

На правах рукописи

Герасимов Владислав Владимирович

**РОЛЬ ВОЗБУЖДЕННОЙ АТОМНОЙ $4f^{N-1}5d6s^2$ -
КОНФИГУРАЦИИ В ФИЗИКЕ ИСПАРЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2007

Работа выполнена в ГОУ ВПО “Томский государственный университет”
и в Институте оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор кафедры теоретической
физики Томского государственного
университета
Караваев Геннадий Федорович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор кафедры физики металлов
Томского государственного
университета
Демиденко Валерий Семенович

кандидат физико-математических наук,
научный сотрудник Института физики
прочности и материаловедения СО РАН
Коротеев Юрий Михайлович

Ведущая организация: Томский политехнический университет

Защита состоится « 1 » марта 2007 г. в 16³⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.267.07 при ГОУ ВПО “Томский
государственный университет” по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского
государственного университета

Автореферат разослан « _____ » января 2007 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Ивонин И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из приоритетных направлений в физике конденсированного состояния является исследование поверхности твердых тел, в том числе поверхности металлов. Поверхность металла играет определяющую роль в химических реакциях с его участием (окислении, катализа, коррозии и др.), в явлениях трения, износа, сорбции, электронно- и фотостимулированной десорбции атомов и молекул, процесса термического испарения и т.д.

Ряд явлений, происходящих на поверхности металлов, связан с присутствием на ней точечных структурных дефектов. К одному из таких явлений относится, например, процесс фотоиспарения щелочных металлов – натрия и цезия. Фотоиспарение этих металлов под действием лазерного излучения происходит за счет возбуждения точечных структурных дефектов, находящихся на поверхности [1-3]. Такой структурный дефект на поверхности образуется за счет смещения иона из узла решетки, что приводит к нарушению трансляционной симметрии. Это, в свою очередь, ведет к частичной локализации электрона вблизи данного иона и появлению свойств свободного атома у него. Дефекты такого типа, определяющие фотоиспарение натрия и цезия, образуются в результате тепловых колебаний решетки и представляют собой собственные нейтральные атомы на поверхности металла, полностью переходящие в состояние свободного атома при удалении от поверхности.

Однако недостаточно изученной остается роль дефектов такого типа в процессе термического испарения металлов. В этом смысле особый интерес представляют химически идентичные редкоземельные металлы (РЗМ) с достраиваемой $4f$ – оболочкой (Ce – Yb). В рамках существующих моделей [4] остается необъясненным, например, факт значительного разброса в энергии отрыва атомов от поверхности даже для рядом стоящих РЗМ (гадолиний и европий).

В связи с этим актуальным становится проведение экспериментальных и теоретических исследований с целью определения электронного строения таких структурных дефектов и их влияния на процесс термического испарения РЗМ и термодинамику кристалла в целом. Такие исследования представляются важными как с точки зрения физики поверхности и испарения, так и с точки зрения различных приложений, например, физики лазеров на парах металлов.

Цель и задачи работы: изучение особенностей электронного строения точечных структурных дефектов, образующихся за счет смещения ионов из узлов кристаллической решетки в результате тепловых колебаний решетки и локализации вблизи них электронов, на поверхности РЗМ с достраиваемой $4f$ – оболочкой, определение атомной конфигурации этих дефектов. Экспериментальное исследование спектра спонтанного излучения испаряющихся атомов с поверхности РЗМ. Теоретическое исследование термодинамических функций кристалла со структурными дефектами указанного типа (собственными междоузельными атомами с локализованными вблизи них электронами). Анализ степени влияния таких дефектов на процесс термического испарения и термодинамические характеристики кристалла РЗМ.

Научная новизна.

- Предложен новый макроскопический параметр (температура одинакового давления насыщенных паров) для нахождения корреляционной связи между макро- и спектроскопическими параметрами РЗМ. Найдена корреляционная связь между энергией наиболее низколежащих уровней конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ и температурой одинакового давления насыщенных паров РЗМ с достраиваемой $4f$ -оболочкой (Ce - Yb).
- Предложена качественная модель структурных дефектов, определяющих процесс термического испарения с поверхности РЗМ.
- Экспериментально установлено, что в процессе термического испарения атомы Sm отрываются от поверхности в наиболее низколежащем возбужденном состоянии конфигурации $4f^55d6s^2$ и излучают с переходом в основное состояние $4f^66s^2$.
- Предложен новый способ непосредственного преобразования тепловой энергии (энергии колебаний решетки) в когерентное излучение: двухуровневый лазер на парах РЗМ с тепловым созданием инверсии населенности.
- Рассчитаны термодинамические функции (внутренняя энергия, теплоемкость, свободная энергия, энтропия) кристалла с собственными междоузельными атомами с локализованными вблизи них электронами в области низких и высоких температур.

Достоверность результатов достигается корректностью постановки решаемых задач, выбором физически обоснованных приближений, применением хорошо отработанных математических приемов и апробированных методик измерений, соблюдением принципа соответствия, взаимным согласием и внутренней непротиворечивостью полученных результатов и выводов, а также согласием с результатами других авторов.

Научная и практическая ценность работы. Предложенная в работе модель структурных дефектов, определяющих термическое испарение с поверхности РЗМ, вносит вклад в понимание процессов, происходящих на поверхности металлов. Рассчитанные термодинамические функции кристалла с дефектами могут быть использованы для изучения влияния на термодинамику кристалла таких точечных дефектов как вакансий и собственных междоузельных атомов. Результаты эксперимента позволяют предложить новый тип непрерывного лазера – двухуровневого лазера на парах РЗМ с тепловым созданием инверсии населенности, а также антистоксовских перестраиваемых лазеров от ВУФ до ИК-области спектра. Наличие возбужденных атомов в приповерхностном слое испарившихся атомов может быть использовано для уменьшения числа ступеней фотоионизации в процессе лазерного разделения изотопов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Существует корреляционная связь между инвертированной нормированной зависимостью энергии наиболее низколежащих уровней атомной конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ и нормированной зависимостью температуры одинакового давления насыщенных паров от номера РЗМ с достраиваемой $4f$ - оболочкой (Ce - Yb).
2. Точечные структурные дефекты, образующиеся за счет смещения ионов из узлов кристаллической решетки и локализации вблизи них электронов, находятся на поверхности РЗМ в возбужденном состоянии атомной конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ и определяют процесс термического испарения. Дефекты такого типа в объеме металла не оказывают существенного влияния на термодинамические функции кристалла.
3. В приповерхностном слое испарившихся атомов РЗМ в вакууме существует инвертированная по отношению к основному состоянию атома активная среда, что позволяет предложить новый способ непосредственного преобразования тепловой энергии в когерентное излучение. Толщина этого слоя определяется тепловой скоростью и временем жизни наиболее низколежащего возбужденного уровня конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ атомов РЗМ.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены и обсуждены на следующих конференциях: II Всероссийская конференция молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии», 3–6 ноября 2003 г., Томск, Россия; 8th Korea-Russia International Symposium «on Science and Technology (KORUS 2004)», June 26 – July 3, 2004, Tomsk, Russia; VII International Conference “Atomic and Molecular Pulsed Lasers (AMPL–2005)”, September 12-16, 2005, Tomsk, Russia; Региональная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике, 15 – 17 ноября 2006 г., Владивосток, Россия,

Публикации: Основные материалы диссертации опубликованы в 6-ти печатных работах, указанных в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы из 104 наименований. Работа содержит 99 страниц, включая 15 рисунков и 3 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель исследований, освещена ее научная новизна, представлены положения, выносимые на защиту, кратко изложено содержание работы по главам.

В **главе I «Точечные структурные дефекты в металлах»** рассмотрены точечные структурные дефекты, определяющие процесс фотоиспарения с поверхности натрия, – воздействие излучения оптического диапазона на пленку

натрия приводит к эмиссии, не связанной с термическим испарением, таких структурных дефектов (собственных нейтральных атомов). Описана качественная модель поверхностного слоя натрия с дефектами и механизм фотоотрыва собственных атомов от поверхности.

С целью описания возможных механизмов локализации электронов вблизи собственных междоузельных атомов в объеме металла, анализируются рекомбинационные процессы в сильноионизованных конденсированных системах на примере атомарных кластеров после облучения их сверхсильными фемтосекундными лазерными импульсами. Рассматриваются столкновительная и диэлектронная рекомбинации, а также прямая фоторекомбинация в кластере твердотельной плотности. Описывается радиационная рекомбинация электронов и дырок в d - зонах в меди, золоте и их сплавах. Поставлены задачи исследования.

Глава II «Точечные структурные дефекты на поверхности редкоземельных металлов» посвящена исследованию термодинамических свойств поверхности РЗМ с точечными структурными дефектами на ней.

В параграфе 2.1 предложена качественная модель структурных дефектов, определяющих процесс термического испарения с поверхности РЗМ. Для определения электронной конфигурации таких дефектов искалась корреляционная связь между температурой одинакового давления насыщенных паров РЗМ (энергией отрыва атома от поверхности) и энергией возбуждения уровней различных электронных конфигураций. Были проанализированы уровни энергии, принадлежащие различным электронным конфигурациям, как для нейтральных атомов, так и для ионов РЗМ. Проведенный анализ показал, что единственной конфигурацией, соответствующей характерной зависимости температуры одинакового давления насыщенных паров от номера РЗМ, является атомная конфигурация $4f^{N-1}5d6s^2$. На рис. 1 приведен пример зависимости температуры одинакового давления насыщенных паров ($P_{sat} = 1.0$ Торр) от номера РЗМ. На рис. 2 приведены значения энергии (в см^{-1}) наиболее низколежащих уровней атомной конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ РЗМ относительно принятых за нуль значений энергии уровней конфигурации $4f^N 6s^2$. На рис. 3 показана инвертированная нормированная зависимость энергии уровней конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ РЗМ $E^{norm} = 1 - (E - E_{min}) / (E_{max} - E_{min})$ вместе с нормированной зависимостью температуры одинакового давления насыщенных паров от номера элемента для 4-х разных давлений $T_p^{norm} = (T_p - T_{p\ min}) / (T_{p\ max} - T_{p\ min})$. При нормировке зависимости энергии (рис. 3) использовались величины E , E_{max} , E_{min} – энергия уровня атомной конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ каждого элемента, самого высокорасположенного и самого низкорасположенного уровня энергии среди элементов подгруппы РЗМ, соответственно. Величины T_p , $T_{p\ max}$, $T_{p\ min}$ – температура одинакового давления насыщенных паров каждого элемента, максимальная и минимальная

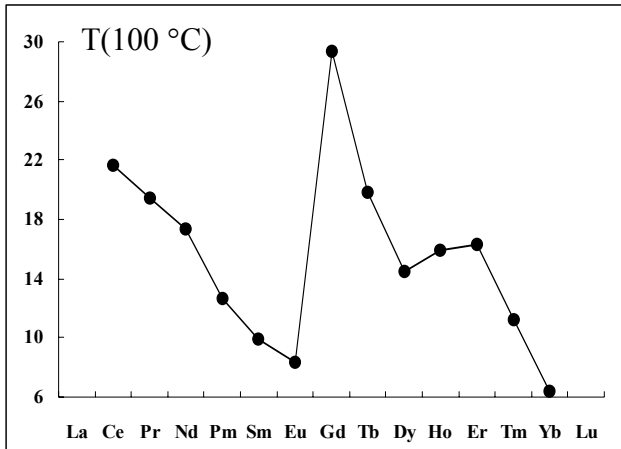


Рис. 1. Зависимость температуры одинакового давления насыщенных паров от номера элемента подгруппы РЗМ, $P_{sat} = 1.0$ Торр

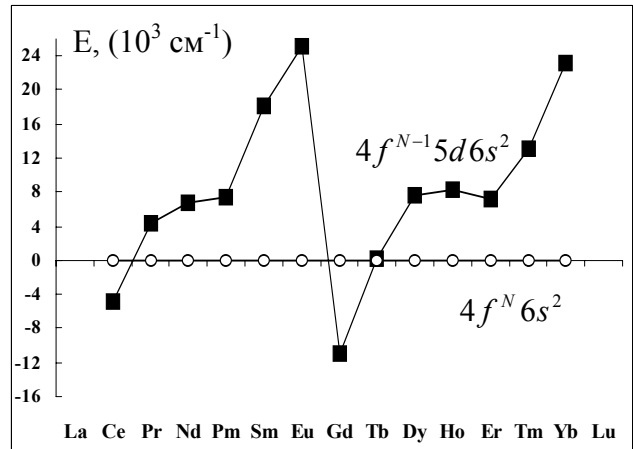


Рис. 2. Значения энергии наиболее низколежащих уровней конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ относительно принятых за нуль значений энергии конфигурации $4f^N 6s^2$

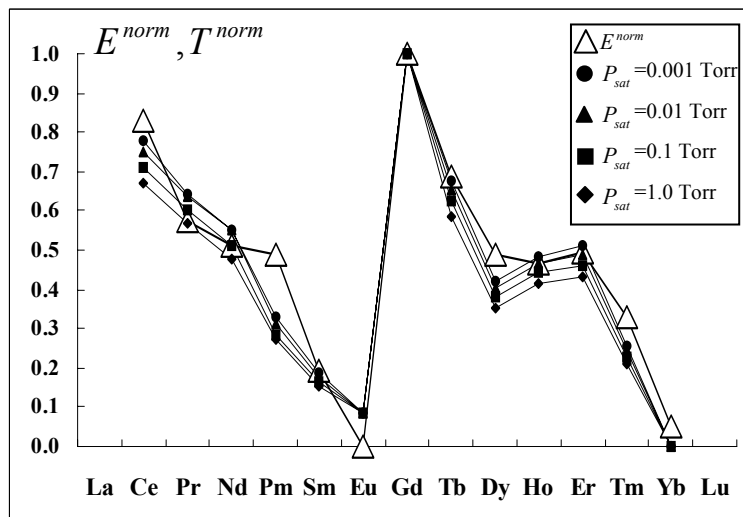


Рис. 3. Инвертированная нормированная зависимость энергии (рис.2) вместе с нормированными зависимостями температур одинакового давления насыщенных паров от номера элемента для 4-х разных давлений

температуры среди всех элементов подгруппы РЗМ соответственно – использовались для нормировки зависимости температуры. Из найденной корреляции были сделаны следующие выводы:

- Для любого элемента подгруппы РЗМ температура T_p определяется энергией наиболее низколежащего уровня конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ атома этого элемента $E_{\min}^k : T_p = f[E_{\min}^k(4f^{N-1}5d6s^2)]$. Причем, чем выше энергия указанных уровней, тем ниже T_p и тем меньше энергии требуется для отрыва атома от поверхности. У Ce и Gd, для которых данное состояние является основным, T_p наибольшая.
- Точечные структурные дефекты (собственные нейтральные атомы) РЗМ находятся на поверхности металла в наиболее низколежащем состоянии атомной конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ и определяют процесс термического испарения аналогично структурным дефектам, определяющим процесс фотоиспарения с поверхности натрия [2,3].
- Механизм образования структурных дефектов на поверхности натрия и структурных дефектов в состоянии $4f^{N-1}5d6s^2$ на поверхности РЗМ является идентичным и носит тепловой характер. В случае натрия структурные дефекты возбуждаются внешним источником излучения (лазером), в случае РЗМ структурные дефекты на поверхности образуются уже в возбужденном состоянии атомной конфигурации.
- Процесс испарения с поверхности РЗМ происходит в два этапа:
 - образование структурных дефектов в состоянии $4f^{N-1}5d6s^2$ на поверхности, что приводит к ослаблению сил связи этих атомов с поверхностью;
 - тепловой отрыв указанных атомов.
- Низкая температура испарения Eu связана не с меньшей валентностью, а с самой высокой энергией наиболее низколежащего уровня конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ среди РЗМ.

На основе анализа других термодинамических параметров, зависящих от силы связи между атомами в кристалле (температуры плавления и кипения, энтальпии плавления и испарения и др.), был сделан вывод, что кроме давления насыщенных паров другие параметры указанной атомной конфигурацией не определяются.

Сделанные выводы находятся в согласии с уравнением для полной энергии связи $E_{св}^{полн}$ в кристалле:

$$E_{св}^{полн} = T^{e^-} + U^{e^-n} + U^{e^-e^-} + U^{обмен} + E_{корр} - \sum E_{атом}, \quad (1)$$

где T^{e^-} – кинетическая энергия электронов, U^{e^-n} – потенциальная энергия взаимодействия электронов с ядрами, $U^{e^-e^-}$ – потенциальная энергия

взаимодействия электронов друг с другом, $U^{обмен}$ – потенциальная энергия обменного взаимодействия между электронами, $E_{корр}$ – вклад в энергию, связанный с уничтожением больших флуктуаций электронной плотности, $\sum E_{атом}$ – энергия атомов в основном состоянии. Чем больше по величине энергетическая щель $5d \rightarrow 4f$, (т.е. чем больше возбужденный дефект отличается от атома в основном состоянии) тем меньше величина полной энергии связи (1), и тем легче дефекту оторваться от поверхности.

Также процесс испарения с поверхности РЗМ объясняется в рамках модели, описанной в работе [4]. В этой модели поверхность испаряющегося кристалла состоит из ступеней, ступеней с изломами и террас между ними. В зависимости от занимаемого места на поверхности энергия связи атома с кристаллом различна: наибольшей энергией связи обладает атом, находящийся в структуре поверхностного монослоя, а наименьшей – одиночный атом, находящийся на террасе. Вероятность прямого испарения атома, находящегося на изломе ступени очень мала, поэтому испарение происходит следующим образом: атом, находящийся на изломе, перемещается на террасу или в положение у ступени, а затем на террасу, и десорбируется с плоской поверхности. В случае РЗМ сила связи атома с изломом (или со ступенью) и, следовательно, скорость перехода атома с излома на террасу определяется энергией наиболее низколежащего уровня конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ этого атома. То есть, чем больше энергия уровня данной атомной конфигурации (и меньше сила связи атома с изломом), тем легче атом переходит на террасу и десорбируется с поверхности.

В параграфе 2.2 на примере европия анализируется возможность создания двухуровневого лазера на парах РЗМ с тепловым созданием инверсии населенности на переходах в основное состояние $4f^N 6s^2$. В качестве преобразователя тепловой энергии в лазерное излучение предлагается использовать приповерхностный слой испарившихся атомов РЗМ. В этом слое d , определяемом тепловой скоростью \bar{v} и временем жизни τ возбужденного наиболее низколежащего уровня конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ атомов РЗМ, образуется инверсная населенность. Толщина приповерхностного слоя для Eu $d = 0.05$ см. На рис. 4 схематично изображен такой лазер на парах РЗМ. Зеркала резонатора M1 и M2 расположены соосно с активным слоем. Образец РЗМ, например, в виде бруска с гладкой верхней поверхностью, находится в непосредственном контакте с

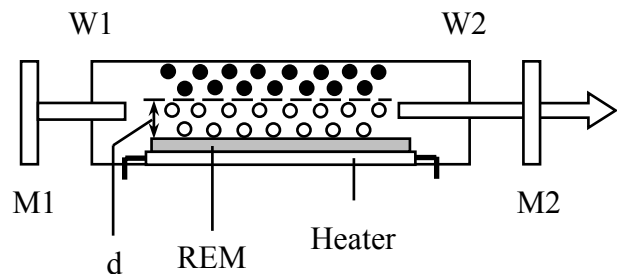


Рис. 4 Схема лазера на парах РЗМ с тепловым созданием инверсии населенности.

○ – атомы в наиболее низколежащем возбужденном состоянии конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$

● – атомы в основном $4f^N 6s^2$ - состоянии

нагревателем. Для защиты выходных окон W1 и W2 от конденсации паров используется их подогрев или буферный инертный газ. Генерация в рассматриваемом лазере может быть осуществлена непосредственно на переходе $4f^{N-1}5d6s^2 \rightarrow 4f^N6s^2$.

Приведены оценки энергетических характеристик лазера. Эффективность преобразования тепловой энергии в монохроматическое излучение превысила 50%. Мощность лазерного излучения P , получаемая с площади поверхности 1 см^2 образца Eu и оцененная по формуле

$$P = \frac{1}{2} \varepsilon \frac{W_{Eu}}{m_a}, \quad (2)$$

составила величину ~ 23 Вт. Здесь $\varepsilon = h\nu$ – энергия фотона, m_a – масса атома Eu, W_{Eu} – скорость испарения Eu (измеряемая в гр/(см²·с)), соответствующая температуре 1090 К. Плотность мощности лазерного излучения I_{Eu} , соответствующая площади поверхности образца S_{surf} и толщины лазерного пучка d_{beam} оценивалась по формуле

$$I_{Eu} = \frac{\alpha S \varepsilon}{2m_a} W_{Eu}, \quad (3)$$

где $S = S_{\text{surf}}/(1\text{ см}^2)$ и $\alpha = (1\text{ см})/d_{\text{beam}}$ для ширины образца 1 см. Максимально возможная плотность мощности непрерывного лазерного излучения, соответствующая $d_{\text{beam}} = \lambda_{\text{gen}}$ (λ_{gen} – длина волны излучения) и $S_{\text{surf}} = 1\text{ см}^2$, составляет 6.43×10^5 Вт/см². Однако столь высокая плотность мощности и некоторые нелинейные эффекты могут помешать такому пучку сформироваться. Для более реальной толщины пучка, например, $d_{\text{beam}} = 0.01$ см плотность мощности $I_{Eu} = 2.3 \times 10^3$ Вт/см².

В параграфе 2.3 для проверки предложенной модели структурных дефектов на поверхности РЗМ и процесса термического испарения, а также для подтверждения возможности создания двухуровневых лазеров с тепловой накачкой был экспериментально исследован спектр спонтанного излучения испарившихся атомов РЗМ. В качестве исследуемого объекта был выбран Sm. Такой выбор связан с тем, что переходы из возбужденного наиболее низколежащего состояния $4f^55d6s^2$ в основное состояние $4f^66s^2$ в этом элементе лежат в видимой области спектра. Кроме Sm из всех РЗМ вышеуказанные переходы разрешены только в Tm, Dy, Ho, Er, Tb. Наиболее низколежащий уровень конфигурации $4f^55d6s^2$ Sm имеет энергию $E = 18075.67\text{ см}^{-1}$ (2.241 эВ), а основное состояние расщеплено на 6 подуровней. В основное состояние в данной системе уровней оптические переходы разрешены для 2 подуровней с энергиями $E_1 = 292.58\text{ см}^{-1}$ (0.036 эВ) и $E_2 = 811.92\text{ см}^{-1}$ (0.101 эВ) и с длинами волн $\lambda_1 = 562.179\text{ нм}$, $\lambda_2 = 579.091\text{ нм}$ соответственно. Из имевшегося в наличии поликристаллического Sm с чистотой 99.83 %, был выпилен брусок с активной поверхностью $4 \times 7\text{ мм}^2$, который помещался на

подложку из оксидной алюминиевой керамики (Al_2O_3) в кварцевой кювете (рис. 4) без зеркал M1 и M2 резонатора. Для предотвращения конденсации паров на выходных окнах W1 и W2 в предварительно откачанную кювету напускался буферный газ He при давлении 0.5 Торр. Излучение фиксировалось с помощью монохроматора МДР-23 с решеткой 600 штрихов/мм, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-62 с областью чувствительности $\lambda = 0.4 \div 1.2$ мкм и осциллографа 1С-55 с высокоомным входом.

После нагрева образца до 600 °С была зафиксирована единичная спонтанная линия с $\lambda_1 = 562.179$ нм. Излучение с данной длиной волны обнаруживалось и визуально (желто-зеленое свечение вдоль поверхности образца). Вторая линия с $\lambda_2 = 579.091$ нм зафиксирована не была, поскольку вероятность перехода для этой длины волны в 8 раз меньше, чем для перехода с $\lambda_1 = 562.179$ нм. Не исключается возможность существования каналов безызлучательного сброса энергии возбуждения испаряющихся атомов, например, передача энергии кристаллу или переход в кинетическую энергию испаряющихся атомов.

В главе III «Точечные структурные дефекты в объеме редкоземельных металлов» методом Дебая исследуются термодинамические функции (внутренняя энергия, теплоемкость, свободная энергия, энтропия) кристалла с точечными дефектами в области низких и высоких температур. Поверхность кристалла существует неотрывно от его объема. Свойства и состояние поверхности во многом зависят от состояния и структуры объема кристалла – различные процессы и изменения, происходящие в объеме, могут существенно влиять на поверхность. Следовательно, необходимо учитывать возможные изменения в объеме, связанные с присутствием в нем точечных структурных дефектов для более точного определения степени влияния таких дефектов на свойства поверхности и процесс испарения РЗМ.

При выходе иона из узла решетки и последующей вблизи него локализацией электрона образуется ион с меньшей кратностью ионизации в состоянии $4f^{N-1}5d$. У такого дефекта появляется энергия $\Delta\varepsilon$, равная энергии перехода $5d \rightarrow 4f$ (т.е. относительно основного состояния иона). Предполагается, что в кристалле присутствует некоторое число $n^*(T)$ таких структурных точечных дефектов с энергией $\Delta\varepsilon$, где T – температура. Т.к. процесс образования дефектов имеет тепловую природу, то часть энергии кристалла расходуется на образование дефектов, связи между атомами кристалла ослабевают, и коэффициент квазиупругого взаимодействия атомов решетки κ уменьшается на величину $\delta\kappa(T)$:

$$\kappa^* = \kappa - \delta\kappa(T) = \kappa \left(1 - \frac{\delta\kappa(T)}{\kappa} \right) = \kappa(1 - \beta(T)) \quad (4)$$

В этом случае каждый линейный осциллятор (акустический фонон) приобретает энергию $(n^*(T)/3N) \cdot \Delta\varepsilon$ (из соображений симметрии энергия

$n^*(T) \cdot \Delta\varepsilon$ равномерно распределялась между всеми осцилляторами, N – полное число атомов в кристалле) и совершает колебания с частотой $\omega_k^* = \omega_k \sqrt{1 - \beta(T)}$. Тогда характеристическая температура кристалла с дефектами Θ_c^* , определяемая в методе Дебая предельной частотой колебаний акустических фононов ν_{\max}^* , имеет вид:

$$\Theta_c^*(T) = \frac{h\nu_{\max}^*}{k} = \frac{h\nu_{\max}}{k} (1 - \beta(T))^{1/2} = \Theta_c (1 - \beta(T))^{1/2}, \quad (5)$$

где Θ_c – характеристическая температура идеального кристалла. Тогда в пределе низких температур $T \ll \Theta_c^*$ функция состояний $\ln Z$ кристалла с дефектами получается в виде:

$$\ln Z = -\frac{n^* \Delta\varepsilon}{kT} - \frac{9N\Theta_c^*}{8T} + \frac{\pi^4 N}{5} \left(\frac{T}{\Theta_c^*} \right)^3, \quad (6)$$

а при высоких температурах $T \gg \Theta_c^*$:

$$\ln Z = -\frac{n^* \Delta\varepsilon}{kT} + N - \frac{9N\Theta_c^*}{8T} - 3N \ln \frac{\Theta_c^*}{T}. \quad (7)$$

Рассматриваемые дефекты в кристалле представляют собой частный случай собственных междоузельных атомов и подчиняются распределению Больцмана:

$$n^*(T) = N \exp(E_r/kT), \quad (8)$$

где N – число атомов в кристалле, k – постоянная Больцмана, E_r – энергия активации процесса образования таких дефектов. С помощью формул (6), (7) и (8) были рассчитаны термодинамические функции кристалла с $n^*(T)$ структурными дефектами в пределе высоких и низких температур.

Область высоких температур ($T \gg \Theta_c^*$):

Внутренняя энергия

$$U = N\Delta\varepsilon \left[1 - \frac{E_r}{kT} \right] e^{-\frac{E_r}{kT}} + \left(1 + \frac{E_r}{2kT} e^{-\frac{E_r}{kT}} \right) \times \\ \times \left(\frac{9Nk}{8} \Theta_c^* \left(1 - \frac{1}{2} e^{-\frac{E_r}{kT}} \right) + 3NkT \right) \quad (9)$$

Энтропия

$$S = -N\Delta\varepsilon \frac{E_r}{kT^2} e^{\frac{E_r}{kT}} + 4Nk + 3Nk \left(\ln \frac{T}{\Theta_c} - \ln \left(1 - \frac{1}{2} e^{\frac{E_r}{kT}} \right) \right) + \frac{E_r}{2kT} e^{\frac{E_r}{kT}} \left(\frac{9Nk}{8} \frac{\Theta_c}{T} \left(1 - \frac{1}{2} e^{\frac{E_r}{kT}} \right) + 3Nk \right). \quad (10)$$

Свободная энергия

$$F = N\Delta\varepsilon e^{\frac{E_r}{kT}} - NkT + \frac{9Nk}{8} \Theta_c \left(1 - \frac{1}{2} e^{\frac{E_r}{kT}} \right) - 3NkT \left(\ln \frac{T}{\Theta_c} - \ln \left(1 - \frac{1}{2} e^{\frac{E_r}{kT}} \right) \right). \quad (11)$$

Теплоемкость

$$C_v = N\Delta\varepsilon \frac{E_r}{kT^2} \left[2 - \frac{E_r}{kT} \right] e^{\frac{E_r}{kT}} + \frac{9Nk}{16} \frac{\Theta_c}{T} \left(1 - \frac{1}{2} e^{\frac{E_r}{kT}} \right) \times \left(\frac{E_r}{2kT} e^{\frac{E_r}{kT}} + \frac{E_r}{kT} \left[\frac{E_r}{kT} - 2 \right] e^{\frac{E_r}{kT}} \right) + 3Nk \left(1 + \frac{E_r}{kT} e^{\frac{E_r}{kT}} + \frac{1}{2} \left(\frac{E_r}{kT} \right)^2 e^{\frac{2E_r}{kT}} + \frac{E_r}{2kT} \left[\frac{E_r}{kT} - 2 \right] e^{\frac{E_r}{kT}} \right). \quad (12)$$

Аналогично получены функции кристалла и в пределе низких температур.

Термодинамические функции кристалла с точечными дефектами получены в наиболее общем виде – они описывают кристалл РЗМ с точечными дефектами, образованными за счет смещения иона из узла решетки и локализации электронов вблизи него с образованием энергетической щели $\Delta\varepsilon$. При занулении энергетической щели $\Delta\varepsilon$, характерной для РЗМ, термодинамические функции описывают кристалл с вакансиями и собственными междоузельными атомами. При занулении коэффициента $\beta(T)$, учитывающего наличие дефектов в кристалле, термодинамические функции описывают идеальный бездефектный кристалл.

Для определения степени влияния на термодинамику кристалла структурных дефектов были оценены концентрации дефектов на поверхности и объеме РЗМ. Концентрация дефектов n_{ex} (нейтральных атомов) на поверхности кристалла (см. таб.1) оценивалась по формуле:

$$n_{ex} = \left(P_{sat} \frac{N_A}{4RT_{ev}} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (13)$$

Таблица 1. Значения концентрации структурных дефектов n_{ex} и их доля по отношению к поверхностной плотности атомов кристалла N_{ion} при различных давлениях P_{sat}

РЗМ	$n_{ex}, 10^8$ (см^{-2})	$n_{ex}/N_{ion},$ 10^{-7}	$n_{ex}, 10^8$ (см^{-2})	$n_{ex}/N_{ion},$ 10^{-7}	$n_{ex}, 10^9$ (см^{-2})	$n_{ex}/N_{ion},$ 10^{-6}	$n_{ex}, 10^{10}$ (см^{-2})	$n_{ex}/N_{ion},$ 10^{-5}
	$P_{sat} = 0.001 \text{ Torr}$		$P_{sat} = 0.01 \text{ Torr}$		$P_{sat} = 0.1 \text{ Torr}$		$P_{sat} = 1 \text{ Torr}$	
Ce	1.22	1.13	5.33	4.93	2.30	2.13	0.99	0.90
Pr	1.32	1.40	5.67	6.02	2.46	2.61	1.05	1.11
Nd	1.39	1.46	6.06	6.37	2.60	2.74	1.12	1.18
Pm	1.64	1.71	7.20	7.52	3.15	3.26	1.34	1.40
Sm	1.85	1.91	8.18	8.45	3.58	3.70	1.53	1.58
Eu	2.09	2.76	9.07	11.99	3.90	5.16	1.68	2.22
Gd	1.09	1.12	4.67	4.81	1.99	2.05	0.82	0.84
Tb	1.29	1.30	5.59	5.64	2.43	2.45	1.04	1.05
Dy	1.51	1.51	6.66	6.66	2.90	2.90	1.25	1.24
Ho	1.46	1.44	6.35	6.29	2.76	2.73	1.19	1.17
Er	1.43	1.40	6.24	6.12	2.72	2.67	1.17	1.14
Tm	2.05	1.98	7.64	7.38	3.33	3.22	1.43	1.38
Yb	2.32	2.76	10.16	12.11	4.40	5.24	1.90	2.26

где N_A - постоянная Авогадро, R – универсальная газовая постоянная, P_{sat} - давление насыщенных паров при температуре испарения T_{ev} . Из данных таблицы видно, что даже при $P_{sat} = 1 \text{ Torr}$ относительное число структурных дефектов на поверхности составляет тысячные доли процента и слабо влияет на термодинамику поверхности кристалла.

Концентрация дефектов n_{ex}^{vol} (собственных междоузельных атомов с локализованными вблизи них электронами) и энергия E_r в объеме кристалла были оценены, исходя из поверхностной концентрации дефектов, на примере тулия. Концентрация n_{ex}^{vol} составила величину порядка $2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при температуре плавления Tm, энергия $E_r = 1.8041 \text{ эВ}$. Соотношение концентрации n_{ex}^{vol} к плотности ионов кристалла ($\sim 3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$) составляет величину порядка 10^{-5} . Полученные оценки для Tm и других РЗМ в широком диапазоне температур позволили сделать следующий вывод: влиянием точечных структурных дефектов на термодинамику, как поверхности, так и

объема кристалла можно полностью пренебречь в области температур от 0 К до температуры кипения любого РЗМ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлена корреляционная связь между энергией наиболее низколежащих уровней атомной конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ и температурой одинакового давления насыщенных паров редкоземельных металлов с достраиваемой $4f$ - оболочкой (Ce - Yb).

2. Сформулирована качественная модель поверхностного слоя РЗМ и процесса термического испарения: точечные структурные дефекты (собственные нейтральные атомы) с возбужденной атомной конфигурацией $4f^{N-1}5d6s^2$ находятся на поверхности РЗМ и определяют процесс термического испарения.

3. Экспериментально установлено, что в процессе термического испарения атомы Sm отрываются от поверхности в наиболее низколежащем возбужденном состоянии конфигурации $4f^55d6s^2$ и излучают с переходом в основное состояние $4f^66s^2$.

4. Показано, что в приповерхностном слое испарившихся атомов РЗМ в вакууме существует инвертированная по отношению к основному состоянию атома активная среда, что позволяет предложить новый способ непосредственного преобразования тепловой энергии в когерентное излучение. Толщина этого слоя определяется тепловой скоростью и временем жизни наиболее низколежащего возбужденного уровня конфигурации $4f^{N-1}5d6s^2$ атомов РЗМ.

5. Проанализирована возможность создания двухуровневого лазера на примере Eu с тепловым созданием инверсии населенности. В данной системе роль нижнего лазерного уровня играет основное состояние атома РЗМ. Толщина пучка лазера с тепловой накачкой на примере Eu может быть в пределах от длины волны λ_{gen} лазерного излучения до толщины слоя спонтанного излучения d . Показано, что максимально возможная плотность непрерывного лазерного излучения с площади испарения 1 см^2 образца Eu может достигать величины порядка 10^5 Вт/см^2 в ультрафиолетовой части спектра. В отличие от газодинамических лазеров, являющихся тепловыми машинами, в данном лазере холодильник непосредственного участия в процессе теплового создания инверсии населенности не принимает (холодильник лишь предотвращает возврат испарившихся атомов на поверхность).

6. Рассчитаны термодинамические функции кристалла в области низких и высоких температур в предположении, что внутри него находится $n^*(T)$ структурных точечных дефектов. Проведена оценка концентрации таких дефектов на поверхности металла при температурах, соответствующих 4-м различным давлениям насыщенных паров РЗМ. Оценена максимальная концентрация таких дефектов в объеме кристалла при температурах, близких к

температурам плавления РЗМ. В этих условиях величина отношения концентрации нейтральных атомов к плотности ионов на поверхности и внутри кристалла имеют один и тот же порядок – 10^{-5} . Присутствие собственных нейтральных атомов на поверхности и собственных междоузельных атомов с локализованными вблизи них электронами в объеме РЗМ не оказывает заметного влияния на термодинамику, как поверхности, так и объема РЗМ.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Герасимов В.А., Герасимов В.В. К вопросу об электронном строении поверхности редкоземельных металлов // Письма в ЖЭТФ.- 2003.- Т. 78.- Вып. 5.- С. 789-791.
2. Герасимов В.А., Герасимов В.В. Анализ спектроскопических данных элементов как метод изучения электронного строения поверхности металлов // II Всероссийская конференция молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии»: Материалы конференции.- Томск: ИФПМ СО РАН, 2003.- С. 141-145.
3. Gerasimov V.A., Gerasimov V.V. Correlation of the spectral and thermodynamic parameters for rare earth metals // 8th Korea-Russia International Symposium «on Science and Technology KORUS 2004», Tomsk: TPU, Russia, Proc. KORUS-2004.- Vol. 2.- P. 215-217.
4. Герасимов В.А., Герасимов В.В. Термодинамические функции кристалла с нейтральными возбужденными атомами в его структуре // Известия высших учебных заведений. Физика.- 2005.- № 3.- С. 36-41.
5. Gerasimov V.A., Gerasimov V.V., Pavlinskiy A.V. Two Level Metal Vapor Lasers with Thermal Creation of Population Inversion // Physical Review Letters.- 2006.- Vol. 96.- 123902.
6. Герасимов В.А., Герасимов В.В. Особенности процесса термического испарения редкоземельных металлов // Известия высших учебных заведений. Физика.- 2006.- № 6.- С. 43-47.

Литература

1. Абрамова И.Н., Александров Е.Б., Бонч-Бруевич А.М., Хромов В.В. Фотостимулированная десорбция атомов металлов с поверхности прозрачных диэлектриков // Письма в ЖЭТФ. – 1984. – Т.39. – Вып.4. – С.172 – 173.
2. Бонч-Бруевич А.М., Максимов Ю.Н., Пржибельский С.Г., Хромов В.В. Фотоэмиссия нейтральных атомов с поверхности металла // ЖЭТФ. – 1987. – Т.92. – Вып.1. – С.285 – 290.
3. Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Максимов Ю.Н. и др. Фотоотрыв атомов от сплошной поверхности металла // ЖЭТФ. – 1990. – Т.97. – Вып.6. – С.1761 – 1766.
4. Боголюбов Н.А., Машаров С.И. Испарение атомно- и магнитоупорядоченных кристаллов с дефектами. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. – 209 с.