

К вопросу об электронном строении поверхности редкоземельных металлов

В. А. Герасимов, В. В. Герасимов⁺

Институт оптики атмосферы Сибирского отделения РАН, 634055 Томск, Россия

⁺ Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

Поступила в редакцию 7 августа 2003 г.

На основании выявленной корреляционной связи между энергией наиболее низколежащих уровней конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ и температурой одинакового давления насыщенных паров в редкоземельных металлах с достраиваемой $4f$ -оболочкой (Ce–Yb) предложена качественная модель их поверхности и процесса термического испарения.

PACS: 31.50.+w, 44.90.+c

Поверхностные свойства металлов, в том числе электронное строение поверхностного слоя, являются важным разделом физики твердого тела. Ряд методов исследования поверхности связан с воздействием на нее пучков частиц или оптического излучения. Один из таких методов связан с обнаруженным в работе [1] эффектом фотоиспарения, по которому воздействие излучения оптического диапазона на пленку натрия приводило к эмиссии собственных нейтральных атомов, не связанной с термическим испарением. В работах [2, 3] было продолжено исследование явления фотоиспарения, в том числе и на других металлах. Аналогичный эффект был обнаружен для пленки цезия. В частности, были установлены следующие экспериментальные факты:

– процесс фотоотрыва связан с наличием на поверхности металла структурных дефектов, представляющих собой отдельные атомы (адатомы), слабее связанные с остальными атомами поверхности, чем последние друг с другом. Число таких структурных дефектов, определяющих процесс фотоиспарения, экспоненциально зависит от температуры: $n = N \exp(-E/kT)$, где N – полное число поверхностных атомов, а E – энергия их образования с учетом энтропийного фактора (200 см^{-1});

– скорость фотоиспарения w , определенная как обратное время, за которое толщина исследуемой пленки Na уменьшается вдвое, растет с уменьшением длины волны воздействующего излучения (с увеличением энергии возбуждения атома) при изотермическом процессе; линейно зависит от мощности воздействующего излучения, а также экспоненциально зависит от температуры $w \sim \alpha \exp(-\Delta E/kT)$, где $\Delta E = 1000 \pm 200 \text{ см}^{-1}$.

На основании проведенных исследований авторами вышеперечисленных работ была предложена качественная модель поверхностного слоя и механизма фотоотрыва собственных атомов натрия [3].

В работе [4] было показано, что электронная эмиссия с поверхности металлического кальция при ее бомбардировке ионами благородных газов обусловлена распадом нейтральных возбужденных атомов, находящихся в состоянии $3p^5 3d4s^2$. Это позволяет предположить наличие на поверхности кальция нейтральных атомов в указанном возбужденном состоянии.

Как известно, в подгруппе редкоземельных металлов (РЗМ), представляющих собой химически идентичные элементы, существует значительный разброс в энергии отрыва атомов от поверхности даже для рядом стоящих элементов (например, для гадолиния и европия). Учитывая вышесказанное, авторы предположили, что поверхность РЗМ, так же как и кальций, содержит нейтральные атомы в возбужденном состоянии, которые и обеспечивают процесс испарения. При этом энергия отрыва атомов РЗМ от поверхности связана с величиной энергии возбуждения указанных атомов [2, 3]. Для проверки данного предположения авторы задались целью поиска корреляции между температурой одинакового давления насыщенных паров РЗМ (энергия отрыва атома от поверхности) и энергией возбуждения уровней для различных электронных конфигураций. Существует большое количество работ, связанных с поиском корреляций различных свойств металлов с их атомными номерами, например работа [5]. Для подгруппы РЗМ указанная корреляция искалась между термодинамическими и спектроскопическими величинами, см., напри-

мер, [6, 7]. Это облегчило поиск вышеуказанной корреляции.

Нами было проанализировано большое количество уровней, принадлежащих различным электронным конфигурациям, в том числе и для ионов. При этом использовались результаты работ [8–11]. В результате проведенного анализа авторы обнаружили, что единственной конфигурацией, соответствующей характерному поведению температуры одинакового давления насыщенных паров, является конфигурация $4f^{N-1}5d6s^2$. На рис.1 приведен график

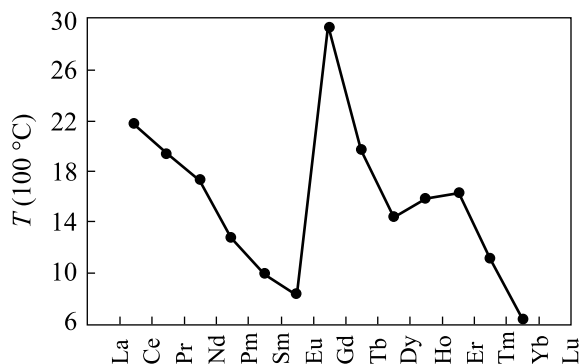


Рис.1. Зависимость температуры одинакового давления насыщенных паров от номера элемента подгруппы РЗМ, $P_{sat} = 1.0$ торр

температуры одинакового давления насыщенных паров ($P_{sat} = 1.0$ торр) для РЗМ. На рис.2 приведены значения энергий наиболее низколежащих уровней

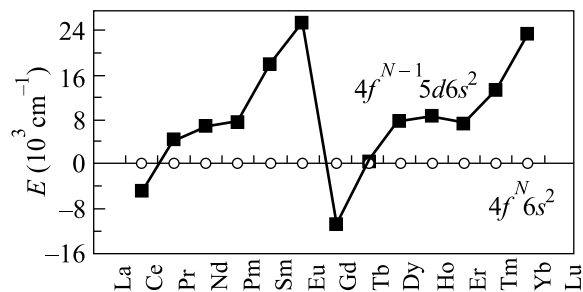


Рис.2. Значения энергий наиболее низколежащих уровней конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ относительно принятых за нуль значений энергий конфигурации $4f^N 6s^2$

ней данной конфигурации относительно принятых за нуль значений энергий конфигурации $4f^N 6s^2$. На рис.3 показаны инвертированный и нормированный графики энергий соответствующих уровней $E^{norm} = 1 - (E - E_{min}) / (E_{max} - E_{min})$ вместе с нормированными зависимостями температур одинакового давления насыщенных паров от номера элемента для 4-х разных давлений: $T_p^{norm} = (T_p - T_{pmin}) / (T_{pmax} - T_{pmin})$. При нормировке графика энергий (рис.3) использова-

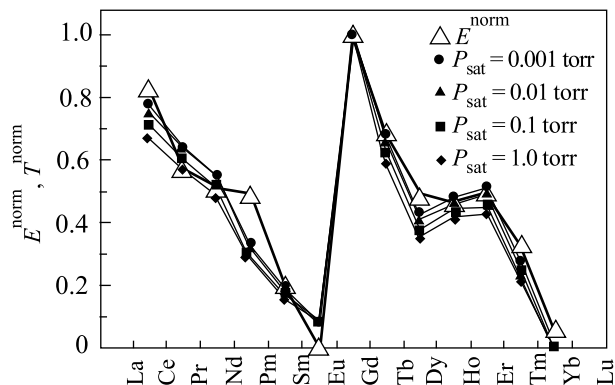


Рис.3. Инвертированный нормированный график энергий рис.2 вместе с нормированными зависимостями температур одинакового давления насыщенных паров от номера элемента для 4-х разных давлений

лись величины E , E_{max} , E_{min} – энергии уровня произвольного элемента, самого высокорасположенного и самого низкорасположенного среди элементов подгруппы, соответственно. Величины T_p , T_{pmax} , T_{pmin} , температуры одинакового давления насыщенных паров произвольного элемента, максимальная и минимальная температуры среди всех элементов подгруппы, соответственно, использовались для нормировки графиков температур.

Обнаруженная корреляция означает, что для любого элемента подгруппы РЗМ температура T_p определяется E_{min}^k – энергией наиболее низколежащего уровня конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ атома этого элемента:

$$T_p = f[E_{min}^k(4f^{N-1}5d6s^2)].$$

Причем, чем выше энергия указанных уровней, тем ниже T_p (энергия отрыва атома от поверхности). Заметим, что у Ce и Gd, для которых данное состояние является основным, T_p наибольшая.

Суммируя все вышесказанное, авторы пришли к следующим выводам.

1. Собственные нейтральные атомы РЗМ в указанных состояниях находятся на ионной поверхности и определяют процесс термического испарения аналогично структурным дефектам (адатомам), определяющим процесс фотоиспарения на поверхности натрия [2, 3].

2. Механизм образования структурных дефектов в натрии и нейтральных атомов в $4f^{N-1}5d6s^2$ -состоянии на поверхности РЗМ является идентичным и носит тепловой характер.

3. Процесс испарения с поверхности РЗМ происходит в два этапа: образование нейтральных атомов в $4f^{N-1}5d6s^2$ -состоянии на поверхности; тепловой отрыв указанных атомов.

При этом стоит отметить, что при давлении паров $P_{sat} = 0.001$ торр большинство РЗМ, за исключением Gd, Nd, Pr, Tb и Ce, находятся в твердом состоянии, а при $P_{sat} = 1.0$ торр только три элемента (Yb, Sm, Tm) сохраняют эту фазу. Однако данное обстоятельство не влияет на закономерности, приведенные на рис.3. Это указывает на идентичность процессов образования атомов, определяющих испарение, в случаях жидкой и твердой фаз.

В качестве экспериментальной проверки предложенной модели может служить обнаружение, например, в атоме тулия, на фоне сплошного спектра при нагреве в вакууме линии атомарного перехода с длиной волны 762.0 нм. Указанная линия отвечает переходу с наиболее низколежащего уровня конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ с энергией 13119 см^{-1} в основное состояние. Отметим, что данный переход разрешен правилами отбора.

Авторы выражают благодарность проф. Г. Ф. Караваеву и проф. В. Г. Багрову за полезные дискуссии и критические замечания.

1. И. Н. Абрамова, Е. Б. Александров, А. М. Бонч-Бруевич и др., Письма в ЖЭТФ **39**, 172 (1984).
2. А. М. Бонч-Бруевич, Ю. Н. Максимов, С. Г. Пржибельский и др., ЖЭТФ **92**, 285 (1987).
3. А. М. Бонч-Бруевич, Т. А. Вартамян, Ю. Н. Максимов и др., ЖЭТФ **97**, 1761 (1990).
4. J. A. D. Matthew, M. A. Gallon, and T. E. Gallon, Phys. Rev. **B55**, 2697 (1997).
5. В. С. Аракелян, ДАН **364**, 67 (1999).
6. Leo Brewer, J. Opt. Soc. Am. **61**, 1101 (1971).
7. В. И. Спицын, Г. В. Ионова, ДАН СССР **285**, 945 (1985).
8. А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова и др., Свойства неорганических соединений, Л.: Химия, 1983.
9. J. F. Wyart, J. Opt. Soc. Am. **68**, 197 (1978).
10. W. C. Martin, R. Zalubas, and L. Hagan, Nat., Bur. Stand. Ref. Data Ser. **60** (1978).
11. Leo Brewer, J. Opt. Soc. Am. **61**, 1666 (1971).