либдате гадолиния в области парафазы удовлетворительно объясняется теорией. Домены не слишком сильно влияют на генерацию 2-й гармоники продольной волны, однако доменный вклад в амплитуду запрещенной по соображениям симметрии 2-й гармоники поперечной волны оказывается существенным, если деформация волны соответствует спонтанной деформации ГМО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Beige H., Kühnel A., Lorenz B.//Phys. Lett. 1983. 75, N 1. P. 129—136. [2] Вихнин В. С., Рахимов И. К., Сарнацкий В. М., Чарная Е. В., Шутилов В. А.//Кристаллография. 1986. 31, № 1. С. 198—200. [3] Сердобольская О. Ю., Сериков В. И.//ФТТ. 1975. 17, № 2. С. 627—629. [4] Сахненко В. П., Тимонин П. Н.//ФТТ. 1982. 24, № 12. С. 3606—3612. [5] Есаян С. С., Лайхтман Б. Д., Леманов В. В., Маматкулов Н.//ФТТ. 1978. 20, № 9. С. 2823—2825. [6] Акустические кристаллы: Справочник. М., 1982. [7] Большакова Н. Н. и др.// //Изв. АН СССР, сер. физ. 1981. 45, № 9. С. 1666—1671.

Поступила в редакцию
01.12.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 2

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.2

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ЭМИССИОННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л. Ю. Голоскокова, Б. Б. Шишкин

(кафедра электроники)

Показано, что существует температурная зависимость тепловой энтропии образования точечных дефектов S и предложена методика определения S(T) по результатам измерения вольт-амперных характеристик токов рекомбинационной эмиссии.

Установлено [1], что экспериментальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) плоскосимметричного диода с термокатодом из монокристаллов W, Mo и Nb становятся аномальными в области высоких температур катода $T \geqslant \Theta_{тэ}$ ($\Theta_{тэ}$ — характеристическая термоэмиссионная температура, определенная для каждой кристаллографической плоскости (грани) монокристалла). Установлено также, что начиная с $T = \Theta_{тэ}$ в спектре эмиссии появляется пик «быстрых» электронов [2].

Указанные особенности объясняет гипотеза рекомбинационной эмиссии (РЭ) [1]: при $T \geqslant \Theta_{тэ}$ металл эмиттирует электроны, возбужденные за счет энергии, выделяющейся при рекомбинации пары точечных дефектов — вакансии и межузельного иона. Величина этой энергии превышает работу выхода основных граней исследованных переходных металлов на 2—3 эВ, поэтому возможна эмиссия электронов с начальными энергиями в несколько электрон-вольт. Этот эффект приводит к «сдвигу» Δ экспериментальных ВАХ в область отрицательных напряжений. Опыт показал, что величина Δ растет с температурой и примерно на порядок превышает то значение, которое следует из расчетов для максвелловской функции распределения эмиттированных катодом электронов по начальным энергиям в случае термоэлектронной эмиссии (ТЭЭ). Разделить явления РЭ и ТЭЭ можно лишь в области больших отрицательных напряжений, когда сильное электрическое поле тормозит термоэлектроны.

Цели настоящей работы: 1) измерение начальных участков ВАХ плоского диода с термокатодом из монокристаллов вольфрама при $T > \Theta_{тэ}$; 2) выявление соотношений между эмиссионными параметрами и высокотемпературными характеристиками металла: энергией и тепловой энтропией образования точечных тепловых дефектов кристаллической решетки. Эти величины принято определять методами теплофизики. Рассмотрим один из методов.

1. **Температурная зависимость теплоемкости переходных металлов.** На рис. 1 представлены графики температурной зависимости теплоем-

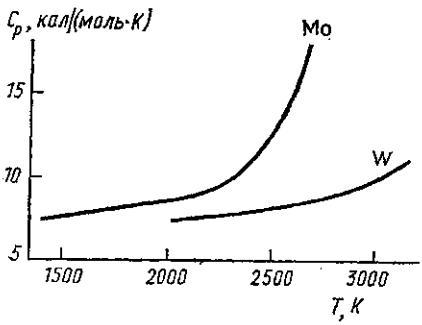

Рис. 1

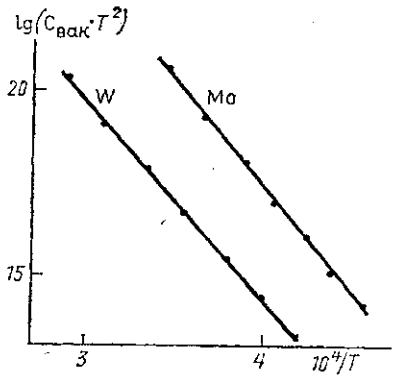

Рис. 2

кости C_p для тех монокристаллов вольфрама и молибдена *, которые далее использовались в эмиссионных измерениях. Линейный рост теплоемкости C_p от 700 К до $\sim(2/3)T_S$ (T_S — температура плавления) объясняют отличием измеряемых значений C_p от теплоемкости при постоянном объеме, влиянием ангармонизма колебаний решетки, вкладом в C_p электронной теплоемкости [3]. Наблюдаемый в области $T \geqslant (2/3)T_S$ нелинейный рост $C_p(T)$ большинством авторов приписывается роли вакансий, образующихся в металле вблизи температуры плавления [3]. В соответствии с этим теплоемкость должна быть равна

$$C_{вак} = E_{вак}\frac{dn}{dT}, \tag{1}$$

где $E_{вак}$ — энергия образования вакансий, n — равновесная концентрация вакансий.

Для величины n статистическая теория дает выражение

$$n = \exp\left\{\frac{S_{вак}}{k}\right\}\exp\left\{-\frac{E_{вак}}{kT}\right\}, \tag{2}$$

где k — постоянная Больцмана, $S_{вак}$ — тепловая энтропия образования вакансии. Из (1) и (2) следует, что теплоемкость, обусловленная рождением вакансий, равна

$$C_{вак}(T) = \frac{E^2_{вак}}{kT^2}\exp\left\{\frac{S_{вак}}{k}\right\}\exp\left\{-\frac{E_{вак}}{kT}\right\}. \tag{3}$$

* Методика измерения теплоемкости приведена в дипломной работе Г. А. Дубского «Температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$ переходных металлов (W, Mo, Hf) и фазовые переходы в электронной жидкости» (МГУ, 1976).

Для определения n, $E_{вак}$, $S_{вак}$ из экспериментальной зависимости $C_p(T)$ (см. рис. 1) мы использовали традиционную процедуру, изложенную в работе [3]. Результаты расчетов для образцов W и Mo, показанные на рис. 2, подтверждают справедливость закона (3). Расчеты показали, что этот закон выполняется (коэффициент корреляции не ниже 0,99). Итак, из опытов по измерению $C_p(T)$ при $T>(2/3)T_S$ следует, что функция $C_{вак}(T)$ имеет вид

$$C_{вак}(T)=\frac{D}{T^2}\exp\left\{-\frac{E_{вак}}{kT}\right\}. \quad (4)$$

По наклону прямых рис. 2 мы вычислили $E_{вак}$, по коэффициенту D рассчитали $S_{вак}/k$, используя (3), и, наконец, по формуле (2) определили n при $T=T_S$. Результаты сведены в таблицу.

Металл	$E_{вак}$, эВ	n, %	$S_{вак}/k$
W	3,6±0,2	0,5±0,2	6,0±0,3
Mo	4,5±0,2	0,3±0,15	13,3±0,7

Приведенные в таблице значения $E_{вак}$ и $S_{вак}/k$ совпадают с результатами других авторов [3, 4]. Зная $n(T_S)$, мы вычислили параметр вырождения «газа вакансий», предполагая, что «масса» вакансии равна массе электрона. Оказалось, что для W, Mo и Nb этот параметр становится равным единице при $T=T_S$. Этот важный вывод требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований. Описанная выше процедура обработки экспериментальных кривых $C_p(T)$ не дает возможности выявить зависимость $E_{вак}(T)$ и $S_{вак}(T)$. Оказалось, что информацию об этих зависимостях можно получить из эмиссионных измерений.

2. **Кривые задержки эмиссионных токов (РЭ).** Начальный участок ВАХ диода — кривая задержки — описывается экспоненциальным законом в случае ТЭЭ ($T<\Theta_{тэ}$) и степенным законом «7/2» в случае РЭ ($T\geqslant\Theta_{тэ}$) [5]:

$$j=\gamma(\Delta-|U|)^{7/2}, \quad (5)$$

где j — плотность тока диода, U — задерживающий электроны потенциал, γ — коэффициент пропорциональности. Параметр Δ характеризует «сдвиг» кривых задержки в область отрицательных потенциалов и связан с энергией электронов, принимающих участие в РЭ; Δ равен разности между энергией возбуждения — энергией рекомбинации френкелевской пары дефектов — и работой выхода анода:

$$\Delta=\frac{1}{e}(Q-e\varphi_A). \quad (6)$$

Параметр Δ определяется экспериментально по результатам измерения ВАХ. На рис. 3, *а* представлены кривые задержки для грани (100) вольфрама, на рис. 3, *б* — те же кривые, перестроенные в координатах $j^{2/7}$ и U при $T=1840$ (*1*), 1870 (*2*), 1910 (*3*), 1930 (*4*), 1960 (*5*), 1980 (*6*), 2025 (*7*) и 2040 K (*8*). Закон «7/2» выполняется на «хвостах» кривых задержки (коэффициент корреляции не менее 0,999), что позволяет рассчитать Δ для разных температур. На рис. 4 представлены графики температурной зависимости Δ для трех основных граней воль-

фрама. Функция $\Delta(T)$ не меняется при переходе от одной грани к другой, она лишь сдвигается вдоль оси энергий, что объясняется анизотропией величины работы выхода электронов.

Отметим, что не удается объяснить температурную зависимость Δ за счет второго члена формулы (6) — работы выхода анода. Температурный коэффициент работы выхода имеет величину порядка

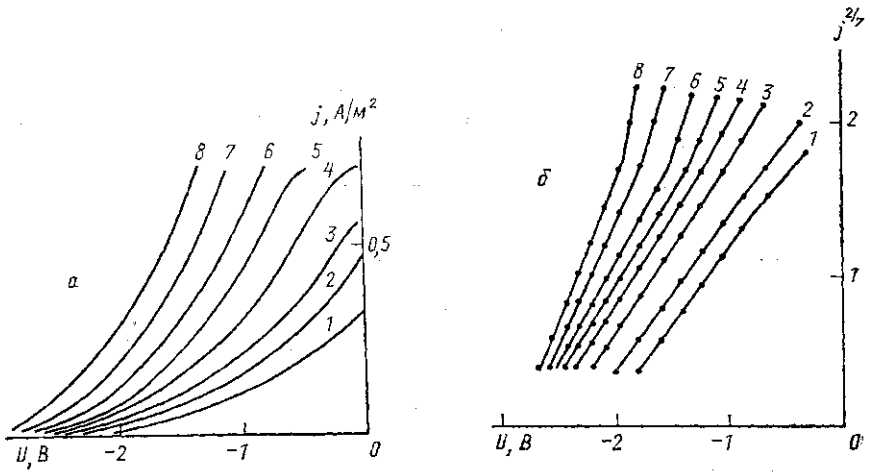

Рис. 3

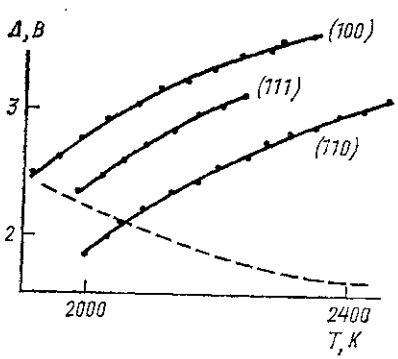

Рис. 4

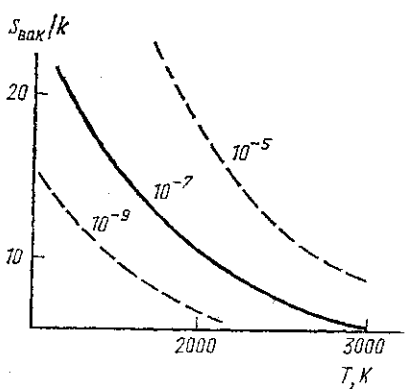

Рис. 5

10^{-5} эВ/К, следовательно, при нагреве вплоть до самых высоких температур $e\varphi_A$ меняется не более чем на несколько сотых долей электрон-вольт. В наших опытах анод был разогрет до $T<10^3$ К. Значит, температурный рост Δ связан с энергией возбуждения Q.

3. **Температурная зависимость тепловой энтропии образования точечных дефектов.** В результате рекомбинации межузельный ион (МУИ) занимает вакантное место. При этом выделяется энергия, затраченная на образование пары дефектов $E_{вак}+E_{МУИ}$. Согласно нашей гипотезе эта энергия передается электрону зоны проводимости, возбуждая его на более высокий энергетический уровень. Необходимо учитывать так-

же влияние кристаллической решетки металла. Запишем величину энергии возбуждения в следующем виде:

$$Q = E_{\text{вак}} + E_{\text{МУИ}} - ST. \tag{7}$$

Условно можно записать, что $S = S_{\text{вак}} + S_{\text{МУИ}}$ — тепловая энтропия образования пары дефектов. Последний член в формуле (7) отвечает за перераспределение энергии в кристалле.

Мы показали (п. 2), что существует температурная зависимость энергии Q. Достигнутая точность методов измерения величин $E_{\text{вак}}$ и $E_{\text{МУИ}}$ [4, 6] позволяет утверждать, что изменения $E_{\text{вак}}$ и $E_{\text{МУИ}}$ с температурой сравнительно малы вплоть до температуры плавления. Можно считать в нулевом приближении эти величины постоянными. Тогда остается предположить, что тепловая энтропия S в формуле (7) является функцией температуры:

$$S = S(T) = S_{\text{вак}}(T) + S_{\text{МУИ}}(T). \tag{8}$$

С учетом (8) рассмотрим вклад вакансий в $C_p(T)$. При первом дифференцировании термодинамических потенциалов по T в выражении для $C_{\text{вак}}$ появится новый член по сравнению с формулой (3):

$$\begin{gathered} C_{\text{вак}}(T) = \frac{D}{T^2} \exp\left\{-\frac{E_{\text{вак}}}{kT}\right\}, \\ D = N_A \frac{E_{\text{вак}}^2}{k} \left\{1 + \frac{T^2}{E_{\text{вак}}} \cdot \frac{dS_{\text{вак}}}{dT}\right\} \exp\left(\frac{S_{\text{вак}}}{k}\right). \end{gathered} \tag{9}$$

Из опыта следует, что $D = \text{const}$ (см. рис. 2 и (4)). Следовательно, (9) превращается в нелинейное дифференциальное уравнение первого порядка относительно $S_{\text{вак}}$. После интегрирования получаем [7]:

$$S_{\text{вак}}(T) = k \ln \frac{DT^2}{N_A E_{\text{вак}}} \left\{1 + \beta_1 \exp\left(\frac{E_{\text{вак}}}{kT}\right)\right\} \tag{10}$$

— температурную зависимость тепловой энтропии образования вакансии в аналитическом виде. Постоянная интегрирования $\beta_1 = \text{const}$ определяется начальными условиями. Мы можем установить интервал возможных значений β_1. Нижний предел устанавливает III начало термодинамики: $S_{\text{вак}} > 0$. Существование верхнего предела следует из того, что концентрация вакансий n всегда меньше единицы и в реальных кристаллах не превышает нескольких процентов. Функция (10) для разных значений параметра β_1 показана на рис. 5.

Вполне аналогичные рассуждения можно провести для любой процедуры, в которой измеряется энергия образования межузельного иона. Следовательно, для $S_{\text{МУИ}}$ получится формула

$$S_{\text{МУИ}}(T) = k \ln \frac{D'T^2}{N_A E_{\text{МУИ}}} \left\{1 + \beta_2 \exp\left(\frac{E_{\text{МУИ}}}{kT}\right)\right\}. \tag{11}$$

Отличие формул (10) и (11) заключается в том, что для вакансий известно экспериментальное значение параметра D и из всех возможных значений β_1 нам удалось выбрать то, которое в согласии с экспериментом отвечает максимальному росту функции $S_{\text{вак}}T$ в интересующем нас температурном интервале: $\beta_1 \sim 10^{-7}$.

На основании проведенного анализа можно утверждать, что температурная зависимость параметра Δ представима как сумма двух членов: линейного и логарифмического:

$$\Delta(T) = P_1(T) - S(T)\,T.$$

Полином первого порядка $P_1(T) = E_{\text{вак}} + E_{\text{МУИ}} - e\varphi_A(T)$ имеет слабую температурную зависимость. Проведенные опыты по измерению кривых задержки в широком температурном интервале позволили определить функцию $\Delta(T)$ (см. рис. 4), а следовательно, и $S(T)$ (пунктирная линия на рис. 4). Таким образом, обосновывается возможность использования методов эмиссионной электроники в высокотемпературной физике переходных металлов. Как следует из наших опытов, точность измерения $\Delta(T)$ не менее чем на порядок превышает точность измерения $E_{\text{вак}}$ теплофизическими способами.

Авторы благодарны проф. А. А. Кузовникову и проф. А. А. Кацнельсону за полезные обсуждения и канд. физ.-мат. наук В. А. Маштаковой за помощь в измерениях ВАХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Маштакова В. А., Шишкин Б. Б.//Письма в ЖЭТФ. 1979. **30**, № 2. С. 99—102. [2] Маштакова В. А. и др.//Изв. вузов. Радиофизика. 1985. **28**, № 3. С. 372—378. [3] Филиппов Л. П. Измерение свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. М., 1967. [4] Орлов А. Н., Трушин Ю. В. Энергии точечных дефектов в металлах. М., 1983. [5] Маштакова В. А., Наумова Л. Ю., Шишкин Б. Б.//Поверхность. 1984. № 2. С. 74—78. [6] Schilling W.//J. Nucl. Mat. 1978. **69/70**. P. 465—479. [7] Голоскокова Л. Ю., Кузовников А. А., Шишкин Б. Б.//Тез. Всесоюз. симпоз. «Физика поверхности твердых тел». Киев, 1983. С. 110—111.

Поступила в редакцию
23.10.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 2

УДК 538.214:541.571.3

СТАТИЧЕСКАЯ МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

М. Н. Зубцов, В. В. Ищенко

(кафедра магнетизма)

Предложен метод расчета статической магнитной восприимчивости полимерных углеводородных молекул, основанный на моделировании функции распределения электронной плотности молекулы произвольной длины.

Важной характеристикой полимерных соединений при исследовании их с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР), а также при изучении их структуры является статическая магнитная восприимчивость. Расчет ее в общем виде является чрезвычайно сложной квантовомеханической задачей. Поэтому, как правило, для ее решения используют различные приближенные методы [1, 2], основанные на предположении об аддитивности восприимчивостей имеющихся в молекуле связей. Если для σ-остова это предположение имеет достаточные основания [1—3], то этого нельзя сказать о π-электронной системе, на что указывает, например, анализ π-электронной плотности иона H_2^+, результаты расчета которой приведены в [3]. На неаддитивность восприимчивости π-электронной системы указывал и Дорфман [1]. Расчеты восприимчивостей отдельных связей проводились обычно вариа-