

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.533.8:538.915

ФОТОЭМИССИОННЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ДЕФЕКТОВ  
НА ПОВЕРХНОСТИМ. Б. Гусева, В. Г. Бабаев, С. Ю. Коваленко, Н. Н. Никифорова,  
В. В. Хвостов*(кафедра физической электроники)*

Приводятся результаты изучения радиационных дефектов на поверхности NaCl фотоэмиссионным методом. Впервые дана интерпретация данных фотоэмиссии с дефектов на основе модели, учитывающей отражение и прохождение электронной волны сквозь потенциальный барьер поверхности твердого тела.

Кинетика процессов на поверхности, например при формировании тонких пленок, весьма чувствительна к дефектам ее структуры, что лежит в основе ионной стимуляции процессов на поверхности [1]. Для целей стимуляции используются ионы низких энергий ( $\sim 1$  кэВ). При этом дефекты образуются в очень тонком приповерхностном слое ( $< 50$  Å). Для их изучения необходимы поверхностно-чувствительные методы анализа. Ранее были изучены закономерности ионостимулированного образования дефектов на поверхности NaCl методом спектроскопии характеристических потерь (СХПЭ) [2]. Анализ данных СХПЭ методом Крамерса—Кронига дает информацию об интенсивности возбуждаемых в твердом теле электронных переходов, которая всегда пропорциональна мнимой части диэлектрической проницаемости. Таким образом можно определять тип дефектов по известным из оптических измерений энергиям их возбуждения.

Однако чувствительность метода СХПЭ отвечает концентрации точечных дефектов  $0,5 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ . Такая концентрация соответствует дозе облучения  $10^{15}$  см $^{-2}$ . Между тем для ионной стимуляции используются дозы на 1—2 порядка меньше. Разрешение метода СХПЭ ( $\sim 0,5$  эВ) не позволяет различать дефекты с энергетическими уровнями, отстоящими менее чем на 0,5 эВ. Наконец, все известные методы (оптические и электронно-спектроскопические) не дают возможности определить положение уровней дефектов на энергетической диаграмме кристалла. Эти задачи решаются методом, предлагаемым в настоящей работе, в котором данные о дефектной структуре поверхности получают на основе анализа ее фотоэмиссионных свойств. Зависимость фототока от частоты света  $\nu$  позволяет определять положение уровней дефектов относительно уровня вакуума. Методы оптического поглощения и СХПЭ такой информации не дают. По затуханию фототока может быть определено абсолютное число радиационных дефектов (до  $10^4$  на квадратный сантиметр) и тем самым сечение дефектообразования при облучении. Разрешение фотоэмиссионного метода — порядка 0,1 эВ.

**Теория.** Рассмотрение фотоэмиссии с электронных уровней дефектов проводится в рамках известной модели [3], точно учитывающей квантовомеханическое прохождение электрона сквозь потенциальный барьер твердого тела. В модели световая волна рассматривается как возмущение. Световая волна может возбуждать электрон из основно-

го состояния дефекта на уровень, соответствующий свободному состоянию зоны проводимости, который находится выше уровня вакуума. В этом случае волновая функция  $\Psi$  фотоэлектрона, вылетающего в вакуум из твердого тела, в первом порядке теории возмущения находится из уравнения

$$(H_0 + U(\mathbf{r}))\Psi(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где  $\Phi(\mathbf{r})$  — волновая функция основного состояния дефекта,  $H(\mathbf{r}) = i(e\hbar/mc)A\nabla$  — возмущение, вносимое световой волной,  $A$  — вектор-потенциал световой волны,  $U(\mathbf{r})$  — потенциал, описывающий потенциальный барьер твердое тело — вакуум. Решение (1) может быть выражено в виде [3]

$$\Psi(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') H(\mathbf{r}') \Phi(\mathbf{r}') d^3r', \quad (2)$$

где  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  — функция Грина уравнения Шрёдингера (1), точно учитывающая влияние потенциального барьера поверхности твердого тела. Для интерпретации экспериментальных данных потенциальный барьер выбирался в упрощенном варианте в виде прямоугольной ступеньки высотой  $U_0$ . Полный фототок с поверхности вычисляется по формуле

$$J = \left\langle S n \frac{e\hbar}{m} \left( \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi - \Psi \frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \right) \right\rangle, \quad (3)$$

где  $S$  — площадь поверхности,  $e$  — заряд электрона,  $m$  — масса электрона,  $\hbar$  — постоянная Планка. Мы считали, что в первом приближении волновая функция дефекта может быть аппроксимирована  $\delta$ -функцией:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0).$$

Поляризация света выбиралась нормально к поверхности.

Проанализируем два случая, соответствующих различным расположениям дефекта относительно поверхности: а) под поверхностью б) над поверхностью. Когда дефект находится внутри твердого тела,

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2}{i(k_x + q_x)} \exp\{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \mathbf{k}\mathbf{r}')\}, \quad (4)$$

где  $k$  и  $q$  — импульсы фотоэлектрона внутри твердого тела и в вакууме соответственно. Индекс  $x$  обозначает проекцию вектора на ось  $Ox$ , нормальную к поверхности. В этом случае можно получить следующее выражение для полного фототока с дефектов в вакууме:

$$J \sim S n \int_0^{\theta_{\max}} \left( \frac{k_x A}{k_x + q_x} \right)^2 q \sin \theta d\theta, \quad (5)$$

где  $n$  — концентрация дефектов,  $\theta$  — угол между нормалью к поверхности и импульсом  $k$  фотоэлектрона в твердом теле,  $\theta_{\max}$  — предельный угол, при котором выполняется условие вылета фотоэлектрона из твердого тела, определяемый из условия неравенства нулю нормальной компоненты импульса электрона в вакууме ( $q_x > 0$ ). В выражениях (3) и (5) проводится усреднение по всем углам вылета фотоэлектронов  $\theta$  с дефектов.

Когда дефект находится под поверхностью, то

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{iq_x} \left( \exp\{iq(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\} + \frac{q_x - k_x}{q_x + k_x} \exp\{iq(\mathbf{r} + \mathbf{r}')\} \right), \quad (6)$$

$$J \sim S n \int_0^{\pi/2} \left( \frac{k_x A}{k_x + q_x} \right)^2 \left( 1 + \frac{q_x^2 - k_x^2}{k_x^2} \cos^2(q_x r_0) \right) q \sin \theta d\theta.$$

В случае, когда источником света является абсолютно черное тело (лампа накаливания), величина вектор-потенциала  $A$ , входящая в (5), может быть выражена через значение спектральной плотности электромагнитного излучения абсолютно черного тела:

$$E^2 = hv^3 / (\exp\{hv/kT\} - 1).$$

Здесь  $E = \omega A = 2\pi\nu A$  — напряженность поля световой волны,  $T$  — температура излучателя,  $h$  — постоянная Планка. Для сравнения теории и эксперимента удобно исключить параметры излучателя путем построения величины  $J/A^2$ , не зависящей от спектрального распределения излучения.

На рис. 1, а представлена теоретическая зависимость  $J/A^2$  от  $hv$  при различных энергиях сродства твердого тела ( $U_0 = 0$  (1); 0,6 (2); 0,9 (3) и 1,2 эВ (4)) и одной и той же энергии ионизации  $E_d$  с электрон-

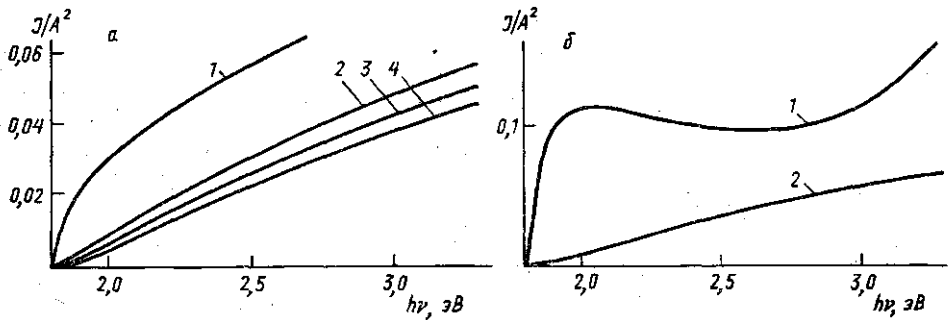


Рис. 1

ного уровня дефекта в вакуум ( $E_d = 1,8$  эВ). Как видно из рис. 1, а, в отсутствие барьера величина фототока изменяется как  $\sqrt{hv - E_d}$ , начиная с энергии ионизации. Наличие потенциального барьера превращает эту зависимость в почти линейную для величин барьера, характерных для ШГК. На рис. 1, б показана зависимость  $J/A^2$  для случая, когда «дефект» располагается над поверхностью на расстоянии  $r_0 = 2$  Å (1). Этот случай соответствует фотоэмиссии с адсорбированной частицы. Для сравнения там же показана аналогичная зависимость (2) для описанного выше случая (см. рис. 1, а). Как видно, наличие барьера приводит к возникновению осцилляций фототока.

**Методика эксперимента.** В работе изучались радиационные дефекты на поверхности скола (100) NaCl, подвергнутого облучению ионами  $Ag^+$  с энергией  $E = 2200$  эВ (угол падения  $70^\circ$ ), доза  $\Phi = 10^{14}$  см $^{-2}$ . Измерение фотоэмиссии проводилось в сверхвысоком вакууме ( $10^{-9}$  Тор). Регистрация фотоэлектронов осуществлялась в интегральном режиме с помощью вторично-электронного умножителя ВЭУ-1. В качестве источ-

ника света служила лампа накаливания, температура которой, определенная пирометрически, равнялась 3300 К. Монохроматизация света осуществлялась в диапазоне  $h\nu=1,5\div 3$  эВ с помощью монохроматора УМ-2. Для сравнения теории с экспериментом величина фототока нормировалась по кривой Планка, как описано выше.

**Результаты экспериментов.** На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость (2) приведенного фототока  $J/A^2$  с поверхности NaCl, облученной ионами  $Ag^+$  ( $E=2200$  эВ,  $\Phi=10^{14}$  см<sup>2</sup>). Как видно из рис. 2, порог фотоэмиссии соответствует энергии фотона  $h\nu=1,8$  эВ. При увеличении энергии фотона фототок растет примерно по линейному закону вплоть до энергии квантов  $h\nu=2,6$  эВ, где наблюдается излом кривой. На этом же рисунке представлена расчетная спектральная зависимость фототока (1) для случая  $E_1=1,8$ ,  $E_2=2,6$  эВ и  $U_0=0,7$  эВ. Как видно из рис. 2, экспериментальная кривая хорошо описывается теоретической. Излом в точке  $h\nu=2,6$  эВ соответствует порогу фотоэмиссии с дефектов другого типа ( $E_d=2,6$  эВ). При  $h\nu > 2,5$  эВ фототоки от дефектов обоих типов складываются, что приводит к линейной зависимости с большим наклоном. Как следует из (5), фототок или наклон кривой  $J(\nu)/A^2$  пропорционален концентрации дефектов в приповерхностном слое. Таким образом, можно сделать вывод о том, что простая модель с прямоугольным барьером хорошо описывает фотоэмиссию с дефекта в приповерхностном слое.

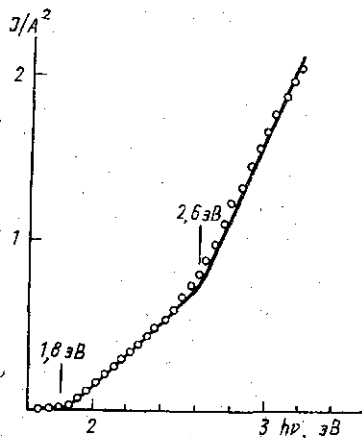


Рис. 2

Данные по фотоэмиссии позволяют непосредственно определить энергетическое положение уровней радиационных центров относительно уровня вакуума. Порог фотоэмиссии соответствует энергии ионизации с основного состояния в вакуум. Энергии ионизации  $E_d=1,8$  и 2,6 эВ хорошо соответствуют *M*- и *F*-центрам соответственно. При этом энергия первого возбужденного состояния *M*-центра (1,8 эВ) оказывается в зоне проводимости и совпадает с уровнем вакуума. Для *F*-центров энергия первого возбужденного состояния (2,7 эВ) оказывается также в зоне проводимости и находится выше уровня вакуума на 0,1 эВ. Эти данные подтверждают недавние вычисления возбужденных состояний *F*-центров в ШГК, проведенных по усовершенствованной модели псевдопотенциала [4], результаты которых показали, что в отличие от ранее принятой трактовки возбужденные состояния *F*-центра находятся выше уровня дна зоны проводимости (0,7 эВ). До последнего времени энергетические уровни, соответствующие первому возбужденному состоянию *F*- и *M*-центров, считались расположенными ниже дна зоны проводимости.

**Заключение.** В работе развит метод интерпретации экспериментальных данных по фотоэмиссии с поверхности, позволяющий исследовать дефекты поверхностного слоя ( $\sim 50$  А), идентифицировать тип и глубину залегания дефектов (с точностью до 0,1 эВ), определять их концентрацию, начиная с плотности  $10^4$  см<sup>-2</sup>. Перечисленные возможности метода существенно превосходят метод СХПЭ как по чувствительности, так и по точности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Guseva M. G., Babaev V. G., Bykov Yu. V.//Thin Solid Films. 1976. 38, N 1. P. 1. [2] Гусева М. Б.//Изв. АН СССР, сер. физ. 1986. 50, № 3. С. 459. [3] Adawi J.//Phys. Rev. 1964. A134. P. 788. [4] Klein B. M., Pickett W. E., Boyer L. L.//Phys. Rev. 1987. B35, N 11. P. 5802.

Поступила в редакцию  
04.07.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1990. Т. 31, № 1

УДК 537.638:621.592.045

### МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СПЛАВОВ ТЕРБИИ—ДИСПРОЗИИ В ОБЛАСТИ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

С. А. Никитин, А. М. Тишин, П. И. Леонтьев

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Изучен магнитокалорический эффект сплавов тербий—диспрозий. Показано, что область существования антиферромагнитных структур и поля, в которых они разрушаются, определяют эффективность использования редкоземельных металлов и их сплавов в магнитных холодильных машинах.

Изучение магнитокалорического эффекта (МКЭ) позволяет установить зависимость магнитной части энтропии  $S_M$  от температуры и магнитного поля [1] и вычислить параметры, определяющие эффективность магнитных холодильных машин (МХМ). К числу таких параметров относится хладоёмкость, которая равна произведению величины используемого в цикле МХМ изменения  $\Delta S_M$  на рабочий интервал температур цикла  $\Delta T_c = T_{\text{hot}} - T_{\text{col}}$ , где  $T_{\text{hot}}$  и  $T_{\text{col}}$  — верхняя и нижняя температуры цикла.

В настоящей работе исследован МКЭ в поликристаллических сплавах  $Tb_xDu_{1-x}$ , где  $x=0; 0,5; 0,75; 1$ , в интервале 70—300 К в полях с магнитной индукцией до  $B=6$  Тл. Цель работы состояла в исследовании изменения энтропии при магнитных фазовых переходах и определении хладоёмкости данных сплавов. Методика измерения МКЭ описана в работе [1]. Сплавы были изготовлены методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом поду в печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Гомогенизирующий отжиг проводился в вакууме при температуре 850°C в течение 20 ч.

На рис. 1 представлены температурные зависимости МКЭ в сплавах  $Tb_xDu_{1-x}$  в поле 1,3 Тл. В Тб вблизи температуры  $\Theta_2=230$  К наблюдается максимум МКЭ. Согласно нейтронографическим данным [2], ниже этой температуры в Тб происходит переход парамагнетизм (ПМ) — геликоидальный антиферромагнетизм (ГАФМ). В сплавах с концентрацией тербия 50 ат. % и менее на температурной зависимости МКЭ в поле 1,3 Тл наблюдаются два максимума (см. рис. 1). В сплаве  $Tb_{0,5}Du_{0,5}$  величина максимума при  $T=207$  К значительно выше, чем при  $T=175$  К. При уменьшении концентрации тербия соотношение между величинами максимумов изменяется. Сопоставление данных по МКЭ с результатами магнитных измерений позволяет сделать вывод, что высокотемпературный максимум в сплавах Тб—Ду связан с переходом ПМ—ГАФМ (температура  $\Theta_2$ ), а низкотемпературный — с переходом ГАФМ — ферромагнетизм (ФМ) (температура  $\Theta_1$ ). В интервале температур  $\Theta_1$ — $\Theta_2$  в сплавах Тб—Ду в полях, меньших некоторого кри-