

УДК 669.1:535.331

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАДОЛИНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

© 2019 г. Л. А. Акашев¹, *, Н. А. Попов¹, В. Г. Шевченко¹

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: akashev-ihim@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2017 г.

После доработки 25.01.2018 г.

Принята к печати 13.03.2018 г.

Исследованы оптические свойства гадолиния в жидком и твердом состояниях. Оптические постоянные измерены эллипсометрическим методом Битти в области спектра 0.48–2.6 мкм. По измеренным величинам показателя преломления и коэффициента поглощения вычислены дисперсионные зависимости световой проводимости σ , отражательной способности R , мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости ϵ_1 и ϵ_2 , функции характеристических потерь энергии электронов $\text{Im}(\epsilon)^{-1}$. С использованием результатов измерений в инфракрасной области спектра по модели двухполосной проводимости рассчитаны электронные характеристики гадолиния в твердом и жидком состояниях.

DOI: 10.1134/S0040364419010277

ВВЕДЕНИЕ

Электронная структура и оптические свойства жидкого и твердого гадолиния, их изменение в процессе плавления и кристаллизации этого металла представляют интерес при разработке сплавов различного назначения: новых ферромагнитных материалов для микроэлектроники, конструкционных материалов в ядерной энергетике и космической промышленности, металлургических добавок и лигатур. Поскольку синтез этих материалов часто проходит через жидкую фазу, для достижения требуемых магнитных, теплофизических и других свойств необходимо знать, как меняется электронная структура этих сплавов в процессе формирования и разрушения их кристаллической решетки. Оптические свойства, определяемые особенностями энергетических спектров электронов, весьма чувствительны к фазовым и магнитным превращениям в металлах и сплавах, поскольку вследствие изменения параметров решетки, характера ее симметрии и магнитного упорядочения изменяется энергетическое состояние валентных электронов. Кроме того, исследование излучательных характеристик (отражательной и поглощательной способностей) при изменении агрегатного состояния металла позволяет оптимизировать тепловой баланс в процессе синтеза сплавов. Особенно актуальными эти сведения оказываются при синтезе готовых металлических деталей методами селективного лазерного плавления [1].

Гадолиний имеет всего две модификации кристаллической структуры: α (ГПУ) и β (ОЦК). При

окислении гадолиний образует оксид Gd_2O_3 . Из всех редкоземельных металлов, включая иттрий и скандий, только гадолиний является ферромагнетиком [2].

Оптические свойства поликристаллических и монокристаллических образцов гадолиния в ультрафиолетовой, видимой и ИК-областях спектра достаточно подробно рассматривались в [3–9]. В [3] исследовано пропускание пленок толщиной 1.5–10 нм, однако их оптические свойства отличались от свойств массивного гадолиния, а форма спектров сильно зависела от толщины пленки. В [4] изучены оптические свойства монокристаллов Gd, Tb и Dy в спектральном интервале 1–15 мкм. Авторами определены плазменные и релаксационные частоты электронов проводимости в продольном и перпендикулярном направлениях гексагональной оси кристалла. Обнаружена существенная зависимость спектров отражательной способности и диэлектрической проницаемости от поляризации излучения. Проведен анализ кинетических характеристик носителей тока с учетом строения и особенностей поверхности Ферми исследуемых металлов. В [5] измерена дисперсия показателя преломления и коэффициента поглощения монокристалла гадолиния при 80–470 К в энергетическом интервале 0.5–5.0 эВ. Обнаружено резкое изменение спектрального профиля кривых световой проводимости при температурах ниже точки Кюри T_C с делением основной абсорбционной полосы на две с максимумами при энергиях 0.7 и 1.9 эВ. Оптические свойства пленок гадолиния и других ланта-

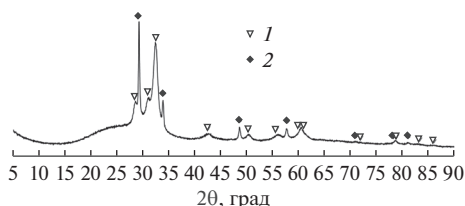


Рис. 1. Рентгенограмма пленки гадолиния, напыленной на призму из оптического стекла: 1 – Gd, 2 – Gd₂O₃.

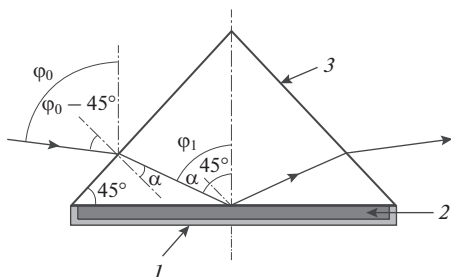


Рис. 2. Схема эллипсометрических измерений по геометрии Кречмана: 1 – пленка Gd₂O₃, 2 – поликристаллическая пленка Gd, 3 – равнобедренная призма из оптического стекла К8.

ноидов в диапазоне энергий 4–1600 эВ изучались в работах [6, 7] для оценки возможности их использования в качестве перспективных слабопоглощающих ультрафиолетовых фильтров и многослойных структур для солнечных элементов. Теоретические расчеты оптических и магнитооптических свойств гадолиния представлены в [8].

В данной работе рассматривается изменение оптических и электронных характеристик гадолиния в жидком и твердом (поликристаллическом) состояниях. Исследуются оптические свойства жидкого гадолиния в спектральном диапазоне 0.48–2.7 мкм при 1623 К (температура плавления гадолиния $T_{пл} = 1585$ К) [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Оптические постоянные гадолиния в конденсированном состоянии измерялись эллипсометрическим методом Битти (эллипсометр ЛЭФ-3М, спектральный диапазон 0.48–2.6 мкм). Тонкие пленки металлического гадолиния получены методом вакуумного термического испарения с вольфрамового испарителя на установке ВУП-5М. Согласно исследованиям электронной растровой микроскопии, толщина пленки гадолиния составляла 650–700 нм. С внешней стороны она покрыта пассивирующей пленкой окисла Gd₂O₃. Рентгенофазовый анализ показал (рис. 1), что поликристаллическая пленка гадолиния имеет α -ре-

шетку, а оксидная пленка кристаллизуется в кубическую решетку. В качестве подложки использована грань треугольной призмы из оптического стекла (рис. 2).

Таким образом, эллипсометрические измерения проводились по геометрии Кречмана [10], т.е. для луча, отраженного от внутренней неокисленной стороны пленки гадолиния. Анализ погрешности измерений оптических постоянных гадолиния показал, что она не превышает 5%. При угле падения $\varphi_0 = 45^\circ$ эллипсометрические параметры Δ и ψ рассчитываются для модели стекло–исследуемая пленка. В случае, если $\varphi_0 > 45^\circ$ (как на рис. 2), истинный угол падения луча света на образец φ_1 определяется из закона Снеллиуса

$$n_0 \sin(\varphi_0 - 45^\circ) = n_1 \sin \alpha, \quad \varphi_1 = 45^\circ + \alpha,$$

где $n_0 = 1$ и $n_1 = 1.51$ – показатели преломления воздуха и стекла, α – угол преломления луча.

Истинные значения эллипсометрических параметров Δ и Ψ находятся по формулам [11]

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \Psi &= \\ &= \left(\frac{n_1^2 \cos(\varphi_0 - 45^\circ) + \sqrt{n_1^2 - \sin^2(\varphi_0 - 45^\circ)}}{n_1 \cos(\varphi_0 - 45^\circ) + \sqrt{n_1^2 - \sin^2(\varphi_0 - 45^\circ)}} \right)^2 \operatorname{tg} \Psi_{\text{exp}}, \\ \Delta &= \Delta_{\text{exp}} \pm 4\Psi_m \times \\ &\times \frac{(n_1^2 - 1) \sin^2(\varphi_0 - 45^\circ)}{\sqrt{n_1^2 + 1(n_1^2 \cos(\varphi_0 - 45^\circ) + \sqrt{n_1^2 - \sin^2(\varphi_0 - 45^\circ)})}}, \end{aligned}$$

где Δ_{exp} , Ψ_{exp} – экспериментально измеренные значения Δ и Ψ , Ψ_m – минимальная эллиптичность отраженного света при угле Брюстера $\varphi_B = \arctg n_1$, выражаемая как

$$\Psi_m = \left| \frac{\pi d_{\text{lay}} (n_1^2 - n_{\text{lay}}^2) (n_{\text{lay}}^2 - 1) \sqrt{n_1^2 + 1}}{\lambda n_{\text{lay}}^2 (n_1^2 - 1)} \right|,$$

где n_{lay} , d_{lay} – показатель преломления и толщина переходного слоя воздух–стекло. Данные для жидкого Gd взяты из [9].

В табл. 1 приведены спектральные зависимости оптических постоянных для жидкого (при 1623 К) гадолиния и пленки, напыленной на призму. Оптические постоянные в обоих случаях возрастают по мере увеличения длины волны λ .

С использованием этих данных вычислены значения высокочастотной световой проводимости $\sigma(\omega) = nkc/\lambda$ (где n – показатель преломления металла, k – коэффициент поглощения, c – скорость света в вакууме) и соответствующие дисперсионные зависимости (рис. 3).

В [12] указано, что в ультрафиолетовой области спектра при $\hbar\omega = 7$ эВ следует ожидать особенностей частотной зависимости оптических свойств гадолиния, вызванных межполосными переходами между $4f$ - и свободными уровнями в

полосах проводимости, расположенными выше уровня Ферми. Однако эта область спектра находится вне используемого в данной работе диапазона. Перекрываясь, $5d$ - и $6s$ -полосы формируют смешанные $s-d$ -полосы проводимости, плоские вблизи уровня Ферми, благодаря чему плотность состояний довольно высока. На зависимостях рис. 3а присутствуют ярко выраженные максимумы при энергиях 1.7 эВ для пленки и 1.44 эВ для жидкого гадолиния. Для сравнения на рис. 3б приведены спектры световой проводимости монокристаллического Gd при температурах ниже и выше $T_C = 293.6$ К, полученные в [5]. Абсорбционная полоса с максимумом около 1.5 эВ, наблюдаемая при 293, 410 и 470 К, слабо изменялась с увеличением температуры. Понижение температуры ниже T_C резко изменяет спектральный профиль кривых $\sigma(E)$: основная полоса делится на две с максимумами при энергиях 0.7 и 1.9 эВ. Единственный максимум при 1.7 эВ для полученной в данной работе пленки гадолиния (рис. 3а) соответствует максимуму, полученному для монокристалла гадолиния в парамагнитном состоянии (рис. 3б). Форма и положение этих пиков несколько различаются, вероятно, из-за изменений в структуре внешних энергетических уровней монокристалла и поликристаллической пленки. Однако можно сказать, что в использованном интервале энергий фотонов 0.46–2.58 эВ оптические свойства как для твердого, так и для жидкого гадолиния в основном определяются межполосными переходами. Спектр световой проводимости жидкого гадолиния расположен значительно выше спектра поликристаллической пленки (рис. 3а). Кроме того, плавление гадолиния также приводит к смещению максимума σ в сторону меньших энергий фотонов. Подобная картина наблюдалась в [13] при исследовании влияния температуры и плавления на оптические свойства ферромагнитного кобальта. Это обусловлено тем, что при плавлении исчезает кристаллическая решетка, незначительно изменяется плотность электронных состояний. Вместе с тем возрастает роль классического механизма поглощения в длинноволновой области, и $\sigma(\omega)$ стремится к значениям статической проводимости σ_{st} .

На рис. 4–6 представлены дисперсионные зависимости отражательной способности $R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$, действительной $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ и мнимой $\epsilon_2 = 2nk$ частей диэлектрической функции от энергии фотонов и функции характеристических потерь энергии электронов $I_m(\epsilon)^{-1} = \epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$ жидкого гадолиния и поликристаллической пленки. Перечисленные дисперсионные зависимости также являются немонотонными и имеют ряд особенностей. Отражательная способность R

Таблица 1. Зависимость оптических постоянных жидкого гадолиния [9] и пленки, полученной вакуумным термическим испарением

λ , мкм	n , пленка	k , пленка	n , жидкость [9]	k , жидкость [9]
0.48	1.58	2.47	2.19	2.60
0.50	1.68	2.52	2.22	2.67
0.52	1.74	2.59	2.25	2.70
0.54	1.81	2.64	2.26	2.76
0.56	1.88	2.67	2.29	2.83
0.58	1.95	2.70	2.31	2.90
0.60	2.02	2.74	2.36	3.02
0.62	2.10	2.79	2.42	3.14
0.64	2.18	2.82	2.50	3.30
0.66	2.25	2.85	2.54	3.44
0.68	2.34	2.87	2.58	3.55
0.70	2.40	2.88	2.65	3.67
0.72	2.46	2.89	2.71	3.79
0.74	2.50	2.90	2.80	3.86
0.76	2.53	2.91	2.88	3.93
0.78	2.54	2.92	2.98	4.00
0.80	2.55	2.93	3.08	4.02
0.82	2.56	2.94	3.28	4.07
0.84	2.57	2.95	3.45	4.11
0.86	2.59	2.96	3.65	4.11
0.88	2.61	2.97	3.69	4.08
0.90	—	—	3.60	4.04
0.92	—	—	3.58	4.02
0.94	2.62	2.98	3.60	4.00
0.96	2.64	2.99	3.62	3.99
0.98	2.65	3.00	3.64	3.97
1.00	2.67	3.01	3.68	3.94
1.10	2.79	3.17	3.69	3.96
1.20	2.92	3.33	3.71	3.98
1.30	3.03	3.48	3.76	4.00
1.40	3.15	3.66	3.81	4.10
1.50	3.29	3.80	3.92	4.24
1.60	3.38	3.99	4.05	4.42
1.70	3.50	4.15	4.22	4.56
1.80	3.60	4.32	4.36	4.74
1.90	3.74	4.45	4.47	4.95
2.00	3.81	4.62	4.58	5.08
2.10	3.92	4.73	4.74	5.22
2.20	4.02	4.86	4.86	5.38
2.30	4.12	4.96	5.00	5.53
2.40	4.17	5.12	5.12	5.68
2.50	4.28	5.25	5.24	5.81
2.60	4.38	5.34	5.36	5.96
2.70	—	—	5.48	6.10

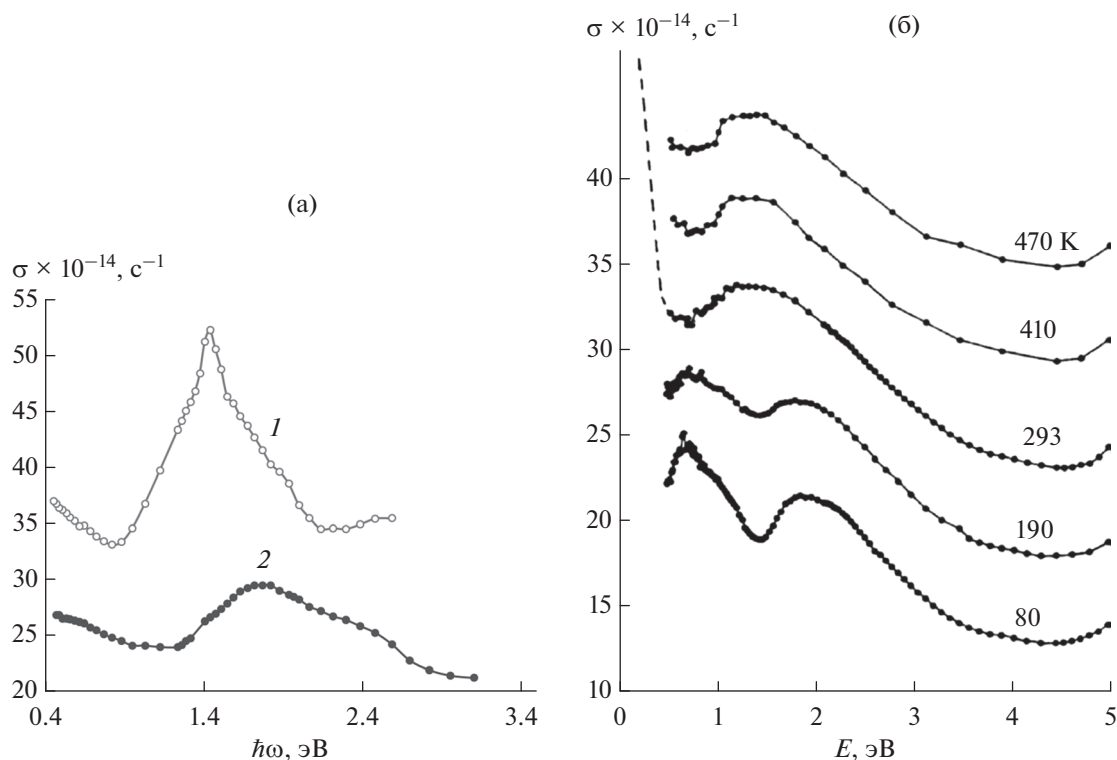


Рис. 3. Дисперсионные зависимости световой проводимости σ : (а) 1 – жидкого гадолиния при 1623 К, 2 – поликристаллической пленки при 295 К; (б) – данные эллипсометрических измерений на монокристалле гадолиния из [5].

жидкого Gd в области спектра от 1 до 2 эВ существенно выше, чем для пленки. Для жидкого гадолиния зависимости функций характеристических потерь энергии электронов, а также диэлектрических проницаемостей имеют гораздо более

выраженные максимумы, чем для твердой пленки. На рис. 5 это точки перегиба при 1.4 и 1.6 эВ, а на рис. 6 – 1.4 и 1.7 эВ.

С использованием результатов измерений в инфракрасной области спектра по однополосной модели проводимости почти свободных электронов в [9] рассчитаны концентрация электронов проводимости N , частота релаксации γ , эффективная концентрация n носителей заряда, приходящаяся на 1 атом жидкого гадолиния. Оказалось, что для жидкого гадолиния $N = 8.48 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $\gamma = 5.7 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$, предельная световая проводимость $\sigma(0) = 4.23 \times 10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, $n = 2.95 \text{ эл./ат.}$, что хорошо согласуется с числом валентных электронов ($z = 3$). К электронам проводимости непереходных металлов, возбуждаемым электромагнитным полем инфракрасного диапазона, применима однополосная модель проводимости почти свободных электронов. Для описания оптических свойств переходных металлов в [12, 14] Носковым предложена двухполосная модель проводимости, согласно которой проводимость переходных металлов обусловлена вкладом медленно релаксирующих (s -подобных) и быстро релаксирующих (d -подобных) электронов, отличающихся плазменными $\omega_{ps}^2 = 4\pi N_s e^2/m$, $\omega_{pd}^2 = 4\pi N_d e^2/m$ и релаксационными γ_s и γ_d ($\gamma_s \ll \gamma_d$) частотами. Здесь

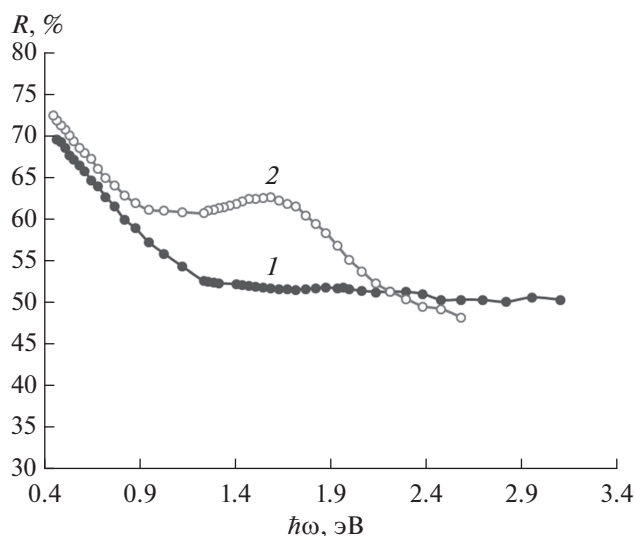


Рис. 4. Зависимости отражательной способности поликристаллической пленки гадолиния (1) и жидкого гадолиния (2) от энергии фотонов.

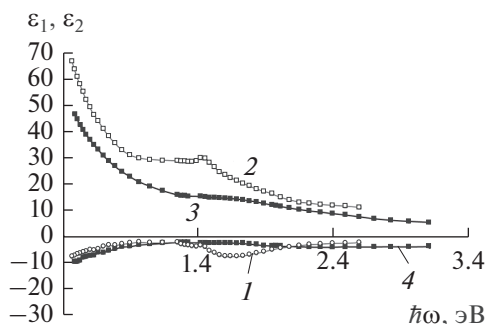


Рис. 5. Спектральная зависимость действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрической функции: 1, 2 – ϵ_1 и ϵ_2 жидкого Gd; 3, 4 – ϵ_1 и ϵ_2 пленки Gd.

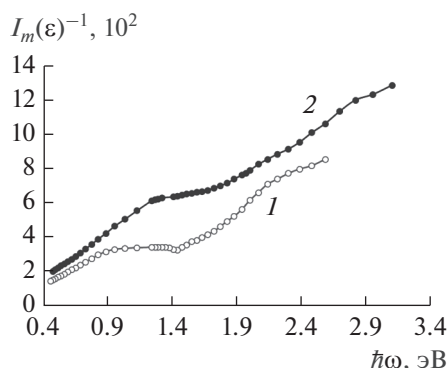


Рис. 6. Дисперсионные зависимости функций характеристических потерь энергии электронов жидкого гадолиния (1) и поликристаллической пленки (2).

Таблица 2. Микрохарактеристики электронов проводимости

Gd	$\omega_{ps}^2 \times 10^{-30}, \text{c}^{-2}$	$\gamma_s \times 10^{-15}, \text{c}^{-1}$	$\sigma_{0s} \times 10^{-5}, \text{Om}^{-1} \text{m}^{-1}$	$\sigma_{0d} \times 10^{-5}, \text{Om}^{-1} \text{m}^{-1}$	$\sigma_0 \times 10^{-5}, \text{Om}^{-1} \text{m}^{-1}$	$\sigma_{st} \times 10^{-5}, \text{Om}^{-1} \text{m}^{-1} [15]$
Твердый	5.50	0.24	2.02	2.81	4.83	7.63
Жидкий	11.34	1.04	1.00	3.46	4.46	5.13

N_s, N_d, m, e – концентрации, масса и заряд s - и d -электронов соответственно. Учитывая, что нейтральный атом гадолиния имеет электронную конфигурацию внешних уровней $4f^7 5d^1 6s^2$, то разделение электронов проводимости на два вида s и d правомерно.

С использованием двухполосной модели проводимости на основе экспериментальных измерений в ИК-области рассчитаны электронные характеристики жидкого гадолиния и его поликристаллической пленки. Результаты расчетов представлены в табл. 2. Здесь ω_{ps}^2 – квадрат плазменной частоты s -электронов; γ_s – частота релаксации s -электронов; σ_{0s}, σ_{0d} и σ_0 – предельные световые проводимости s -, d -электронов и общая предельная световая проводимость $\sigma_0 = \sigma_{0s} + \sigma_{0d}$; σ_{st} – статическая проводимость, измеренная на постоянном токе.

При плавлении гадолиния резко возрастают плазменная и релаксационная частоты, уменьшается предельная световая проводимость s -электронов, предельная световая проводимость d -электронов, напротив, увеличивается и незначительно уменьшается σ_0 , приближаясь к σ_{st} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение экспериментально полученных зависимостей оптических свойств поликристаллической пленки и жидкого гадолиния показало, что максимум световой проводимости как в жидком, так и в твердом состояниях сохраняется,

плавление гадолиния приводит к его смещению в сторону меньших энергий фотонов от 1.7 до 1.41 эВ. Это обусловлено изменением плотности электронных состояний. Однако в обоих случаях при энергиях фотонов 0.46–2.58 эВ оптические свойства в основном определяются межзональными переходами. Представлены электронные характеристики жидкого гадолиния и его поликристаллической пленки, рассчитанные с использованием двухполосной модели проводимости и показывающие некоторое уменьшение общей предельной световой проводимости металла при его плавлении, а также показан вклад электронов s - и d -типа в общую световую проводимость в твердой и жидкой фазах.

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием АААА-А16-116122810219-4 и с частичной финансовой поддержкой программы проекта 18-3-3-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волосова М.А., Окунькова А.А. Пути оптимизации процесса селективного лазерного плавления при помощи выбора стратегии обработки лазерным лучом // Изв. Самарск. науч. центра РАН. 2012. Т. 14. № 4. С. 587.
2. Серебренников В.В., Якунина Г.М., Козик В.В., Сергеев А.Н. Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1979. 144 с.
3. Petrakian J.P. Direct Transitions at Optical Frequencies in Rare-Earth Metals // J. Opt. Soc. Am. 1972. V. 62. Is. 3. P. 401.

4. Князев Ю.В., Кириллова М.М., Никитин С.А. Особенности инфракрасного поглощения в монокристаллах Gd, Tb и Dy // ФММ. 1990. № 12. С. 33.
5. Князев Ю.В., Кузьмин Ю.М. Оптическое поглощение в гадолинии при температурах выше и ниже точки Кюри // ФММ. 1998. Т. 85. Вып. 6. С. 80.
6. Kjornrattanawanich B., Windt L.D., Uspenskii A.Y., Seely F.J. Optical Constants Determination of Neodymium and Gadolinium in the 3- to 100-nm Wavelength Range // Proc. SPIE. Int. Soc. Opt. Eng. 2006. P. 63170.
7. Fernández-Perea M., Vidal-Dasilva M., Aznárez J.A., Larruquert J.I., Méndez J.A., Pletto L. Transmittance and Optical Constants of Evaporated Pr, Eu and Tm Films in the 4–1600 eV Spectral Range // Proc. SPIE. Adv. in X-Ray/EUV Optics and Components III. SPIE Digital Library. 2008. V. 7077. P. 1.
8. Sapan Mohan Saini, Nirpendra Singh, Tashi Nautiyal, Sushil Auluck. Optical and Magneto-optical Properties of Gadolinium // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. Is. 3. P. 033523.
9. Акашев Л.А., Кононенко В.И., Шуравенко Н.А. Оптические свойства жидкого гадолиния // ТВТ. 1996. Т. 34. № 2. С. 234.
10. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
11. Мардежов А.С., Свиташев К.К., Швец В.А. Учет пленки на границе воздух–жидкость при проведении иммерсионных измерений через плоскопараллельный слой жидкости // Укр. физ. журн. 1986. Т. 31. № 1. С. 48.
12. Носков М.М. Оптические и магнетооптические свойства металлов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. 219 с.
13. Гуцин В.С., Шварев К.М., Баум Б.А., Гельд П.В. Оптические константы и электронные характеристики кобальта в широком диапазоне температур // ДАН. 1978. Т. 240. № 2. С. 320.
14. Носков М.М. Оптические свойства некоторых переходных металлов и двухполосная модель проводимости. Препринт. Свердловск: ИФМ УНЦ АН СССР, 1969. 18 с.
15. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.