключение, вытекающее из экспериментальных фактов, находится в противоречии с выводами теории, основанной на использовании борновского приближения. Согласно теории, не могут быть возбуждены уровни атома, принадлежащие к иной системе термов, чем исходное состояние. Однако это правило строго обосновано лишь в том случае, когда энергия возбуждающей частицы существенно превосходит энергию перехода. При медленных столкновениях возбуждение уровней происходит с той же вероятностью, что и уровней, принадлежащих к одной системе термов с исходным состоянием [13]. Если же энергия электронов лишь немного превышает потенциал возбуждения триплетных уровней, они возбуждаются намного эффективнее синглетных. Процесс возбуждения, по-видимому, протекает согласно следующей схеме. Удар налетающей частицы служит инициатором процесса рассеяния нейтрального атома. Возбуждение уровней происходит через триплетную систему термов в процессе электронного обмена между состояниями отлетающей частицы и зоной проводимости металла. Низколежащие триплетные уровни могут эффективно возбуждаться путем резонансных переходов из зоны проводимости металла на соответствующие возбужденные уровни отлетающей частицы, учитывая высокую плотность состояний атомов РЗЭ, находящихся ниже уровня Ферми металла мишени.

Для возбужденных состояний атома гольмия, как и для других атомов РЗЭ, заметно проявляется смешивание конфигураций. Почти все уровни, резонансные переходы с которых наблюдаются в настоящей работе, образуются

в смешанной конфигурации $4f^{10}5d6s^2 + 4f^{11}6s6p$. Состав конфигураций для верхних энергетических уровней дан в процентах в [3]. Наличие относительно тесных групп энергетических уровней с одним квантовым числом n , возможно, ведет к распределению возбуждающего излучения по многим переходам HoI и может служить причиной высвечивания ИНС в красной и инфракрасной областях спектра. В коротковолновом диапазоне длин волн свечение, вероятно, связано с возбуждением следующего более высокого терма $4I_{13/2}6^3P$.

При возбуждении триплетной системы уровней атомов тяжелых металлов с ослабленной LS -связью появляется большая вероятность высвечивания интеркомбинационных переходов, интенсивность которых может быть самой значительной в спектре. На этом основании мы предположили [1], что ИНС — густая сетка линий, принадлежащих разрешенным и «запрещенным» переходам в возбужденном атоме гольмия. Для того чтобы глубже разобраться в процессах высвечивания ИНС, вероятно, нужны дополнительные эксперименты и анализ возможных переходов в системе нижних конфигураций атомов РЗЭ. Здесь мы сталкиваемся с одной из сложнейших задач, возникающих при исследовании ИНС металлов с незаполненными $4f$ - и nd -оболочками, которая заключается в том, что строение их нижней системы уровней и спектры интеркомбинационных переходов не изучены или изучены слабо; поэтому в первом сообщении мы не претендуем на исчерпывающую интерпретацию наблюдаемого специфического явления, а лишь ставим проблему для дальнейшего исследования механизмов возбуждения и высвечивания ИНС.

Литература

- [1] Васильева Е. К., Морозов С. Н., Рыскин Б. В. — Опт. и спектр., 1986, т. 60, в. 2, с. 434—436.
- [2] Киян Т. С., Грицина В. В., Фогель Я. М. — ЖЭТФ, 1978, т. 74, в. 4, с. 1394—1404.
- [3] Белых С. Ф., Евтухов Р. Н., Морозов С. Н. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1985, т. 49, № 9, с. 1798—1803.
- [4] Белых С. Ф., Евтухов Р. Н., Морозов С. Н. — Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, в. 13, с. 803—807.
- [5] Белых С. Ф., Евтухов Р. Н. Диагностика поверхности пучками: Тез. докл. Ужгород, 1985, с. 127—129.
- [6] Wuart J.-F., Samus P. — Physica, 1978, v. 93C, p. 227—236.
- [7] Wuart J.-F., Samus P., Vergles J. — Physica, 1977, v. 92C, p. 377—396.
- [8] Горшков В. Н., Комаровский В. А. — Опт. и спектр., 1979, т. 47, в. 4, с. 631—634.
- [9] Бодылев А. Ю., Красавин А. Ю., Смирнов Ю. М. — Опт. и спектр., 1984, т. 57, в. 6, с. 983—986.
- [10] Пенкин Н. П., Благоев К. Б., Комаровский В. А. — Вестн. ЛГУ. Физика. Химия, 1980, с. 84; Деп. в ВИНТИ, № 1974-81.
- [11] Veje E. — Surface Science, 1981, v. 110, N 2, p. 533—542.
- [12] Veje E. — Phys. Rev. B, 1983, v. 28, N 9, p. 5029—5036.
- [13] Мотт Н., Мессеи Г. Теория атомных столкновений. М., 1951, с. 303.

Поступило в Редакцию 5 февраля 1986 г.