

УДК 537.531 : 535.34

## УЛЬТРАМЯГКИЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

И. И. Ляховская, А. С. Шулаков, Л. Е. Лабанова, Т. М. Зимкина

Представлены впервые экспериментально измеренные рентгеновские спектры отражения окисленных редкоземельных металлов в области  $4d$ -порогов ионизации. Характерной особенностью указанных спектров (кроме иттербия и лютеция) является наличие глубокого и широкого провала в спектральном ходе коэффициента отражения в районе  $4d$ -порогов ионизации. Экспериментальные спектры отражения редкоземельных металлов сравниваются с  $4d$ -спектрами поглощения соответствующих металлов, а также с рассчитанными величинами коэффициента отражения, полученными с использованием функции атомного рассеяния.

Для редкоземельных металлов (РЗМ) в [1, 2] был обнаружен необычный для твердых тел вид  $4d$ -спектров поглощения: отсутствие скачка поглощения в районе  $N_{4, 5}$  ( $4d$ )-порога ионизации и наличие мультишплетной структуры, в которой выделяется мощная широкая полоса поглощения, названная гигантским резонансом. Наблюдаемая структура в  $4d$ -спектрах поглощения РЗМ имеет атомную природу и связана с возбуждением  $4d$ -электронов в свободные состояния незаполненной  $4f$ -оболочки атомов редкоземельных элементов (РЗЭ) [3, 4]. Настоящая работа ставит своей целью выяснить, как проявится необычный характер рентгеновского поглощения в районе  $4d$ -порога ионизации РЗЭ в спектрах отражения рентгеновского излучения в этой же области энергий квантов. Для этого нами изучены рентгеновские спектры отражения зеркал из окисленных РЗМ от лантана до лютеция (кроме прометия).

Исследование спектров отражения в области ультрамягкого рентгеновского излучения представляет собой и самостоятельную задачу, так как дает информацию об отражательных свойствах зеркал, которые могут быть использованы в рентгеновском приборостроении.

Как известно [5], отражение электромагнитного излучения определяется показателем преломления отражающей среды. Для рентгеновской области спектра показатель преломления является комплексной величиной  $n = 1 - \delta - i\beta$ , действительная часть которой связана с коэффициентом поглощения  $\mu$  вещества дисперсионным соотношением Крамерса—Кронига. В районе краев поглощения наблюдается аномальная дисперсия показателя преломления, декремент показателя преломления  $\delta$  имеет немонотонный спектральный ход, что и должно проявиться в спектральной зависимости коэффициента отражения рентгеновского излучения в области порога ионизации.

Сравнение экспериментальных спектров отражения и поглощения имеет принципиальное значение с точки зрения теоретического изучения взаимосвязи спектральной зависимости коэффициента поглощения в районе порога ионизации и спектральной зависимости коэффициента отражения в области аномальной дисперсии.

Следуя наиболее современному подходу в теории дисперсии, основанному на связи комплексного показателя преломления с функцией атомного рассеяния, с использованием данных в таблицах Хенке [6] значений дей-

Вещество	Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$E = 108.7$ эВ		$E = 114$ эВ		$E = 132.8$ эВ		$E = 148.7$ эВ		$E = 151.1$ эВ	
		$\delta$	$\beta$	$\delta$	$\beta$	$\delta$	$\beta$	$\delta$	$\beta$	$\delta$	$\beta$
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.51	0.0161	0.0233	0.0096	0.0343	0.0427	0.0253	0.0343	0.0099	0.0329	0.0088
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.87	0.0205	0.0148	0.006	0.0171	0.0412	0.0699	0.0452	0.0286	0.0439	0.0315
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.24	0.0319	0.0114	0.0248	0.0102	0.0169	0.0397	0.0325	0.0222	0.0322	0.0202
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.43	0.0205	0.0155	0.0154	0.0137	-0.0159	0.0255	0.0294	0.0437	0.0312	0.0386
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.88	0.0251	0.0127	0.0221	0.0111	0.0075	0.0075	0.009	0.0417	0.0221	0.0296
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.1	0.0302	0.0159	0.0274	0.0145	0.0186	0.0089	-0.006	0.0077	-0.0086	0.0341
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.81	0.0309	0.0227	0.0282	0.020	0.0182	0.0132	0.0034	0.0119	0.0	0.0183
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.1	0.0347	0.0195	0.0319	0.0178	0.0246	0.0134	0.0169	0.0084	0.0154	0.0079
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.9	0.0361	0.0239	0.0332	0.0215	0.0248	0.0155	0.0197	0.0125	0.0191	0.0120
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.17	0.0323	0.0249	0.0300	0.0230	0.0229	0.0169	0.0189	0.0148	0.0186	0.0145
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.4	0.0330	0.0219	0.0302	0.0206	0.0231	0.0169	0.0193	0.0148	0.0189	0.0144

ствительной и мнимой частей функции атомного рассеяния  $f_1$  и  $f_2$ , по формулам Френеля был проведен расчет коэффициента отражения окислов РЗМ. Расчет проведен по формулам, взятым в [6], с учетом химического состава молекул окислов РЗМ и величин функции атомного рассеяния РЗМ и кислорода. Рассчитанные значения величин  $\delta$  и  $\beta$  для некоторых окислов РЗМ приведены в таблице.

Сравнение спектрального хода рассчитанного коэффициента отражения со спектральными зависимостями действительной  $f_1$  и мнимой  $f_2$  частей функции атомного рассеяния показало, что спектральный ход коэффициента отражения соответствует в основном спектральному ходу действительной части показателя преломления  $\delta$ , который определяется функцией

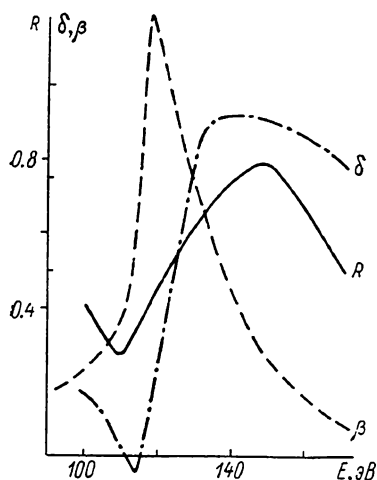


Рис. 1. Энергетическая зависимость коэффициента отражения окисленного лантана, а также энергетические зависимости действительной и мнимой частей показателя преломления окиси лантана в районе  $4d$ -порога ионизации.

$f_1$ . В качестве примера на рис. 1 приведены указанные кривые для лантана. Аналогичная ситуация описана в [7], где представлены результаты исследования спектров отражения окисла лантана в районе  $3d$ -края поглощения лантана. Рассчитанный спектральный ход коэффициента отражения лантанового зеркала повторяет спектральный ход действительной части показателя преломления лантана.

Экспериментальное изучение коэффициента отражения РЗМ в настоящей работе проводилось на длинноволновом рентгеновском спектрометре конструкции А. П. Лукирского [8], в который был введен специально сконструированный дополнительный узел, механика которого позволяла при повороте отражателя на угол  $\theta$  одновременно повернуть детектор на угол  $2\theta$ . В качестве детектора отраженного излучения использовался каналный электронный умножитель с фотокатодом из йодистого цезия, который в исследуемой области энергий квантов имеет гладкий спектральный ход коэффициента фотоэмиссии [9]. Интенсивность падающего излучения измерялась с помощью пропорционального счетчика, который можно было ввести с рентгеновский пучок, не нарушая вакуума в спектрометре. Для изучения спектральной зависимости коэффициента отражения исполь-

зовался тормозным спектром вольфрамового анода, который возбуждался в рентгеновской трубке электронным пучком при напряжении 4–8 кВ и токе эмиссии 30–80 мА. Энергетическое разрешение в районе 125 эВ составляло 0.5–0.7 эВ. При расчете коэффициента отражения вводился коэффициент относительной эффективности электронного умножителя и пропорционального счетчика с учетом его спектрального хода. Угол скользкого падения рентгеновского излучения на зеркало составлял 5°, точность установки угла 0.25°

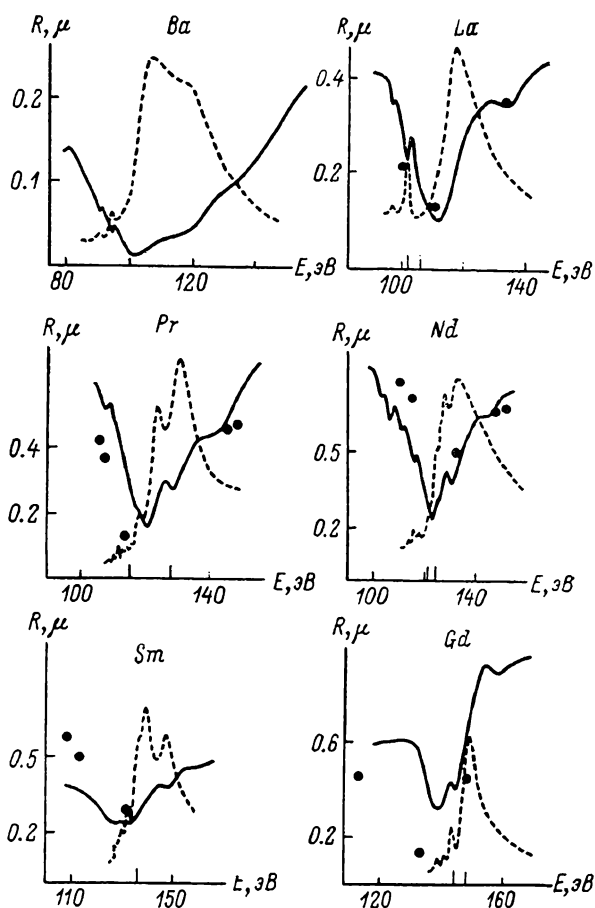


Рис. 2. Энергетические зависимости коэффициента отражения зеркал из окисленных металлов: бария, лантана, празеодима, неодима, самария и гадолиния в области 4d-порогов ионизации (сплошные кривые), а также спектры поглощения соответствующих металлов в той же области энергий (штриховые кривые).

Точками представлены рассчитанные величины коэффициента отражения соответствующих металлов (с учетом окисления).

Зеркала изготавливались методом вакуумного испарения металлов на полированные стеклянные пластинки, предварительно покрытые тонким слоем алюминия. Степень шероховатости поверхности зеркал, контролируемая методом полного внешнего отражения жесткого рентгеновского излучения на линии  $\text{Mo } K_{\alpha}$  [10], оказалась одинаковой для всех исследованных зеркал. Изготовление и измерение отражения зеркал проводилось в разных экспериментальных установках, при переносе образцов из одной установки в другую вследствие пребывания их на воздухе на поверхности зеркал образовывался слой окисла редкоземельного металла.

На рис. 2, 3 приведены экспериментально полученные спектральные зависимости коэффициента отражения зеркал из окисленных бария и РЗМ в области 4d-порогов ионизации. Спектры отражения бария и РЗМ имеют

богатую структуру, отсутствующую в спектрах иттербия и лютеция. Характерной особенностью спектров отражения изученных металлов, кроме самых последних РЗЭ, является наличие глубокого и широкого минимума. Эта главная особенность спектров подтверждается теоретическим расчетом. На тех же рисунках точками приведены результаты расчетов коэффициента отражения для РЗЭ (с учетом окисления) при всех энергиях квантов, для которых есть данные о величинах действительной  $f_1$  и мнимой  $f_2$  частей функции атомного рассеяния в [6]. Абсолютные значения коэффициентов отражения — экспериментального и рассчитанного — не совпадают. Это

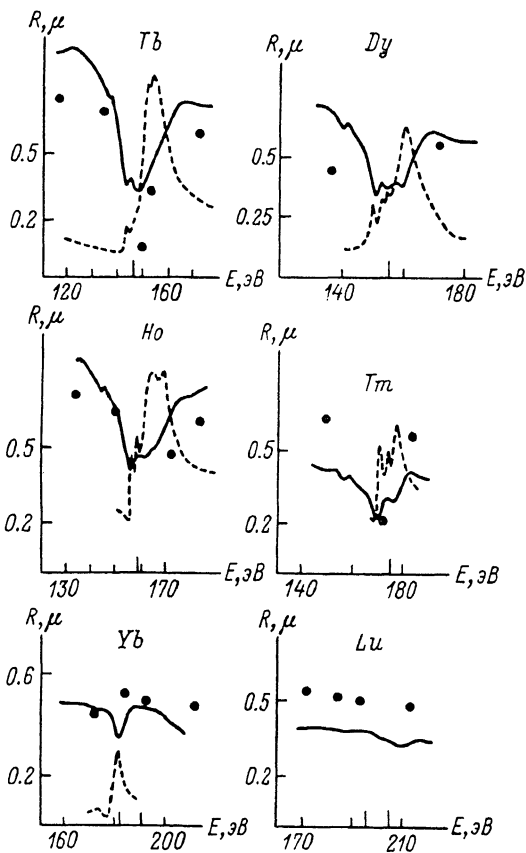


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для металлов: тербия, диспрозия, гольмия, тулия, иттербия и лютеция.

может быть следствием неточности расчетов из-за произвола в аппроксимации коэффициентов поглощения при малых и больших значениях энергии (хвостов кривых  $\mu(E)$ ), которые были использованы при расчетах действительной части функции атомного рассеяния в интеграле Крамерса—Кронига. Нельзя также исключать и влияние шероховатости поверхности зеркал на абсолютную величину коэффициента отражения.

На рис. 2, 3 показаны также спектры поглощения бария [11] и РЗЭ [1, 2] в произвольных единицах. Здесь же вертикальными линиями приведены энергетические положения  $N_4(4d_{3/2})$  и  $N_5(4d_{5/2})$  порогов ионизации соответствующих металлов, полученные методом рентгеноэлектронной спектроскопии и представленные в [12, 13]. Для ряда РЗЭ рентгеноэлектронные спектры имеют мультишлетную структуру, тогда за положение порога взято значение энергии первой линии (наиминшей энергии).

При сравнении экспериментальных спектров отражения бария и РЗМ с их спектрами поглощения в районе  $4d$ -порогов ионизации обращает на себя внимание тот факт, что тонкая структура и форма гигантского резо-

нанса спектра поглощения проявляются в спектрах отражения. Рассмотрим спектры лантана на рис. 2. Видно, что существует определенное соответствие структуры этих спектров. В  $4d$ -спектре поглощения лантана наблюдаются два слабых максимума до порога ионизации, соответствующие переходам  $4d^{10}4f^0(1S_0) \rightarrow 4d^94f^1(3P_1)$  и  $4d^{10}4f^0(1S_0) \rightarrow 4d^94f^1(3D_1)$ , и мощный резонансный пик за порогом, соответствующий переходу  $4d^{10}4f^0(1S_0) \rightarrow 4d^94f^1(1P_1)$ . Сильному резонансному максимуму поглощения соответствует глубокий и широкий минимум в спектре отражения, формы максимума и минимума похожи, хотя ширина минимума в отражении больше, чем ширина абсорбционного пика. Главный минимум сдвинут в сторону меньших энергий примерно на 6 эВ от положения максимума поглощения. Тонкая структура спектра поглощения (слабые максимумы) также проявляется в спектре отражения в виде резких колебаний структуры, причем энергетическое положение этих колебаний соответствует энергетическому положению слабых абсорбционных пиков. Та же самая ситуация наблюдается при сравнении спектров отражения и поглощения бария, но главные максимум поглощения и минимум отражения шире, чем в спектрах лантана.

В ряду РЗЭ с увеличением  $Z$  главные минимумы спектров отражения сдвигаются в сторону больших энергий в соответствии со сдвигом порогов ионизации и соответственно максимумов поглощения.

В следующих за лантаном РЗМ можно заметить также определенную корреляцию формы спектров отражения и поглощения в области  $4d$ -порогов ионизации. С увеличением атомного номера  $Z$  наблюдается усложнение структуры главного минимума в спектрах отражения (у празеодима, неодима, самария, тербия, гольмия, например, он двойной), что следует аналогичному усложнению структуры резонансного пика поглощения соответствующих РЗЭ. С увеличением атомного номера РЗЭ контрастность главного минимума убывает, что коррелирует с уменьшением интенсивности резонансной полосы в спектре поглощения по мере заполнения  $4f$ -оболочки электронами в атомах РЗЭ.

В конце ряда РЗМ структура спектров отражения становится слабо выраженной, что соответствует виду спектров поглощения последних лантаноидов. В спектре отражения иттербия наблюдается один слабый минимум, причем и в спектре поглощения этого металла всего один слабый максимум. У лютеция практически отсутствует структура в районе  $4d$ -порогов ионизации как в спектре отражения, так и в спектре поглощения. Положение главного минимума кривой  $R(E)$  практически у всех РЗМ сдвинуто в сторону меньших энергий от главного абсорбционного максимума.

С увеличением  $Z$  в спектрах поглощения всех РЗМ, кроме последних Yb и Lu, наблюдается богатая тонкая структура, которая по энергии приближается и надвигается на главный резонансный максимум. Детали тонкой структуры поглощения также проявляются в спектрах отражения в виде слабых немонотонностей (колебаний) хода коэффициента отражения, хотя необходимо признать, что не все максимумы тонкой структуры спектра поглощения имеют отклик в спектрах отражения. Это может быть обусловлено худшим разрешением при съемке спектров отражения, а также малой силой осцилляторов, которая приходится на слабые линии поглощения.

Следует отметить плохую контрастность структуры спектров отражения самария и эрбия по сравнению со спектрами отражения других РЗМ. Причиной этого может быть худшее качество поверхности этих зеркал, что подтверждается и тем, что для этих металлов коэффициент отражения по абсолютной величине меньше, чем у соседних РЗЭ.

Анализ, выявляющий соответствие структуры спектров отражения и поглощения, позволяет сделать следующий вывод: так как  $4d$ -спектры поглощения РЗМ имеют атомный характер [3, 4], то и спектры отражения РЗМ в районе  $4d$ -порогов ионизации формируются, по-видимому, атомными характеристиками РЗЭ. Обнаруженная сложная структура в области  $4d$ -порогов ионизации в спектрах отражения РЗМ и бария обусловлена

атомными эффектами, которые связаны со спецификой электронной структуры атомов этих элементов и проявляются при возбуждении  $4d$ -электронов в свободные состояния  $f$ -симметрии.

Наличие сильных провалов в спектральном ходе коэффициента отражения окисленных РЗМ дает возможность использования таких зеркал в области ультрамягкого рентгеновского излучения в качестве селективных фильтров определенных участков длин волн. Полученные экспериментальные данные о коэффициенте отражения зеркал из редкоземельных металлов могут найти практическое применение в рентгеновском приборостроении.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Зимкина Т. М., Фомичев В. А., Грибовский С. А., Жукова И. И. ФТТ, 1967, т. 9, № 5, с. 1447—1450, 1490—1492.
- [2] Зимкина Т. М., Фомичев В. А., Грибовский С. А., Жукова И. И. Изв. АН СССР, сер. физ., 1967, т. 31, № 6, с. 874—882.
- [3] Radtke E. R. J. Phys. B (Atom. Mol. Phys.), 1979, vol. 12, N 3, p. L71—76, L77—81.
- [4] Dehmer J.—L., Starace A. F. Phys. Rev. B, 1972, vol. 5, N 5, p. 1792—1796.
- [5] Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: ИЛ, 1950. 572 с.
- [6] Henke B. L., Lee P., Tanaka T. J., Shimabukuro R. L., Fujikawa B. K. Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1982, vol. 27, N 1, p. 1—144.
- [7] Andre J. M., Barchewitz R., Maquet A., Marmoret R. Phys. Rev. B., 1984, vol. 30, N 12, p. 6576—6585.
- [8] Лукирский А. П. Изв. АН СССР, сер. физ., 1961, т. 25, № 8, с. 913—918.
- [9] Савинов Е. П., Лукирский А. П. Опт. и спектр., 1967, т. 23, № 2, с. 303—307.
- [10] Смирнов Л. А., Сотникова Т. Д. Опт. и спектр., 1979, т. 46, № 3, с. 593—598.
- [11] Rabe P., Radler K. In Proc. of the IV Int. Conference on VUV Radiation Physics, Ed. E. Koch, R. Haensel, C. Kunz, Hamburg, 1974, p. 247—249.
- [12] Kowalczyk S. P. Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy of Solids and Surfaces, Ph. D. Thesis, 1976.
- [13] Padalia B. D., Lang W. C., Norris P. R., Watson L. M., Fabian D. J. Proc. Roy. Soc., London, 1977, vol. A354, p. 269—290.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
27 июля 1987 г.