

во время облучения [1]. Мы провели облучение образцов номинально чистого кристалла ТГС в направлении, перпендикулярном полярной оси, и показали, что для возникновения внутреннего поля существенное значение имеет направление радиационного облучения.

Действительно, если облучать образцы ТГС перпендикулярно полярной оси y , то внутреннее поле, измеряемое, как обычно, в направлении оси y , оказывается небольшим по величине и почти не изменяется во времени (рис. 3, 1). Однако можно и в этом случае увеличить значительно поле E_y , увеличив дозу облучения в несколько раз (рис. 3, 2).

Таким образом, при облучении кристалла одной и той же дозой вдоль полярной оси и перпендикулярно ей поле E_y оказывается по величине больше в первом случае. Анализ пространственного распределения радиационных дефектов в простейших атомных структурах [7] показывает, что заряженная частица, двигаясь в определенном направлении, создает дефекты и в других направлениях. В нашем случае, вероятно, рентгеновские кванты, распространяясь перпендикулярно полярной оси, вызывают появление радиационных дефектов не только в направлении распространения, но и вдоль полярной оси. По-видимому, с этим связан механизм возникновения внутреннего поля при облучении кристалла в неполярном направлении.

Облучение образцов номинально чистого ТГС вдоль оси y как в направлении естественной униполярности образца, так и в противоположном направлении не выявило разницы в поведении во времени возникшего внутреннего поля (рис. 1, 1 и рис. 3, 3). Аналогичный опыт был проведен на образцах кристалла АТГС, в которых до облучения существовало значительное по величине внутреннее поле, созданное молекулами L - α -аланина. Это поле практически не меняется во времени, но после облучения возрастает, как и в случае номинально чистого кристалла ТГС, а затем начинает немонотонно изменяться (рис. 4, 1, 2). Значения времен релаксации поляризации для кристалла АТГС оказываются в несколько раз больше аналогичных значений для номинально чистого кристалла ТГС, что, по-видимому, связано с иными условиями диффузии радиационных дефектов в легированном кристалле.

Литература

- [1] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981, с. 736.
- [2] Павлячик Ч., Павловски А., Хильчер Б. Кристаллография, 1979, т. 24, № 5, с. 1076—1078.
- [3] Камышева Л. Н., Миловидова С. Д., Зиновьева И. Н. В сб.: Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин, 1984, с. 22—26.
- [4] Kamysheva L. N., Drozhdin S. N., Serdyuk O. M. Phys. Stat. Sol. (a), 1986, v. 97, p. K29—K 34.
- [5] Hilczner B., Pawlaczyk C. Ferroelectr. Halle: Martin—Luther—Universität, Halle—Wittenberg, 1986, p. 222.
- [6] Пешиков Е. В. Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках. Ташкент: ФАН, 1986, с. 138.
- [7] Динс Дж., Дамаск А. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1967, с. 243.

Воронежский госуниверситет
им. Ленинского комсомола

Поступило в Редакцию
7 августа 1987 г.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОДИНОЧНЫХ ПИКОВ В МАСС-СПЕКТРЕ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ

Н. М. Блащенко, Г. Я. Лаврентьев, Б. Н. Шустров

Магнитно-резонансные масс-спектрометры (МРМС) высокого разрешения (ВР) широко используются для решения различных аналитических [1] и метрологических [2] задач. Схемы и конструкции приборов постоянно совершенствуются. Так, например, создан уникальный МРМС с разрешающей способностью $R=3.5 \cdot 10^6$ [3]. При анализе органических веществ, состоящих, как правило, из небольшого числа элементов, для отдельной регистрации линий мультиплета какого-либо массового числа достаточна величина $R=2 \cdot 10^4$ [4]. Удобным для целей химического анализа является МРМС с высокими разрешающей способ-

ностью и чувствительностью, позволяющей анализировать газовые смеси с отношением концентраций компонент 10^{10} — 10^{11} [4].

В МРМС высокого разрешения при определении атомного состава ионов молекул и радикалов непосредственно измеряемой величиной является разность масс (значение дублета масс), т. е. измерения носят относительный характер. При анализе газовых смесей на МРМС обычно используется источник с электронным ударом, при работе которого в масс-спектре ВР образуются, как правило, мультиплеты масс. Если же вещество дает один пик в спектре ВР, то для его идентификации необходимо вводить вещество с известным атомным составом — репер для данного массового числа, т. е. образовать дублет масс. Однако при исследовании процессов поверхностной ионизации [5] часто возникает ситуация, когда при одиночном пике на заданной массе невозможно подобрать другие ионизирующиеся вещества, кроме исследуемого.

В этой работе рассматривается возможность идентификации одиночных пиков ионов в такой ситуации при помощи введения расчетного репера. Для этого необходимо одновременно с циклотронной частотой исследуемого иона определять частоту ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в данном магнитном поле H . Отметим, что принцип совместного измерения циклотронной частоты и частоты ЯМР в одном и том же поле использовался для определения магнитного момента протона, например, в [2]. Разделение ионов по массам в МРМС (в режиме ВР) основано на различии времен пролета ионов (циклотронных периодов T_c) в однородном магнитном поле [6]. Сравнение циклотронных частот разных ионов ($f_c = 1/T_c$) осуществляется при помощи модулятора, на который подается высокочастотное напряжение от генератора $f_r = n' f_c$ (n' — число гармоник). При изменении f_r происходит развертка масс-спектра ВР.

Выразим f_r через параметры прибора, используя основные уравнения для магнитного масс-спектрометра

$$\frac{Mv^2}{r} = \frac{e}{c} vH, \quad \frac{Mv^2}{2} = eV_0.$$

Здесь M — масса иона, v — его скорость, V_0 — ускоряющий потенциал, r — радиус кривизны орбиты иона в поле H , c — скорость света, e — заряд электрона.

Исключая M из выражения для $f_c = eH/2\pi Mc$ и пользуясь известным соотношением для частоты ЯМР $f_H = \gamma H/2\pi$, получим для f_r следующее выражение:

$$f_r = \frac{n' V_0 \gamma}{2\pi^2 r^2} \frac{1}{f_H} = \frac{k}{f_H}, \quad (1)$$

k — постоянная, объединяющая параметры прибора; γ — гиромангнитное отношение протона.

Это соотношение справедливо для всех масс. Следовательно, измерив для какой-либо массы (M) f_r и f_H , можно рассчитать аналогичные частоты для любой массы M_p того массового числа, на котором наблюдается одиночный пик. Частоты f_r^p и f_H^p будут значениями расчетного репера p . Поскольку из приведенных уравнений следует, что $f_H = (\gamma \sqrt{V_0/2\pi c}) \sqrt{M/e}$, можно записать отношение

$$f_H^p = f_H \sqrt{M_p/M}. \quad (2)$$

Для f_r^p на основании (1) и (2) получим аналогичное выражение

$$f_r^p = f_r \sqrt{M/M_p}. \quad (3)$$

По разности частот (т. е. по величине дублета масс) расчетного репера и одиночного пика определяют атомный состав последнего. Приведенные формулы будут справедливы в том случае, если коэффициент k в (1) не зависит от приборных параметров, меняющихся при развертке масс-спектра по массовым числам. В коэффициент k кроме постоянных величин входят три поправки. Первая связана с подбором фазы q (q — доля гармоники) ВЧ напряжения для выбора рабочего пика, вторая определяется возмущениями, вносимыми модулятором в циклотронный период иона $(\Delta T_c/T_c)_m$; и последняя поправка связана с неоднородностью магнитного поля на циклотронной орбите и с изменением неоднородности при магнитной развертке по массовым числам — $(\Delta T_c/T_c)_H$. С учетом сказанного соотношение (1) запишется в виде

$$f_r = \frac{nV_0\gamma}{2\pi^2 r^2} \left[1 + \frac{q}{n} - \left(\frac{\Delta T_c}{T_c} \right)_m - \left(\frac{\Delta T_c}{T_c} \right)_H \right] \frac{1}{f_H}.$$

При такой записи выражения (1) условие независимости k от приборных параметров (1) можно заменить требованием малости изменения поправок (при изменении магнитного поля) по сравнению с $1/R = \Delta f_r / f_r$ (Δf_r — ширина пика).

Две первые поправки вычисляются на основании решения задачи о пролете ионов через два ускоряющих зазора трехкамерного модулятора, разделенных небольшим пространством дрейфа d модулятора [7]. Задача о прохождении заряженных частиц через зазор, к которому приложено высокое частотное ускоряющее напряжение, была решена при развитии теории электронных приборов сверхвысоких частот [8]. Получающиеся трансцендентные уравнения для пролетного угла частиц могут быть решены либо методом итераций, либо разложением в ряд [8]. Для получения аналитического выражения $(\Delta T_c / T_c)_m$ удобнее пользоваться приближенными решениями. В нулевом приближении (для постоянного пролетного угла) верхняя оценка $(\Delta T_c / T_c)_m$ приводит к выражению

$$\left(\frac{\Delta T_c}{T_c}\right)_m \approx \frac{d}{2\pi D_c} \frac{U}{V_0} \left(1 + \frac{U}{V_0}\right), \quad (4)$$

здесь D_c — диаметр циклотронной орбиты, U — амплитуда высокочастотного напряжения f_r . При изменении f_r уход δU амплитуды U не должен вызывать изменения $(\Delta T_c / T_c)_m$ больше, чем $1/R$. Если за меру δU взять среднеквадратичное отклонение величины U , то по формуле (4) для прибора с параметрами: $R=2 \cdot 10^4$, $D_c=220$ мм, $U=700$ В, $V_0=1000$ В $\delta U/U$ должно поддерживаться с точностью 0.5%. При выполнении этого условия требования к поправке q/n также удовлетворяются.

Методика определения третьей поправки детально изложена в [9], где проанализировано влияние всех трех составляющих магнитного поля H : H_z , H_φ , H_r на ΔT_c . В [9] показано, что составляющие неоднородности ΔH_φ и ΔH_r , перпендикулярные ΔH_z составляющей, вызовут такие же изменения $(\Delta T_c / T_c)_H$, как ΔH_z , только в том случае, если будут на 2—3 порядка больше. Пренебрегая H_φ и H_r , можно рассчитать величину $(\Delta T_c / T_c)_{H_z}$ на основе экспериментальных измерений [2, 9]

$$\left(\frac{\Delta T_c}{T_c}\right)_H = \frac{\sum_{i=1}^N H_i (1 - \cos \alpha_i) / N - H_c}{H_c}. \quad (5)$$

Здесь H_i — магнитное поле в точках циклотронной орбиты ионов; α_i — угол, отсчитываемый от середины центрального электрода модулятора до соответствующей точки на циклотронной орбите; H_c — поле в центре полюсников; N — число точек. Так же как и в случае двух первых поправок, нас интересует изменение $(\Delta T_c / T_c)_H$ при развертке магнитного поля. Экспериментальные измерения показали, что величина $\delta (\Delta T_c / T_c)_H$ меняется в пределах $\delta (\Delta T_c / T_c)_H < < 1/R = 0.5 \cdot 10^{-4}$ при развертке масс от 10 до 100 а. е. м. Таким образом, приведенные оценки и измерения показывают, что уравнения (2) и (3) могут быть использованы для идентификации одиночных пиков в масс-спектрах ВР в МРМС.

Отметим еще интересное следствие вычисления двух первых поправок при точном решении уравнений движения ионов в модуляторе. Конечной целью этих вычислений является определение положения ионов (значений выходного диаметра D^B) на выходной щели МРМС. Величина $\delta D^B = D_{\max}^B - D_{\min}^B$ определяет разрешающую способность прибора. Основной вклад в эту величину вносит нелинейная зависимость приращения диаметра орбиты ионов от начальной фазы влета в модулятор. Вычисления показали,¹ что нелинейная часть δD^B зависит от размеров ускоряющих зазоров и величины d . В связи с этим была составлена программа минимизации нелинейной части δD^B . В результате были определены параметры модулятора, при которых кривизна δD^B уменьшалась в 7—10 раз. Этот способ увеличения разрешающей способности МРМС может быть альтернативным по отношению к разработанному и осуществленному авторами [8].

В заключение выражаем искреннюю благодарность Е. В. Галактионову и Я. С. Уфляндю за проведенные расчеты и Н. Н. Аруеву за полезные обсуждения.

Литература

- [1] Бакуллина И. Н., Блащенко Н. М., Варшалович Д. А. и др. Астрон. журн., 1980, т. 57, № 2, с. 352—361.
 [2] Мамырин Б. А., Французов А. А. ЖЭТФ, 1965, т. 48, № 2, с. 416—428.

¹ Численные расчеты были проведены в ФТИ в Лаборатории прикладной математики в 1972 г.

- [3] Мамырин Б. А., Алексеев С. А., Аруев Н. Н. ЖЭТФ, 1981, т. 80, № 6, с. 2125—2131.
 [4] Ажулов Ю. А., Мамырин Б. А., Хабарин Л. В., Юденич В. С. ПТЭ, 1985, № 2, с. 173—175.
 [5] Бакулина И. Н., Блашенко Н. М., Лаврентьев Г. Я. и др. Письма в ЖТФ, т. 1, № 4, с. 170—173.
 [6] Шустров Б. Н. ЖТФ, 1960, т. 30, № 7, с. 860—864.
 [7] Мамырин Б. А., Шустров Б. Н. ПТЭ, 1962, № 5, с. 135—141.
 [8] Гвоздовер С. Д. Теория электронных приборов сверхвысоких частот. М.: ГИТТЛ, 1956, с. 527.
 [9] Алексеев С. А., Аруев Н. Н., Мамырин Б. А. Метрология, 1974, № 4, с. 54—62.

Физико-технический институт
 им. А. Ф. Иоффе АН СССР
 Ленинград

Поступило в Редакцию
 1 сентября 1987 г.

Журнал технической физики, т. 58, в. 8, 1988

ОТРАЖЕНИЕ И ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ CuInS_2

Т. Л. Макарова, Г. А. Медведкин, Ю. В. Рудь, М. А. Таиров

Тройные медьсодержащие соединения Cu—In—VI_2 в последнее время привлекают внимание как одни из наиболее перспективных кандидатов для тонкопленочных солнечных фотопреобразователей [1]. Они обладают высоким коэффициентом оптического поглощения ($\alpha \geq 10^4 \div 10^5 \text{ см}^{-1}$) в диапазоне спектра солнечного излучения и прямыми энергетическими зазорами при энергии 1—1.5 эВ. Материалы типа CuInSe_2 и CuInS_2 могут быть получены высокотехнологичными методами вакуумного напыления с электронной и дырочной проводимостью, с концентрацией свободных носителей, необходимой для фотопреобразователей [1, 2].

Оптические свойства реальной поверхности полупроводников играют определяющую роль в процессах фотопреобразования, так как уже при отражении может теряться до 30—40 % мощности падающего излучения.

Оптические свойства CuInS_2 были освещены в ряде работ [3—5]. Экситонные состояния наблюдались для CuInS_2 и других соединений I—III—VI₂ в спектрах отражения, поглощения и фотолюминесценции при низких температурах 2—7 К [6, 7].

В настоящей работе сообщается о спектрах коэффициента отражения в области фундаментального края поглощения и оптических константах кристаллов CuInS_2 с естественной и предварительно обработанной поверхностью.

Исследовались монокристаллы CuInS_2 с естественной зеркальной гранью {112}, выращенные газофазным методом. Легкой механической полировкой на бархатной ткани и химической обработкой в CCl_4 с последующей промывкой в этиловом спирте и дистиллированной воде, были получены зеркальные плоскости {112} высокого оптического качества.

Коэффициент отражения измеряли на спектральном вычислительном комплексе КСВУ-3М. Кристалл закреплялся в приставке зеркального отражения, угол падения луча составлял $\sim 15^\circ$. Оптические константы свежеобработанной поверхности CuInS_2 определяли эллипсометрическим методом на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М. Измерения вели на длине волны 632.8 нм при двух углах падения — 50 и 70°.

В спектрах отражения кристаллов CuInS_2 (рис. 1) при комнатной температуре в области края поглощения наблюдается единственный максимум. Для естественной грани {112} (кривая 1) спектральное положение максимума R соответствует энергии минимального энергетического зазора $E_G = 1.53 \text{ эВ}$ при 300 К [6, 8]. Спектральный контур кривой 1 отвечает особой точке Ван Хова типа M_0 для функции ϵ_r [8], которая характеризует прямой оптический переход в кристалле. Резкость пика $R(\hbar\omega)$ позволяет предположить наличие экситонов. Пик отражения от полированной грани (кривая 2) менее резкий и смещен относительно E_G в область длинных волн $\hbar\omega = 1.48 \text{ эВ}$. Абсолютное значение R возрастает для полированной грани по сравнению с естественной в среднем на 2—5 % в диапазоне 1.3—2.1 эВ. Это можно объяснить тем, что механическая полировка убирает окисную пленку, образовавшуюся на естественной грани монокристалла в результате взаимодействия CuInS_2 с кислородом воздуха.