

К. В. ШАЛИМОВА

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕРХТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

(Представлено академиком В. А. Каргиным 8 V 1954)

При адсорбции частиц на поверхности твердых тел электронные оболочки адсорбированных частиц могут испытывать различные по величине и характеру адсорбционные силы. В одних случаях возможна только деформация электронных оболочек частиц, приводящая к расширению и смещению в длинноволновую сторону спектральных линий поглощения газообразных частиц ⁽¹⁾. В других случаях возникает единая квантомеханическая система «решетка + адсорбированный атом», обладающая собственными энергетическими уровнями. Энергетический спектр такой системы состоит из зоны и двух систем уровней. Одна система генетически связана с собственным уровнем адсорбированного атома, другая — с таммовским поверхностным уровнем решетки ⁽²⁾. Кроме того, при адсорбции на поверхности твердых тел возможны случаи ионизации или распада некоторых сложных органических молекул ⁽¹⁾.

Можно предположить, что при адсорбции атомов металла на поверхности кристаллического кварца адсорбционные силы, скорее всего, будут оказывать деформирующее воздействие на электронную оболочку адсорбированных атомов. Этого можно ожидать, исходя из рассмотрения условий адсорбции металла на металлическую подложку ⁽³⁾.

С целью проверки этого предположения нами были получены спектры поглощения очень тонких металлических слоев, нанесенных на пластинки из кристаллического кварца. Объектом исследования служили пленки серебра, меди и цинка, которые готовились испарением соответствующего металла в вакууме при давлении порядка 10^{-6} мм рт. ст. Спектры были измерены на спектрофотометре типа Бекмана.

Пленки Ag. Спектр поглощения пленки серебра толщиной около 2,3 Å изображен на рис. 1 а (атомный радиус серебра 1,45 Å) ⁽⁴⁾. Толщина слоя оценивалась приближенно по применимой к толстым коллоидным слоям серебра формуле $D = 0,035 t$ ⁽⁵⁾, где D — оптическая плотность слоя для $\lambda = 5460$ Å, t — толщина слоя в миллимикронах. Из рисунка видно, что в спектре поглощения адсорбированного серебра имеется три максимума при 2240, 3600 и 4900 Å. Как известно, максимум поглощения 4900 Å, который для данного слоя наименее интенсивен, принадлежит коллоидным частицам ⁽⁶⁾.

На рис. 1 б даны спектры поглощения более толстых пленок серебра (кривая 1 — $t = 5,4$ Å, 2 — $t = 6,0$ Å и 3 — $t = 8,0$ Å). С ростом толщины слоя максимум поглощения адсорбированного серебра 3600 Å становится менее четким. У толстых слоев, спектр поглощения которых приведен на рис. 1 в, он отсутствует. Максимум же поглощения коллоидных частиц 4900 Å, наоборот, с ростом толщины слоя атомов металла увеличивается. Крупные коллоидные частицы серебра вызывают синюю окраску слоев (рис. 1 в, кривая 1), а более мелкие — желто-оранжевую (рис. 1 в, кривая 2).

Пленки Cu. В спектре поглощения тонкого слоя меди, кроме максимума коллоидных частиц, лежащего в области 6000—7000 Å (⁶), имеются максимумы при 2300 и 3550 Å (см. рис. 1 з). Чем тоньше слой, тем слабее выражен максимум абсорбции коллоидных частиц (рис. 1 з, кривая 2).

Пленки Zn. Цинк в вакууме очень легко сублимируется, но его пары плохо конденсируются на чистой и холодной поверхности, так как атомы цинка отражаются от подложки (⁷). Поэтому опыты по сублими-

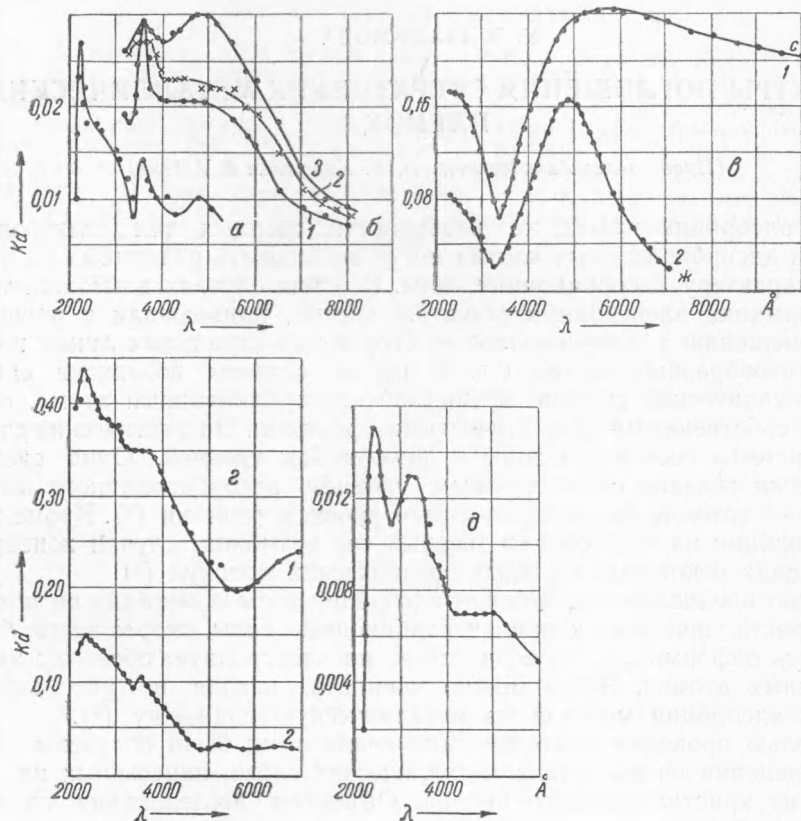


Рис. 1. Спектры поглощения. а — слоя атомарного серебра, б — сверхтонких пленок серебра, в — коллоидных частиц серебра, з — пленок меди, д — пленки цинка

рованию цинка нами проводились в кварцевой пробирке, присоединенной при помощи шлифа к вакуумной установке. В пробирку помещался кусочек цинка и несколько кварцевых пластинок. При соответствующих вакуумных условиях цинк многократно перегонялся со стенки на стенку кварцевой пробирки. Такая сублимация цинка обеспечивала на кварцевых пластинках слои разной толщины: от едва заметных (по цвету серых) до пленок в виде металлического зеркала.

В спектре поглощения тонких слоев цинка наблюдается два максимума при 2350 и 3250 Å (см. рис. 1 д). Намечающийся максимум в области 4000—5000 Å обусловлен коллоидными частицами металла (⁶).

Итак, кривые спектрального распределения поглощения сверхтонких пленок серебра, меди и цинка имеют три максимума. Длинноволновый максимум, лежащий в видимой области спектра, по литературным данным, обусловлен поглощением коллоидных частиц металла. Два других максимума поглощения адсорбированного металла, которые располагаются в области 2000—4000 Å, по своему положению близки к положению соответствующих спектральных резонансных

линий свободных атомов. Это дает основание считать, что полосы поглощения, расположенные в области 2000—4000 Å, вызваны поглощением адсорбированных атомов металла, электронная оболочка которых деформирована адсорбционными силами. Поэтому эти полосы можно сопоставить с электронными переходами между уровнями адсорбированного атома, уровни которого образовались из соответствующих уровней свободного атома, находящегося под воздействием адсорбционных сил. Следовательно, максимумы поглощения 2240 и 3600 Å адсорбированных атомов серебра и максимумы 2300 и 3550 Å адсорбированных атомов меди появляются в результате переходов электронов между их уровнями $1s^2S_{1/2} - 3p^2P_{1/2, 3/2}$ и $1s^2S_{1/2} - 2p^2P_{1/2, 3/2}$. Переход электрона у адсорбированного атома цинка с нормального уровня $4s^2^1S_0$ на его уровни возбуждения $4s4p^1P_1$ и $4s4p^3P_1$ ⁽⁸⁾ сопровождается двумя полосами поглощения с максимумами при 2350 и 3250 Å.

Наши исследования показывают, что спектр поглощения адсорбированных атомов серебра и меди состоит из двух полос, в каждой из которых имеется по одному максимуму. Это свидетельствует об одинаковом энергетическом положении электронных уровней $2p^2P_{1/2}$ и $2p^2P_{3/2}$, а следовательно, $3p^2P_{1/2}$ и $3p^2P_{3/2}$. У газообразных же атомов серебра состояния $2P_{1/2}$ и $2P_{3/2}$ нижнего возбужденного уровня отличаются на 0,1 эв, а у атомов меди на 0,03 эв.

Согласно нашей точке зрения, центры люминесценции в сублимат-фосфорах представляют собой атомы или ионы активирующего металла, электронная оболочка которых испытывает деформирующее действие поля кристалла. В люминофоре активатор сохраняет свою электронную оболочку и свойственные ему в газовой фазе энергетические переходы, которые несколько изменены полем окружающего его основного вещества ⁽⁹⁾. Таким образом, по нашим представлениям, энергетическое состояние избыточных атомов металла, выполняющих роль активаторов в сублимат-фосфорах, в какой-то степени аналогично состоянию адсорбированных атомов.

В табл. 1 сопоставлены максимумы поглощения атомов серебра, меди и цинка, находящихся в свободном, адсорбированном и связанном состоянии в решетке фосфора, кроме того, указаны электронные уровни, определяющие эти полосы, а также приведены величины смещения спектров поглощения атомов при переходе от свободного состояния к связанному ($\Delta E = E_{\text{газ}} - E$). Максимумы приведены в Å и эв, а ΔE даны в эв.

Из таблицы видно, что структуры спектров поглощения адсорбированного и стехиометрически избыточного металла, выполняющего роль активатора, одинаковы. В области 2000—4000 Å имеется два максимума, которые незначительно смещены в длинноволновую сторону по сравнению со спектральными линиями соответствующих свободных атомов.

Сходство спектральных кривых поглощения сублимат-фосфоров и адсорбированных атомов металла указывает на одинаковую их природу возникновения. Поскольку адсорбционные силы вызывают только деформацию электронной оболочки адсорбированных атомов, то и в решетке фосфора роль активатора должен выполнять стехиометрически избыточный металл, находящийся в атомном состоянии, электронная оболочка которого деформирована полем кристалла.

При физической адсорбции, вызванной вандерваальсовскими силами, адсорбционные силы по величине будут меньше сил взаимодействия, проявляющихся между стехиометрически избыточным металлом и основным веществом фосфора. Различие сил взаимодействия и сказывается в спектрах поглощения. Максимумы полос поглощения адсорбированных атомов металла находятся между положением спектральных линий газообразных атомов и максимумами полос поглощения сублимат-фосфоров (табл. 1).

Таблица 1

	λ	E	ΔE	λ	E	ΔE
	$1s^2S_{1/2} - 2p^2P_{3/2,1/2}$			$1s^2S_{1/2} - 3p^2P_{3/2,1/2}$		
Ag (газ)	{ 3383	3,65		2070	5,97	
	3281	3,77		2061	6,00	
Ag (адс)	3600	3,44	0,21	2340	5,53	0,44
AgCl — Ag	3400	3,64	0,01	2600	4,76	1,21
AgJ — Ag	4350	2,85	0,80	3350	3,69	2,28
Cu (газ)	{ 3274	3,78		2026	6,11	
	3248	3,81		2024		
Cu (адс)	3550	3,48	0,30	2300	5,38	0,73
CuCl — Cu	3780	3,29	0,49	2800	4,42	1,69
CuJ — Cu	4060	3,05	0,73	3370	3,67	2,44
	$4s^2^1S_0 - 4s4p^3P_1$			$4s^2^1S_0 - 4s4p^1P_1$		
Zn (газ)	3075,4	4,04		2139	5,79	
Zn (адс)	3250	3,81	0,23	2350	5,27	0,52
ZnS — Zn	3340	3,71	0,33	—	—	—
ZnO — Zn	3750	3,3	0,74	2840	4,36	1,43

Исследования спектров поглощения сверхтонких металлических слоев еще раз подтверждают справедливость нашего предположения о природе центров люминесценции. У окиси и сульфида цинка, галоидных солей серебра и меди центрами свечения являются стехиометрически избыточные атомы металла, электронная оболочка которых деформирована полем решетки люминофора. Влияние поля сказывается на расширении и смещении в сторону длинных волн спектральных линий свободной примеси.

Московский инженерно-физический институт

Поступило
18 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин, Уч. зап. ЛГУ, 17, 149 (1937); 38, 26 (1937).
² В. Л. Бонч-Бруевич, ЖФХ, 25, 1032 (1951). ³ Н. Г. Де-Бур, Электронные явления и явления адсорбции, М., 1936. ⁴ Р. Эванс, Введение в кристаллохимию, 1948. ⁵ S. Tolansky, High Resolution Spectroscopy, London, 1947. ⁶ М. Н. Савостьянова, Докт. диссерт. ГОИ, 1939. ⁷ С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, 1944. ⁸ W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Vallenzelektronen, Bd. 2, Berlin, 1928. ⁹ К. В. Шалимова, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 678 (1951).