

© 1992

РЕЗОНАНСНАЯ ОБРАЩЕННАЯ ФОТОЭМИССИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

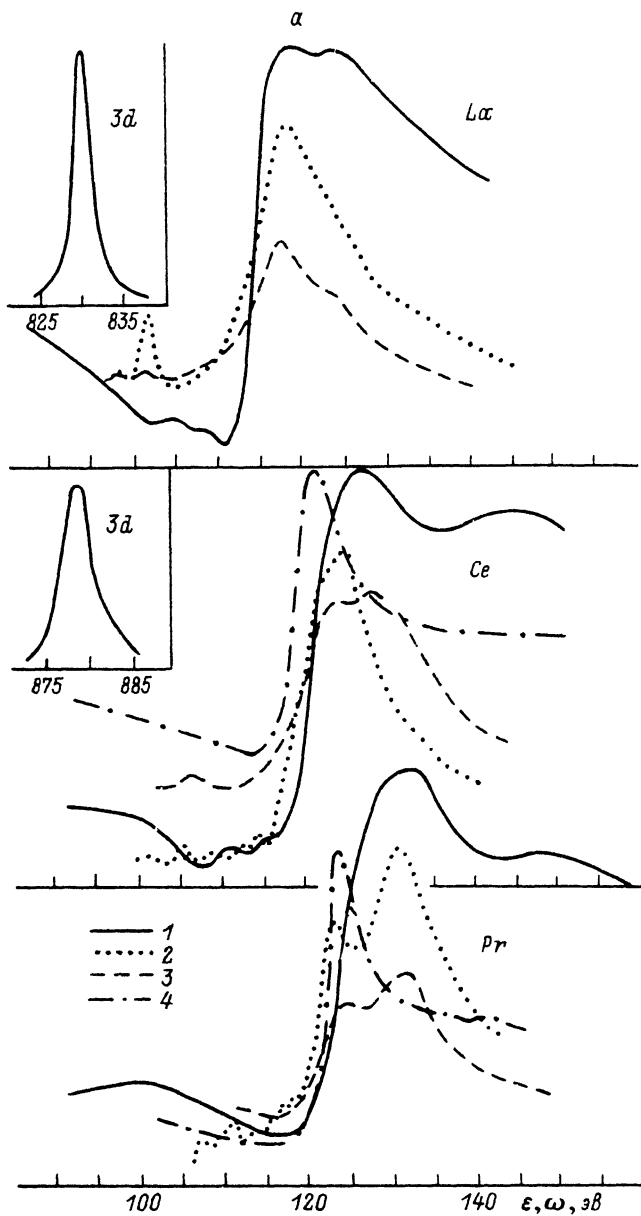
А. С. Шулаков, А. П. Степанов, А. П. Брайко

Исследована зависимость интенсивности обращенной фотоэмиссии от энергии первичных электронов при ее изменении в области гигантских резонансов поглощения вблизи $4d$ -порогов возбуждения и ионизации редкоземельных элементов. Обнаружено явление резонансной обращенности фотоэмиссии, обусловленное интерференцией прямого канала радиационного захвата и ступенчатого канала с образованием радиационно-распадающегося возбужденного состояния отрицательного иона.

В работе [1] исследовалась зависимость интенсивности обращенной фотоэмиссии (ОФЭ) от энергии электронов в широком диапазоне энергий. При этом рассматривалось лишь изменение структуры начальных состояний процесса ОФЭ при изменении энергии электронов, а процессы, связанные с возбуждением или ионизацией основных уровней, не рассматривались. Представляет интерес экспериментальное исследование хода интенсивности ОФЭ в области $4d$ -порогов возбуждения и ионизации РЗЭ. Аномалии, связанные с возбуждением $4d$ -оболочки и взаимодействием $4d$ -вакансии с открытой $4f$ -оболочкой, проявляются в фотопоглощении [2-4] и других процессах. Одним из таких проявлений является обнаруженный в работах с использованием синхротронного излучения эффект резонансной фотоэмиссии (ФЭ) РЗЭ [3, 4]. Он заключается в сильных флуктуациях интенсивности фотоэлектронного сигнала от $4f$ -уровней при варьировании энергии возбуждения в области $4d \rightarrow f$ гигантского резонанса поглощения.

В данной работе описано обнаруженное явление резонансной ОФЭ РЗЭ, сходное по своей природе с процессом возникновения резонансных особенностей в ФЭ, а также с известными резонансными эффектами в ОФЭ РЗЭ в области $3d$ -порогов [5, 6]. Проведены исследования интенсивности ОФЭ для оксидов большинства РЗЭ при изменении энергии электронов в области $4d$ -порогов (60—200 эВ). Для каждого значения энергии электронов первичного пучка спектрометр настраивался на максимум интенсивности спектра ОФЭ и строилась зависимость интенсивности в этой точке от энергии налетающих электронов.

На рисунке, $a-g$ приведены результаты измерений. Поскольку при проведении эксперимента менялась энергия возбуждения, а состояния, в которые происходил захват электронов, фиксировались, полученные зависимости можно назвать спектрами постоянных конечных состояний (ПКС) ОФЭ. Обычно зависимость интенсивности выбранного участка спектра ФЭ от энергии фотонов называют спектрами постоянных начальных состояний (ПНС) ФЭ. На рисунке, $a-g$ показаны спектры $4f$ ПНС металлов Ce, Pr, Gd, Er, Tm из работы [4]. На вставках к рисунку, a показаны спектры $4f$ ПКС ОФЭ в области $3d_{5/2}$ -порогов La и Ce по данным [5, 6]. Кроме того, на всех рисунках изображены $4d$ -спектры поглощения [7-10] и запороговые эмиссионные полосы, полученные в работе [11] в тех же экспериментальных условиях, что и в данной работе. Результаты [11] свидетельствуют о том, что форма и энергетическое положение спектров запо-

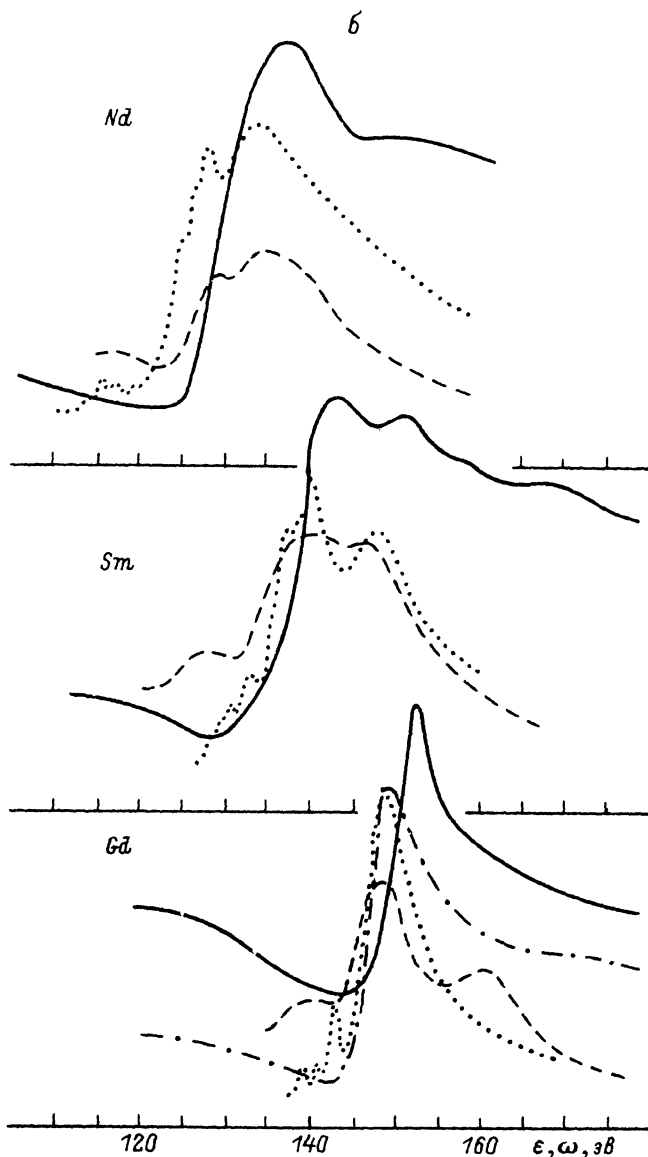


Резонансные эффекты вблизи $4d$ -порогов РЗЭ.

1 — ПКС ОФЭ, 2 — поглощение, 3 — резонансная эмиссия, 4 — ПНС ФЭ. По вертикальной оси — интенсивность в произвольных единицах. На вставках — спектры ПКС ОФЭ вблизи $3d_{5/2}$ -порогов La и Ce.

роговой эмиссии легких РЗЭ хорошо совпадают с аналогичными характеристиками гигантских резонансов поглощения, а в спектрах тяжелых металлов начинает проявляться радиационный канал распада ионизованных состояний $4d^9 4f^n \rightarrow 4d^{10} 4f^{n-1}$ (высокоэнергетические максимумы). Шкалы энергий электронов ϵ и энергий фотонов ω на рисунке, *a*—*г* совмещены по абсолютным значениям.

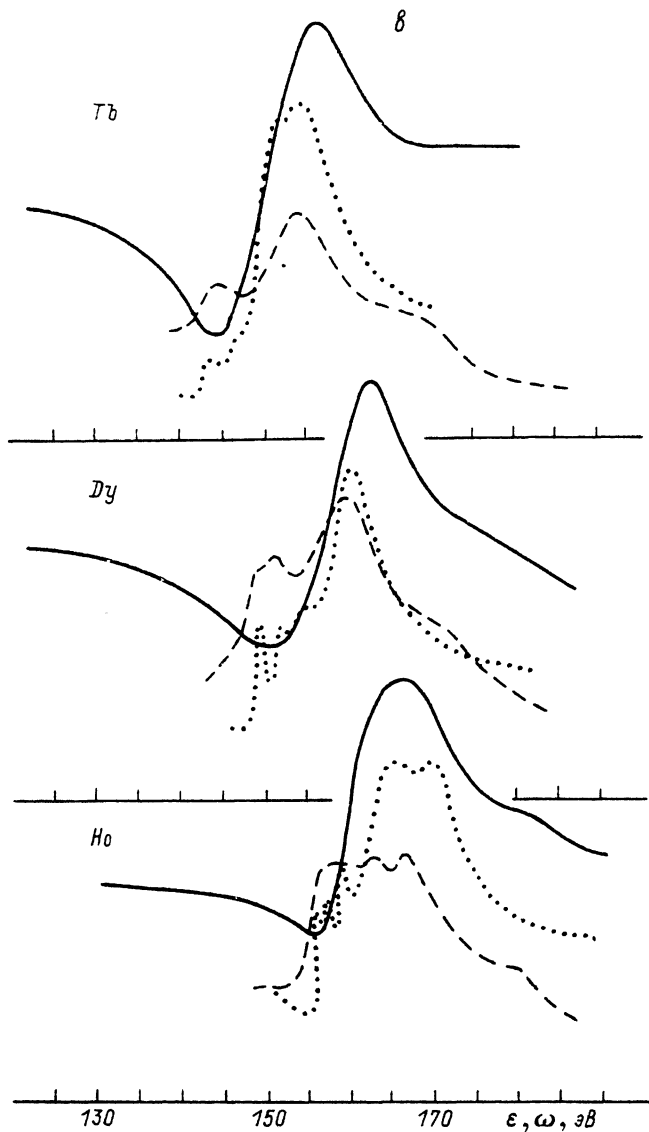
Из этих рисунков видно, что флуктуации интенсивности наблюдаются в широкой области значений энергии электронов (около 70 эВ). Существуют узкие



Продолжение рисунка.

участки энергии электронов (5—10 эВ), в которых интенсивность ОФЭ резко увеличивается. Возрастание интенсивности происходит при достижении энергией электронов первичного пучка области существования гигантских $4d$ -резонансов поглощения далеко за соответствующими $4d$ -порогами. Это означает, что природа процесса в ОФЭ, так же как и в ФЭ, связана с резонансными особенностями возбуждения $4d$ -оболочки.

Анализ формы спектров ПКС ОФЭ в области $4d$ -порогов РЗЭ и тенденций ее изменения, а также сопоставление с известными из литературы спектрами резонансной $4f$ ФЭ и ПКС ОФЭ в области $3d$ -порогов позволяют выявить следующие закономерности.



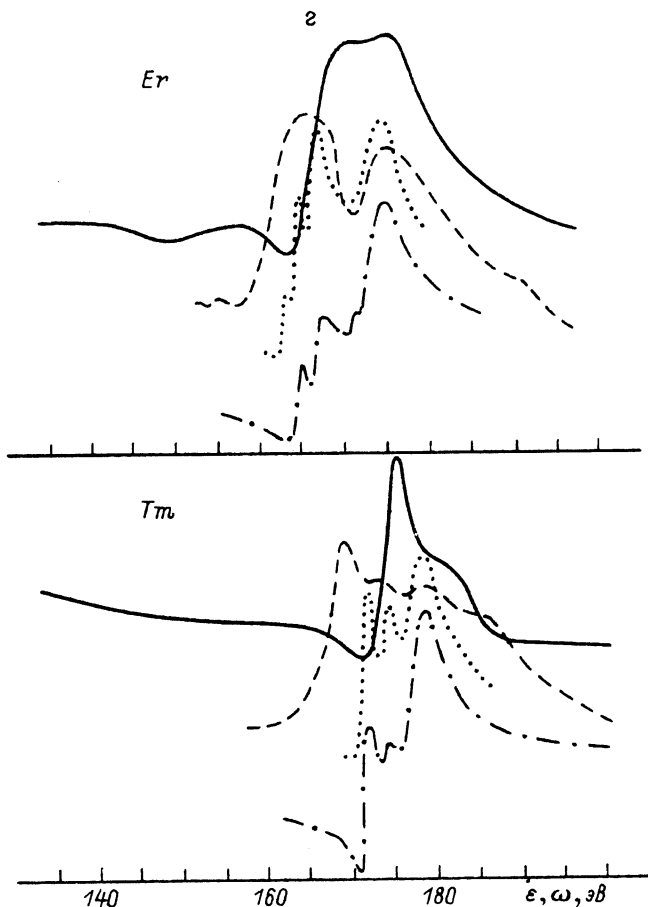
Продолжение рисунка.

1. С увеличением атомного номера контрастность спектров (величина скачка интенсивности) уменьшается от ~ 20 (La) до ~ 2 (Tm), коррелируя с уменьшением количества вакансий в $4f$ -оболочке.

2. Во всех спектрах перед началом роста интенсивности наблюдается характерный провал. В большинстве спектров в высокоэнергетической области присутствует пологий максимум, отстоящий от основного на несколько эВ.

3. В спектрах ПКС ОФЭ легких РЗЭ высокоэнергетический склон в целом оказывается гораздо более пологим, чем в спектрах фотопоглощения и запороговой эмиссии.

4. Форма спектров ПКС коррелирует с формой $4d$ -спектров фотоионизационного поглощения и запороговой эмиссии. В районе главных



Продолжение рисунка.

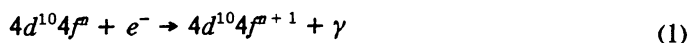
максимумов спектров ПКС не имеется тонкой структуры в тех случаях, когда спектры поглощения имеют вид одиночных максимумов (La, Gd, Tb, Dy). Если гигантские резонансы фотопоглощения в целом описываются двугорбой кривой (Ce, Pr, Nd, Sm, Ho, Er), в спектрах ПКС ОФЭ появляются низкоэнергетические наплывы на главном максимуме (исключение составляет Sm). В спектрах ПКС La, Ce, Pr, Ho, Er, Tm энергетическое положение особенностей с точностью до 1 эВ совпадает с положением максимумов спектра фотопоглощения, причем низкоэнергетические максимумы спектра поглощения проявляются заметно слабее высокоэнергетических. В спектрах ПКС Nd, Sm, Gd, Tb, Dy появляется высокоэнергетический сдвиг относительно положения максимумов 4d-спектров поглощения и запороговой эмиссии на 2.5—3.0 эВ.

5. Дискретные связанные состояния, образующие узкие линии спектров поглощения, не проявляются в большинстве спектров ПКС ОФЭ. Исключение составляют спектры La и Ce, вблизи минимума которых наблюдаются слабые флуктуации интенсивности. Однако их происхождение может быть обусловлено простым наложением максимумов реэмиссионного канала распада дискретных состояний и максимумов спектра ОФЭ.

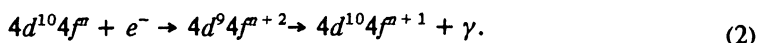
6. Спектры ПКС ОФЭ вблизи $4d$ -порогов существенно отличаются от спектров ПКС ОФЭ в области $3d$ -порогов. Последние расположены ниже соответствующих потенциалов ионизации, совпадают по энергии с дискретными состояниями спектра поглощения, имеют симметричную форму и ширину в несколько эВ. Спектры ПКС вблизи $4d$ -порогов расположены в области состояний сплошного спектра, асимметричны и имеют на порядок большую энергетическую протяженность.

7. Структура спектров ПКС ОФЭ в области $4d$ -порогов отлична от структуры спектров $4f$ ПНС ФЭ. В легких РЗЭ спектры ПНС более узкие и совпадают по энергетическому положению с низкоэнергетической частью спектров ПКС. В тяжелых РЗЭ структура спектров ПНС ФЭ усложняется, ее энергетическая протяженность становится сопоставимой с шириной спектра ПКС ОФЭ.

Специфичность формы спектров ПКС ОФЭ РЗЭ, наличие в них провалов и максимумов указывают на взаимодействие нескольких различных процессов, приводящих систему из начального состояния в конечное. По аналогии с моделью, предложенной в [13, 14] для описания резонансов интенсивности ОФЭ в области $3d$ -порогов, можно предположить, что форма спектров ПКС обусловлена интерференцией прямого канала радиационного захвата



и ступенчатого канала с образованием радиационно-распадающегося возбужденного состояния отрицательного иона



Полная вероятность процесса ОФЭ для заданной энергии электронов определяется квадратом суммы амплитуд вероятностей обоих процессов перехода.

Была предпринята попытка подбора параметров профиля Фано [15-17] для описания спектров ПКС ОФЭ. Для анализа пришлось отсечь области экспериментальных кривых, удаленные от резонанса. Процедура подбора минимизировала среднеквадратичное отклонение экспериментальных спектров от аналитически заданных профилей

$$F(x) = B + A \frac{(q+x)^2}{1+x^2}, \quad x = \frac{\epsilon - E}{\Gamma/2}, \quad (3)$$

в которых варьировались параметры E , Γ , q , A , B . Полученные значения параметров приведены в таблице.

Параметры профилей Фано, аппроксимирующих экспериментальные спектры ПКС ОФЭ РЗЭ

РЗЭ	$E/\text{эВ}$	$\Gamma/\text{эВ}$	q	РЗЭ	$E/\text{эВ}$	$\Gamma/\text{эВ}$	q
La	115.2	10.3	1.1	Tb	151.3	8.7	1.0
Ce	121.1	17.6	1.0	Dy	162.5	12.9	1.8
Pr	124.6	13.9	1.0	Ho	161.4	12.0	1.1
Nd	130.5	15.6	1.3	Er	169.4	9.8	2.0
Sm	139.3	16.3	1.2	Tm (1)	174.0	3.3	2.4
Gd	150.9	5.6	2.0	(2)	185.7	7.4	-1.1

Примечание. Для Tm получена аппроксимация двойным профилем Фано.

На основе интерференционной модели Фано [15] параметры профиля имеют следующий физический смысл:

$$\frac{\pi q^2}{2} = \frac{|M_i|^2}{|M_d|^2 \Gamma}, \quad (4)$$

где M_i — амплитуда вероятности образования промежуточного состояния, M_d — амплитуда плотности вероятности прямых переходов в состояния континуума (произведение $|M_d|^2 \Gamma$ дает вероятность этих переходов в полосу состояний континуума шириной Γ). Значение параметра E соответствует энергетическому положению промежуточного возбужденного состояния отрицательного иона с энергетической шириной Γ . Наличие тонкой структуры спектров ПКС ОФЭ не позволяет добиться хорошего описания всего спектра единым профилем Фано. Для некоторых РЗЭ сделана попытка использовать обобщенную формулу Фано для случая взаимодействия континуума с более чем одним автоионизационным уровнем [15]. Интерференционный профиль в этом случае характеризуется набором параметров (E_k) , (Γ_k) , (q_k) , $k = 1..n$, n — число уровней. Хорошее соответствие получено для Тм при $n = 2$, автоионизационные уровни промежуточного состояния отстоят на 12 эВ друг от друга. Такая картина соответствует модели промежуточного состояния $4d^9 4f^{n+2}$, т. е. в случае Тм — $4d^9 4f^4$, расщепленного на 2 уровня: $4d_{3/2}$ и $4d_{5/2}$. Для других РЗЭ удовлетворительного описания обобщенной формулой Фано не получено. Случай Тм является наиболее простым, у других РЗЭ предполагаемое промежуточное состояние имеет сложную мультиплетную структуру. Каждому уровню конечного состояния $4d^{10} 4f^{n+1}$ должен соответствовать обобщенный профиль Фано, определяемый взаимодействием континуума и большого числа уровней промежуточного автоионизационного состояния $4d^9 4f^{n+2}$. Суммарная картина оказывается слишком сложной для детальной интерпретации, а получаемые параметры Фано относятся к некоторому усредненному промежуточному состоянию.

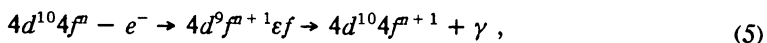
Из анализа параметров профилей видно, что промежуточные состояния образуются в области сплошного спектра далеко за $4d$ -порогами ионизации. Их энергия растет в ряду РЗЭ с увеличением энергии $4d$ -порогов. Ширина промежуточных состояний оказывается сопоставимой с шириной гигантских резонансов поглощения. Очевидно, в ширину промежуточных состояний входит и их мультиплетное расщепление (которое никак не учитывается при моделировании профиля Фано). На это указывает меньшая величина Γ для La, Gd и Тм по сравнению с соседними РЗЭ. Значения параметра q для легких РЗЭ близки к единице и слабо зависят от атомного номера. Величина q резко возрастает у Gd, а также к концу ряда РЗЭ. Возрастание q , означающее увеличение относительной вероятности процесса ОФЭ с образованием промежуточного состояния, связано с пространственной локализацией $4f$ -состояний в Gd и в конце ряда РЗЭ. В целом значение $q \sim 1$ означает, что вероятности процесса с образованием промежуточного состояния и процесса прямого захвата в $4f$ -состояния имеют один порядок величины.

К иному выводу приводит анализ спектров ПКС ОФЭ La и Ce в области $3d$ -порогов. Данные рисунка, a взяты из работы [13], в которой получены на основе экспериментов [5, 6]. Симметричный вид спектров ПКС ОФЭ в области $3d$ -порогов означает, что вероятность процесса захвата с образованием промежуточного состояния $3d^9 4f^{n+2}$ значительно выше вероятности прямого радиационного захвата. Надежно параметры профиля Фано определить по этим данным затруднительно, однако можно получить, что при $\Gamma = 2.7$ эВ [13] величина q во всяком случае превышает 10. С учетом (4) это означает, что относительная вероятность сту-

пенчатого процесса в области $3d$ -порогов La и Ce более чем на 2 порядка выше, чем в области $4d$ -порогов.

Характер изменений абсолютных вероятностей ступенчатого процесса можно оценить, используя результаты расчета вероятности прямого процесса [1]. Вероятность прямого захвата от Ce к Tm уменьшается в 1,7 раза. При этом q^2 увеличивается в 9 раз (см. таблицу). Это означает, что вероятность образования промежуточного состояния в ряду РЗЭ увеличивается с ростом атомного номера примерно в 5 раз. Этот рост можно связать с увеличением степени локализации $4f$ -состояний. В области $3d$ -порогов вероятность прямого захвата остается примерно постоянной в ряду РЗЭ [1] и лишь в 1,5—2,5 раза меньше вероятности прямого захвата в районе $4d$ -порогов. Следовательно, можно сделать вывод о значительном (2 порядка) возрастании вероятности образования промежуточного состояния при переходе от $4d$ - к $3d$ -порогам. Этот эффект, очевидно, связан с различием в энергетическом положении промежуточных состояний $3d^9 4f^{m+2}$ и $4d^9 4f^{m+2}$. Первое расположено в области связанных состояний, второе — в области сплошного спектра.

Структура промежуточных состояний должна оказывать влияние на форму спектров ПКС ОФЭ. Рассмотрим в связи с этим отмеченную корреляцию формы этих спектров с формой спектров поглощения и запороговой эмиссии. Запороговые резонансные эмиссионные полосы возникают в результате радиационного распада состояний, формирующих гигантские резонансы поглощения: $4d^9 4f^{m+1} \rightarrow 4d^{10} 4f^m + \gamma$. Согласно схеме (2), которая описывает переходы между другими наборами уровней ($4d^9 4f^{m+2} \rightarrow 4d^{10} 4f^{m+1} + \gamma$), в общем случае не должно наблюдаться корреляции тонкой структуры спектров резонансной эмиссии (и поглощения) с тонкой структурой спектров ПКС ОФЭ. В то же время отмечены очевидные сходства. Это можно объяснить, предположив существование дополнительного ступенчатого канала процесса ОФЭ



где ef означает некоторое делокализованное состояние электрона, в котором он слабо взаимодействует с электронами возбужденной конфигурации $4d^9 4f^{m+1}$. Радиационный распад такого состояния сопровождается захватом ef электрона в $4d$ -состоянии. При этом в спектре ПКС ОФЭ проявляется структура возбужденного автоионизационного состояния $4d^9 4f^{m+1}$. Вопрос о возможном взаимодействии каналов (1), (2) и (5) требует теоретического изучения, которое могло бы позволить провести более детальное описание тонкой структуры спектров ПКС ОФЭ РЗЭ.

Список литературы

- [1] Степанов А. П., Шулаков А. С., Брайко А. П., Фомичев В. А. // ФТТ. 1987. Т. 27. № 11. С. 3217—3222.
- [2] Wolf H. W., Bruhn K., Radler K., Sonntag B. // Phys. Lett. A. 1976. V. 59. N 1. P. 67—69.
- [3] Chamberlain M. B., Lutz F., Burth J., Kalkoffen G., Kunz C. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. N 17. P. 1185—1189.
- [4] Gerken F., Barth J., Kunz C. // AIP Conf. Proc. 1982. N 94. P. 602—614.
- [5] Liefeld R. J., Burr A. F., Chamberlain M. B. // Phys. Rev. A, 1974, V. 9, N 1. P. 316—322.
- [6] Chamberlain M. B., Liefeld R. J., Burr A. F. // Phys. Rev. A. 1974. V. 9. N 2. P. 663—667.
- [7] Зимкина Т. М., Фомичев В. А., Грибовский С. А., Жукова И. И. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 5. С. 1447—1450.
- [8] Фомичев В. А., Зимкина Т. М., Грибовский С. А., Жукова И. И. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 5. С. 1490—1492.
- [9] Грибовский С. А., Зимкина Т. М. // ФТТ. 1973. Т. 9. № 13. С. 300—301.
- [10] Грибовский С. А., Зимкина Т. М. // Опт. и спектр. 1973. Т. 35. № 1. С. 179—180.
- [11] Зимкина Т. М., Шулаков А. С., Брайко А. П., Степанов А. П., Фомичев В. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 7. С. 1981—1986.

- [12] Зимкина Т. М., Шулаков А. С., Брайко А. П., Ляховская И. И., Алавердов В. И. // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1982. Т. 46. № 4. С. 720—723.
- [13] Wendin G., Nuroh K. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. N 1. P. 48—51.
- [14] Nuroh K., Wendin G. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. N 10. P. 5533—5540.
- [15] Fano U. // Phys. Rev. 1961. V. 124; N 6. P. 1866—1878.
- [16] Фано У., Купер Дж. Спектральное распределение сил осцилляторов в атомах. М.: Наука, 1972.
- [17] Johansson L. I., Allen J. W., Gustaffson T., Lindau I., Hagstrom S. B. // Solid St. Commun. 1978. V. 28. N 1. P. 53-55.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
5 марта 1992 г.