

05; 07

© 1991 г.

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ СЛЮДЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕКОГЕРЕНТНОГО ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Р. Б. Тагиров, Б. Г. Явишев, С. А. Машкевич, Е. А. Несмелов

Обнаружено избирательное и необратимое расщепление слюды типа «Мусковит» под действием десорбированных газовых молекул по одному межкристаллическому промежутку, если энергия в импульсе близка к пороговой, а излучение некогерентное и имеет сплошной спектр в видимой и УФ областях. Показано, что для анализа фотофизических процессов в межкристаллическом промежутке можно применить критерий С. Н. Журкова, предложенный ранее для анализа механического разрушения твердых тел под действием внешних сил. и развитие низкоэнергетического фотокаталитического эффекта.

Введение

Известно, что высокоотражающие многослойные диэлектрические зеркала или узкополосные фильтры выходят иногда из строя еще до начала их эксплуатации, особенно при работе этих систем в условиях повышенной влажности и температуры (например, в условиях тропического климата).

Классической многослойной системой, которую можно использовать для анализа причин отслоения указанных выше многослойных покрытий, оказалась слюда типа «Мусковит». Главное преимущество слюды в том, что между кристаллами, представляющими собой довольно сложный слоистый алюмосиликат с отклонениями поверхности слоев от идеальной плоскости не более чем на 0.1 нм, находится слой адсорбированных молекул, причем более 50 % из них составляют молекулы воды [1]. С другой стороны, легко измерить силу нормального отрыва слоев друг от друга и эта сила при атмосферном давлении составляет всего $4.2 \text{ кгс}\cdot\text{см}^{-2}$.

Экспериментальные результаты

Нами было обнаружено [2], что, воздействуя на слюду импульсным потоком некогерентного оптического излучения лампы типа ИФП-2000 со сплошным спектром с максимумом вблизи 380 нм, можно ее расщепить избирательно по одному межкристаллическому промежутку, не нарушая целостности кристаллов, если интенсивность излучения достигает $1\cdot 10^4 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$. Отслоение слюды хорошо видно по интерференционной картине, а толщину вздутый легко определить по числу интерференционных полос (рис. 1, а).

При облучении слюды лучом лазера ($\lambda = 1.06 \text{ мкм}$) с интенсивностью, не превышающей существенно пороговой, наблюдается не отслоение по одному кристаллическому промежутку, а разрушение по многим слоям с образованием блеска, подобного отраженному свету от поверхности металла (рис. 1, б). В этом случае наложенные друг на друга интерференционные картины обнаруживаются почти по всему не подвергнутому облучению контуру пятна разрушения. Это свидетельствует о том, что под действием луча лазера происходят нагрев и термическая деформация кристалликов облучаемого участка и под дей-

ствием этой силы деформации расщепляются слои необлучаемых границ пятна. Вариация интенсивности в луче около порога разрушения приводит либо к отсутствию признаков отслоения, либо к сквозному пробою всего слоя, образуется дыра.

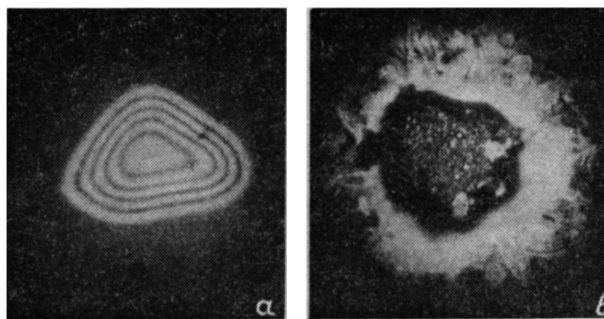


Рис. 1. Разрушенные участки слюды под действием излучения импульсной лампы (а) и луча лазера (б) при пороговых значениях энергии.

Исходные предложения

Чтобы выяснить роль адсорбированных в межслойном промежутке слюды молекул воды и других газов в расщеплении слюды под действием некогерентного оптического излучения, были сняты и изучены спектры поглощения слюды разной толщины, сапфира, кварца, стекол двух сортов и кристалла дигидрофосфата калия (КДП), имеющих межатомные связи, содержащиеся в структуре

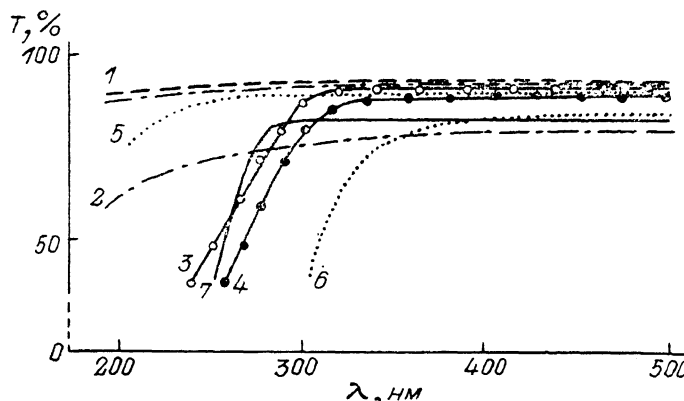


Рис. 2. Спектральные кривые пропускания разных веществ, содержащих межатомные связи, имеющиеся в кристалле слюды (Al—O, Si—O, K—O, K—H).

1 — плавленный кварц, 2 — КДП (KH_2PO_4), 3 — термостойкое стекло, 4 — стекло № 23, 5 — сапфир, 6 — слюда типа «Мусковит», 7 — стекло сорта тяжелый флинт; d , мм: (1, 5, 7), мкм (1, 3, 6): 1 — 30, 100; 2 — 2.2; 3 — 24; 4 — 30; 5 — 1.3; 6 — 0.38; 7 — 1.7.

слюды (рис. 2). Поскольку границы прозрачности кварца (SiO_2) и сапфира (Al_2O_3) уходят в вакуумный ультрафиолет, а коротковолновые границы силикатных стекол и КДП также лежат в более коротковолновой области, чем у слюды, то делается заключение, что поглощение света слюдой в области 180—420 нм обусловлено в основном не кристаллами, а молекулами воды, структура которых сильно деформирована силами адсорбции и взаимодействия с имеющимися между кристаллами ионами калия, в результате чего существенно смещены энергетические уровни в сторону меньших частот и сняты запреты на квантовые переходы на триплетные состояния 3A_1 , 3A_2 , 3B_1 и 3B_2 [3]. Вследствие этого показатель поглощения слюды в области $\lambda=210$ нм достигает 3200 см^{-1} , тогда как эта же величина для стекла составляет всего 300 см^{-1} .

а жидкая вода в этой области 240—420 нм прозрачна. Измерения, проведенные по спектрам отражения света от поверхности стекла, обработанного для увеличения площади по специальной методике и толченого до порошкообразного состояния [4], показали, что длинноволновая граница поглощения адсорбированных молекул H_2O достигает 420 нм.

Из этих данных, а также из результатов экспериментов¹ по инициированию импульсом света десорбции полного монослоя адсорбированных молекул воды с поверхности стекла молибденовой группы в высоком вакууме [5] можно предположить, что избирательное расщепление слюды под действием излучения импульсной лампы имеет не тепловую, как в случае облучения лучом лазера, а фотодесорбционную природу.

Кинетическая модель отслоения кристалла слюды

Кинетика десорбции адсорбированных молекул с поверхности твердого тела описывается простым дифференциальным уравнением, если применяется импульсный метод в высоком вакууме, в результате этого процессом обратной адсорбции молекул можно пренебречь ($\tau \sim 10^{-4}$ с, а вакуум в системе не ниже 10^{-5} мм рт. ст.) [6]

$$\frac{dn_{\partial}}{dt} = n^x \nu \cdot \exp \left[-\frac{E_{\partial}}{K \cdot T} \right], \quad (1)$$

где n — число адсорбированных молекул, x — порядок реакции, ν — частота колебаний адсорбированных молекул, E_{∂} — эффективная энергия активации десорбции, T — температура, K — постоянная Больцмана.

Множитель $\nu \cdot \exp [-E_{\partial}/kT]$ в (1) представляет собой величину, обратную времени жизни молекул в адсорбированном состоянии, или вероятность их десорбции. Поэтому по аналогии с тем, что, увеличивая интенсивность светового потока, давление десорбированных молекул из ансамбля можно довести до силы нормального отрыва кристалла слюды, числитель в степени экспоненты можно выразить как $E_{\partial} - \alpha \gamma J(t) \cdot t$, где α — коэффициент поглощения излучения, γ — эффективность десорбции, J — мощность излучения за время t .

Очевидно, что критическим будет состояние, при котором вероятность десорбции необходимого числа молекул за один импульс будет равна единице, и оно в интегральной форме может быть записано в виде

$$\int_0^{\bar{t}} \nu \exp \left[-\frac{E_{\partial} - \alpha \gamma J(t) t}{KT} \right] dt = 1 \quad (2)$$

(соответствует критерию разрушения С. Н. Журкова [7]).

Принимая мощность падающего на поверхность мишени излучения не зависящей от времени [$J(t) = J_0$], как это часто делается в аналогичных случаях, и интегрируя (2) в указанных пределах, получаем уравнение, решая которое можно оценить интенсивность J^* , необходимую для удаления монослоя адсорбированных молекул с поверхности мишени в высоком вакууме одним импульсом света длительностью τ ,

$$\chi - \ln \chi = \frac{E_{\partial}}{KT} - \ln \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (3)$$

где $\chi = (\gamma \alpha J^* \tau) / (kT)$, $\tau_0 = 1/\nu = 10^{-13}$ с.

Для вычисления J^* уравнение (3) приводилось к виду обыкновенного дифференциального уравнения

$$y' = \frac{1}{y + \frac{E_{\partial}}{KT} - \ln \frac{\tau}{\tau_0}},$$

¹ Толщина кристаллов слюды ~ 1 нм. Следовательно, между слоями слюды толщиной 10 мкм содержится 10^4 монослоев деформированных молекул воды (всего $\sim 10^{19}$ молекул на единицу площади (см²)).

и расчет производился на ЭВМ методом Рунге—Кутты. Оценка показала, что при коэффициенте поглощения $\alpha=0.02$ и $\gamma=10^{-6}$ мол/фотон [5] интенсивность излучения для удаления монослоя молекул воды с поверхности стекла при вакууме 10^{-5} мм рт. ст. и $\tau=10^{-4}$ с без учета других физико-химических и фотофизических процессов должна быть не менее $5 \cdot 10^7$ Вт·см⁻². Наши эксперименты показывают почти на три порядка меньшую величину. Измерения, выполненные другими авторами с применением импульсного излучения ОКГ длительностью 16 нс и $\lambda=694.3$ нм, показали, что при тепловом механизме десорбции для удаления монослоя молекул с поверхности вольфрама необходима энергия, близкая к расчетной ($\sim 2 \cdot 10^7$ Вт·см⁻²), т. е. десорбция монослоя по тепловому механизму наступает только вблизи порога разрушения поверхности образца [8]. О нетепловой природе десорбции молекул в межкристаллическом слое слюды под действием света импульсной лампы свидетельствует тот факт, что образовавшиеся между кристаллами газовые вздутия сохраняются сколь угодно долго даже в том случае, если воздействовать на них механической силой. Слюда, расщепленная механически и выдержанная в воздухе несколько секунд, слипается без особой трудности.

Это говорит о том, что выделившийся газ состоит не из молекул воды, а в основном из молекулярного водорода. Этот вывод был подтвержден и масс-спектрометрическим анализом состава выделившихся газов. Таким образом, получается, что процесс отрыва молекул от поверхности кристаллов слюды идет не путем десорбции целых молекул от поверхности кристаллов слюды с небольшой затратой энергии (92 кДж·моль⁻¹), а путем диссоциативного разрыва связи атома водорода с молекулами воды, имеющими энергию активации 493 кДж·моль⁻¹, т. е. в 5.3 раз больше.

Такой аномальный на первый взгляд процесс может быть объяснен сравнительно легко, если обратиться к рис. 3. На нем приведены потенциальные кривые и колебательные уровни внутренней связи χ^1A_1 O—H (а), внешней связи молекулы H₂O с поверхностью (б) и распределение энергии в спектре импульсной лампы (в). Как видно из рисунка, связями основных состояний (а) и (б) из сплошного излучения лампы резонансно поглощается весьма малая доля, эта энергия из-за короткого времени жизни связи в возбужденном колебательном состоянии (10^{-11} с) после безызлучательных переходов Lv' , v и Li' , i в основном будет передаваться стенке. Об этом свидетельствует элементарный расчет заселенности колебательного уровня $v=1$ основного состояния χ^1A_1 за время жизни связи O—H на возбужденном колебательном уровне 10^{-11} с: $N_{v=1}^* = N_0^* \cdot \tau_{v=1} = 10^{23}$ фот·см⁻²·с⁻¹· 10^{-11} с = 10^{12} фот·см⁻², где N_0^* — плотность фотонов, падающих за время импульса ($\tau \approx 10^{-4}$ с) на облучаемую поверхность, расположенную на расстоянии 3 см от колбы импульсной лампы ИФП-2000. Если учесть, что максимальная плотность адсорбированных молекул воды на поверхности стекла составляет $2 \cdot 10^{15}$ см⁻², а усредненный по всему спектральному диапазону коэффициент поглощения не превышает 0.02 , то реальное число молекул, способных участвовать в двухфотонном процессе за время $t=10^{-11}$ с, не будет превышать 10^{10} см⁻². Это означает, что при интенсивностях, развиваемых импульсной лампой, так называемый локальный нагрев молекул воды и последующий за этим термодиссоциативный распад их практически невозможны. А нагрев поверхностного слоя, как показала оценка, настолько незначителен, что в кинетику десорбции заметного вклада не дает, хотя этот процесс может усиливаться несколько из-за расщепления колебательных уровней под действием сил адсорбции.

Совершенно другая кинетика наблюдается при возбуждении электронных состояний переходами L_2 . Фотоны резонансно поглощаются и переводят связь O—H либо на отталкивающие состояния 1B_1 и 3B_2 , либо на дискретные и квазидискретные состояния 3B_1 , 3A_1 , 3A_2 , \bar{B}^1A_1 , \bar{C}^1B_1 и \bar{D}^1A_1 , так как они смещены в сторону меньших энергий под действием сил адсорбции на 3.17 эВ. Эти переходы показаны стрелками на рис. 3. Переходы ω_0 на состояния 1B_1 и 3B_2 приводят к прямой стимулированной диссоциации d . Переходы ω_1 приводят либо к многофотонному возбуждению более высоколежащих уровней, либо к стимулированной преддиссоциации Pd_1 — Pd_3 , так как происходит пересечение устойчивых и отталкивающих состояний и снимаются запреты на квантовые пере-

ходы либо силами адсорбции [9], либо интенсивным полем самих фотонов [10, 11]. Поэтому оказываются заселенными более высоколежащие состояния, переходы ω'_i от которых также приводят к стимулированной преддиссоциации — реализуется фотокаталитический эффект при фотодесорбции. В этом легко убедиться, если произвести элементарный расчет, как было сделано выше, для оценки заселенности колебательных уровней $N_s = N_0 \cdot \tau_{ps} \cdot \alpha = 10^{23}$ фот $\times \times \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 10^{-5} \text{ с} = 10^{16}$ мол $\cdot \text{см}^{-2}$, заселенность триплетных состояний и $N_s =$

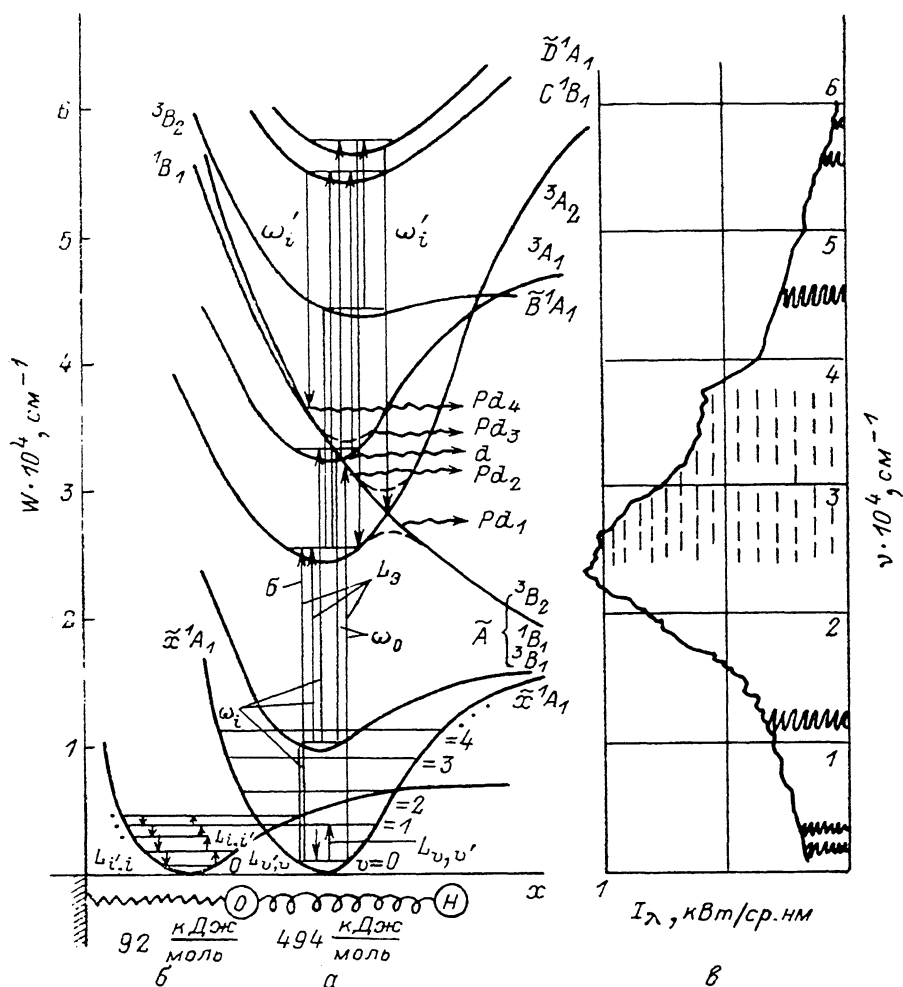


Рис. 3. Потенциальные кривые связи O—H адсорбированной молекулы H_2O (а), связь молекула—поверхность (б) и кривая спектрального распределения энергии в излучении лампы типа ИФП-2000 (в).

$= N_0 \cdot \tau_{ps} \cdot \alpha = 10^{23}$ фот $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 10^{-8} \text{ с} = 10^{13}$ мол $\cdot \text{см}^{-2}$ синглетных состояний, если даже $\alpha = 0.01$, как видно из рисунка, коэффициент поглощения для этих переходов становится уже очень большим и практически создаются более благоприятные условия для реализации двух- и трехфотонных процессов. Развитию этих процессов способствуют наличие резонанса и сильная зависимость фотокаталитического эффекта при преддиссоциации от каждого из определяющих его параметров — интенсивности, величины дипольного момента и благоприятного совпадения оптимальных параметров поглощения адсорбированных молекул и спектрального излучения импульсной лампы [12]

$$\gamma = A \frac{\lambda^2 \cdot I^2}{B} \left\{ \mu \mu_0 \frac{\omega_0/\omega}{1 - (\omega_0/\omega)^2} \right\}^2,$$

где A — постоянная; B — параметр, включающий в себя микропараметры молекул излучения; μ_0, μ — матричные элементы соответственно.

В результате интенсивного диссоциативного выделения молекулярного водорода между кристаллами слюды, где скопление молекул воды оказалось оптимальным, расщепление слюды приобретает избирательный фотодесорбционный характер и происходит при значительно меньшей интегральной энергии, чем при облучении ее излучением ОКГ. В последнем случае, как уже было неоднократно показано, механизм разрушения оказывается термическим и поэтому вполне удовлетворительно описывается экспоненциальным критерием С. Н. Журкова [7]. В этом случае слюда нагревается до такой температуры, что термодесорбированные молекулы воды и других газов расщепляют все слои одновременно, образуя целую систему тонких деформированных пленок.

При облучении слюды светом импульсной лампы пороговая (критическая) энергия оказывается достаточной только для расщепления фотонным механизмом одного или нескольких слоев с максимальным содержанием молекул воды. Этот процесс развивается следующим образом:



где M^* — третья частица или поверхность кристалла.

Вероятен и акт



приводящий к образованию окиси кремния и т. п. Слои с меньшим содержанием адсорбированных молекул воды остаются нерасщепленными, так как число диссоциативно оторванных атомов водорода оказывается меньше критического, отслоения кристаллов не происходит и, следовательно, дело до образования свободного молекулярного водорода не доходит. Эти атомы по акту



снова образуют молекулярную воду и адсорбируются на поверхности.

Заключение

Таким образом, видим, что критерий С. Н. Журкова, введенный в свое время для анализа механического разрушения твердых тел, вполне применим для объяснения расщепления пленочных систем под действием оптического излучения.

Расщепление слюды происходит под давлением молекулярного водорода, образующегося в результате диссоциативного отрыва атомов водорода от адсорбированных между кристаллами молекул воды и рекомбинации их в молекулы в результате передачи избыточной энергии при столкновении со стенками впадины.

Список литературы

- [1] Mercer P. D. // *Vacuum*. 1967. Vol. 17. N 5. P. 267—270.
- [2] Тагиров Р. Б., Машкевич С. А., Несмелов Е. А. и др. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. Паланга, 1984. С. 245—246.
- [3] Claydon C. R., Segal G. A., Talor H. S. // *G. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54. N 9. P. 3790—3825.
- [4] Дашман С. Научные основы вакуумной техники. М.: Мир, 1964. 433 с.
- [5] Тагиров Р. Б. // *Изв. вузов. Физика*. 1981. № 4. С. 48—51.
- [6] Тагиров Р. Б. // *ДАН СССР*. 1985. Т. 285. № 2. С. 401—405.

- [7] *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- [8] *Levine P., Ready I. F., Bernai G. F.* // J. Appl. Phys. 1967. Vol. 38. P. 331—337.
- [9] *Кондратьев В. И.* Структура атомов и молекул. М.: Физматгиз. 1959. 397 с.
- [10] *Lau A. M. F.* // Phys. Rev. A. 1978. Vol. 18. N 1. P. 172—184.
- [11] *Lau A. M. F.* // Phys. Rev. Lett. 1979. Vol. 43. N 14. P. 1009—1012.
- [12] *Lau A. M. F., Rhodes C. V.* // Phys. R. A. 1977. Vol. 16. N 6. P. 2392—2402.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова—Ленина

Поступило в Редакцию
16 октября 1989 г.
В окончательной редакции
16 января 1991 г.