

УДК 539.124.6:621.315.592

## **ПРИМЕНЕНИЕ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ В МЕТАЛЛАХ И ПОЛУПРОВОДНИКАХ**

Е.П.Прокопьев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный институт электронной техники (МИЭТ), Зеленоград,  
проезд 4806, д. 5, 124498, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГУП ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики  
им. А.И.Алиханова, ул. Б.Черемушкинская, 25, 117259, Москва, Россия,

Работа посвящена теоретическим основам измерений энтальпий образования вакансий в технически важных материалах с помощью метода позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). Приведены определенные методом ПАС значения энтальпий образования вакансий  $H_{IV}^F$  в ряде металлов и кремнии, хорошо согласующиеся со значениями  $H_{IV}^F$  для случая метода вдавливания (при больших давлениях).

В ряде работ [1-14] были рассмотрены основные закономерности аннигиляции позитронов в ионных кристаллах, полимерах, полупроводниках и металлах. Там же приведены структурные схемы используемых установок: изучение временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ), углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) и доплеровского уширения аннигиляционной линии с энергией 0,511 МэВ (ДУАЛ). Метод ВРАФ дает сведения об электронной плотности в месте аннигиляции позитрона, а методы УРАФ и ДУАЛ дают информацию о распределении импульсов электронов. Имеются две группы этих методов. В первой группе используются медленные позитроны, позволяющие исследовать приповерхностные слои на небольших глубинах. Во второй группе используются быстрые позитроны, проникающие в исследуемый объект на большие глубины  $\geq 50$  мкм и дающие информацию о типе, концентрации и распределении дефектов во всем объеме твердого тела. Все эти методы уже получили достаточно широкое применение для исследования в современном материаловедении, в частности в атомном и электронном материаловедении (см., например, [1-14]).

В данной работе основное внимание уделено вопросам измерений энтальпий образования объемных вакансий с помощью быстрых позитронов и поверхностных – с помощью медленных позитронов.

Ранее и в работах [15,16,185, 243] была выдвинута идея нового метода исследований дефектов структуры технически важных материалов - позитронной томографии. Быстрые позитроны, испускаемые, например изотопами  $Cu^{64}$ ,  $Na^{22}$  с энергией порядка,  $E_{max} \approx 0,54$  МэВ, получающиеся в процессе  $\beta^+$ -радиоактивного распада в объеме материала или вне его, замедляются до тепловых скоростей за время порядка  $10^{-12}$  с, а их средние величины пробегов в различных материалах ограничены значениями примерно  $\leq 150 - 250$  мкм [8-10]. Средние же величины пробегов медленных позитронов с энергиями, меньшими 7 кэВ, не превышают величин порядка 2 мкм. В свою очередь термализованные позитроны могут: 1) аннигилировать двухквантовым образом на валентных электронах кристалла (материала) и 2) захватываться отрицательно заряженными точечными и протяженными дефектами, от которых зависит качество материала, а затем аннигилировать из таких связанных состояний с испусканием двух аннигиляционных фотонов. Ниже анализируются возможности метода ПАС и метода позитронной томографии в целях исследования основных параметров точечных дефектов материалов, служащих ловушками позитронов [1].

Свободные термализованные позитроны описываются блоховскими волнами в решетке кристалла, Вероятность аннигиляции  $\lambda$  свободных и связанных на дефектах позитронов, равная обратной величине времени жизни  $\tau$ , дается выражением

$$\tau^{-1} = \lambda = \pi r_0^2 c \iiint \rho^-(\vec{r}) \rho^+(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \quad (1)$$

где  $r_0$  – классический радиус электрона,  $c$  – скорость света,  $\rho^-(\vec{r})$  и  $\rho^+(\vec{r})$  - электронные и позитронные плотности в кристалле соответственно. В области локализации позитронов на дефектах вероятность аннигиляции позитронов меньше, чем в объеме кристалла (в силу того, что электронная плотность в области дефекта меньше, чем средняя электронная плотность в объеме кристалла).

Из законов сохранения энергии и импульса в процессе аннигиляции испускаются два гамма-кванта в противоположных направлениях с энергиями 0,511 МэВ плюс или минус энергия доплеровского сдвига  $\Delta E$  и с отклонением от антипараллельности углов  $\theta$ . Отклонения  $\Delta E$  и  $\theta$  обусловлены движением центров масс аннигилирующих пар. Так как позитроны перед аннигиляцией имеют энергию  $\approx kT$ , то основной вклад в сдвиге  $\Delta E$  и отклонении  $\theta$  дают аннигилирующие электроны кристалла, валентные или электроны ионных остовов, причем последние дают вклад в большие значения импульсов, соответствующих естественно большим значениям  $\Delta E$  и  $\theta$ .

В свою очередь аннигиляция связанных позитронов на дефектах приводит к сужению кривых угловой корреляции  $N(\theta) - \theta$  и доплеровского уширения аннигиляционной линии  $P(\Delta E) - E$  по сравнению с объемом кристалла.

Обращает на себя внимание подобие получения информации из данных экспериментов по доплеровскому уширению и из измерений корреляционных кривых. Действительно, вероятность аннигиляции  $\omega(\vec{p})$  с испусканием двух  $\gamma$  - квантов равна

$$\omega(\vec{p}) = \pi r_0^2 c \sum_k n_k \left| \iiint d^3 \vec{r} \exp(-i\vec{p}\vec{r}) \psi_+(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \right|^2 \quad (2)$$

Здесь  $\psi_+(\vec{r}), \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  - позитронная и электронная волновые функции кристалла соответственно,  $n_k$  - функция Ферми-Дирака,  $\vec{k}$  представляет собой волновой вектор  $\vec{k}$  и индекс зоны.

Выражения для измеряемых кривых  $N(p_z)$  и  $P(\Delta E_x)$  записываются следующим образом

$$N(p_z) = \iint dp_x dp_y \omega(\vec{p}), \quad (3)$$

$$P(\Delta E_x) = \iint dp_x dp_y \omega(\vec{p}), \quad (4)$$

где  $p_j = mc\theta_j$  и  $\Delta E_j = cp_j, m$  - масса свободного электрона.

Кроме того, нетрудно видеть, что

$$\tau^{-1} = \lambda = (2\pi)^{-3} \iiint d^3 \vec{p} \omega(\vec{p}) \quad (5)$$

Все результаты позитронных экспериментов в металлах и полупроводниках обычно анализируются исходя из наличия двух видов состояний в рамках ловушечной модели [1,8,9]. Пусть  $n_B(t)$  и  $n_I(t)$  - относительные концентрации, причем  $n_I(0) = 0$ . Распад и превращение позитронных состояний описывается системой аннигиляционно-рекомбинационных дифференциальных уравнений

$$\frac{dn_B}{dt} = -n_B\lambda_B - n_Bk_t, \quad (6)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = n_B\lambda_t - n_tk_t \quad (7)$$

В (6), (7)  $\lambda_B$  и  $\lambda_t$  - скорости аннигиляции позитронов в объеме и на дефектах в связанном состоянии соответственно,  $k_t$  - скорость захвата позитронов дефектами. Времена жизни в этих двух состояниях равны  $\tau_B = \lambda_B^{-1}$  и  $\tau_t = \lambda_t^{-1}$ .

Решение системы уравнений (6), (7) дает временной спектр

$$N(t) = n_B(t) + n_t(t) = (1 - I_2) \exp(-\mu_1 t) + I_2 \exp(-\mu_2 t), \quad (8)$$

где  $\mu_1, \mu_2$  и  $I_2$  - скорости аннигиляции позитронов и интенсивность долгоживущей компоненты, получаемые из анализа временного спектра. Параметры  $\mu_1, \mu_2$  и  $I_2$  связаны с физическими величинами  $\lambda_B, \lambda_t$  и  $k_t$  соотношениями

$$\lambda_B = (1 - I_2)\mu_1 + I_2\mu_2 = \mu_1 - k_t; \lambda_t = \mu_2; k_t = I_2(\mu_1 - \mu_2) \quad (9)$$

Таким образом,  $\mu_2 = \tau_2^{-1}$  есть скорость аннигиляции позитрона в связанном состоянии, зависящая от природы дефектов и позволяющая определять их параметры. Интенсивность  $I_2$  с другой стороны, позволяет оценивать концентрации дефектов.

Среднее время жизни позитронов дается выражением

$$\tau = \int N(t) dt = \tau_B \left( \frac{1 + \tau_t k_t}{1 + \tau_B k_t} \right) = (1 - A_t) \tau_B + A_t \tau_t, \quad (10)$$

где

$$A_t = \int_0^{\infty} \lambda_t n_t(t) dt = \frac{k_t}{\lambda_B + k_t} \quad (11)$$

представляет собой вероятность того, что позитрон аннигилирует из связанного состояния на дефектах.

Выражение, аналогичное (10), может быть записано и для характеристического параметра  $S$  формы аннигиляционной линии, определяемого из спектров доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ)

$$S = (1 - A_t)S_B + A_t S_t \quad (12)$$

Здесь  $S_B$  и  $S_t$  - характеристические параметры формы спектров для объема и дефектов соответственно. Таким образом, общая скорость захвата позитронов определяется выражением

$$k_t = \lambda_B \frac{S - S_B}{S_t - S} = \lambda_B \frac{\tau - \tau_B}{\tau_t - \tau} \quad (13)$$

Скорость захвата в рамках ловушечной модели (уравнения (9) и (12)) пропорциональна концентрации вакансий. Для вакансий одного типа имеем просто  $k_t = \mu_t C_t$ . Для ансамбля вакансий  $k_t = \sum_j \mu_j C_j$ .

Отметим сразу же, что позитроны чувствительны не ко всем дефектам решетки, что является одним из преимуществ метода аннигиляции позитронов. В первую очередь позитроны очень чувствительны к локальным участкам (областям) с пониженной электронной плотностью по сравнению со средней электронной плотностью кристалла, такими как, вакансии, малые вакансионные кластеры, поры, дислокационные линии и петли. В тоже время позитроны практически нечувствительны к дефектам с повышенной электронной плотностью, такими как, междоузельные положительные атомы, кластеры атомов. Таким образом, метод ПАС позволяет делать различие между ранними стадиями возникновения вакансий и междоузельных кластеров в радиационных системах, что не позволяет делать, например, метод электронной микроскопии.

Таким образом, интересными применениями метода ПАС стали исследования вакансий в металлах и полупроводниках. Результаты измерений энтальпий образования вакансий с использованием исследования температурной зависимости параметра  $S$  по стандартной формуле [18,19]

$$k_{1V} = \mu_{1V} C_{1V} = \mu_{1V} \exp(S_{1V}^S / k) \exp(H_{1V}^S / kT) \quad (14)$$

приведены в [18,19]. Здесь  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $k_{1V}(T)$  – скорость захвата позитронов моновакансиями,  $\mu_{1V}$  – скорость аннигиляции позитрона, захваченного вакансией,  $H_{1V}^S$ , и  $S_{1V}^S$  – энтальпии и энтропии образования моновакансий.

В табл.1 представлены результаты измерений энтальпий образования моновакансий  $H_{1V}^S$ , полученные методом ПАС и методом вдавливания [18,19]

Таблица 1

Энтальпии образования моновакансий  $H_{1V}^S$ , измеренные методом ПАС и методом вдавливания с использованием высоких давлений

Металл	Метод ПАС $H_{1V}^S$ , эВ	Метод вдавливания $H_{1V}^S$ , эВ
<i>Al</i>	0,66 ± 0,02	0,66
<i>Ag</i>	1,16 ± 0,02	1,10
<i>Au</i>	0,97 ± 0,01	0,94
<i>Cu</i>	1,31 ± 0,05	1,30
<i>Ni</i>	1,74 ± 0,06	1,60
<i>V</i>	2,10 ± 0,20	-
<i>Nb</i>	2,60 ± 0,30	-
<i>Mo</i>	3,00 ± 0,20	3,20
<i>Ta</i>	2,80 ± 0,60	-
<i>W</i>	4,00 ± 0,30	3,70

Из данных табл.1 следует, что метод ПАС не только позволяет определять величины  $H_{1V}^S$  в равновесных условиях (в отличие от метода вдавливания), но и дает прекрасное согласие с существующими методами. Естественно, что метод ПАС таким же образом применим для исследования образования радиационных нарушений и динамики их превращений.

Особый интерес представляет возможность исследования методом ПАС энтальпии образования поверхностных моновакансий, предложенная в [19]. Дополним ее основными рабочими формулами. В частности, доля образующихся атомов позитрония  $f$ ,

определяемая по параметру  $S$ , зависит от энергии  $E$  падающего на поверхность пучка медленных позитронов и определяется выражением

$$f = \frac{f_0}{1 + E/E_0}, \quad (15)$$

где  $f_0$  - доля образующегося позитрония при  $E = 0$ , величина  $E = \sqrt{D\tau_{eff}} / A$ , где  $D$  - коэффициент диффузии,  $\tau_{eff}$  - эффективное время жизни позитрона,  $A$  - константа, зависящая от профиля имплантации позитронов. Причем

$$f_0 = \frac{C_1[1 + C_2 \exp(-\Delta E/kT)]}{[1 + C_3 \exp(-\Delta E/kT)]} \quad (16)$$

Здесь  $C_1, C_2, C_3$  - параметры, подлежащие определению из экспериментов,  $\Delta E$  - энергия связи позитрона с моновакансиями. Причем характеристический параметр  $E_0$  равен

$$E_0 = \frac{\sqrt{D\tau}}{A[1 + \tau\nu \exp(S_{IV}^f/k) \exp(H_{IV}^f/kT)]} \quad (17)$$

Исследование температурной зависимости характеристического параметра формы аннигиляционной линии  $S$  позволяет определять температурные зависимости параметров  $f_0(T)$  и  $E_0(T)$ , а по ним энергии связи позитрона с моновакансиями  $\Delta E$  и энтальпии образования поверхностных моновакансий  $H_{IV}^{fs}$ . В табл.2 приведены определенные в [19], значения  $\Delta E$  и  $H_{IV}^{fs}$  для ряда монокристаллов с различными кристаллографическими ориентациями.

Энтальпии образования поверхностных моновакансий  $H_{IV}^{fs}$  и энергии связи  $\Delta E$  позитронов с моновакансиями, измеренные методом ПАС

Металл	Метод ПАС $\Delta E$ , эВ	Метод ПАС $H_{IV}^{fs}$ , эВ
<i>Al</i> (100)	$0,64 \pm 0,2$	0,66
<i>Al</i> (110)	$0,34 \pm 0,3$	-
<i>Al</i> (111)	-	$0,61 \pm 0,052$
<i>Ag</i> (111)	$0,44 \pm 0,1$	-
<i>Ag</i> (100)	-	$\approx 0,34$
<i>Cu</i> (111)	$0,52 \pm 0,2$	-
<i>Si</i> (110)	$0,17 \pm 0,03$	-
<i>Si</i> (111)	$0,49 \pm 0,3$	-

Из сопоставления данных табл. 1 и 2 следует, что энтальпии образования объемных и поверхностных вакансий могут значительно отличаться. Например, для *Ag* объемная величина  $H_{IV}^S = 1,16 \pm 0,02$  эВ (см. табл.1), а поверхностная -  $H_{IV}^{fs} \approx 0,34$  эВ. Этот факт имеет определенное практическое значение. Например, при генерации приповерхностных вакансий в различных полупроводниковых узлах приборов и МЭМС электропроводность приповерхностных слоев может значительно возрастать, что может приводить к изменению эксплуатационных характеристик этих устройств.



1. Прокопьев Е.П. Введение в теорию позитронных процессов в полупроводниках и ионных кристаллах. - М., 1979. - 384 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника". Р-2837. МРС ВИМИ "Техника, технология, экономика". - № 27. - 1980. - Сер. "ЭР".
2. Прокопьев Е.П., Кузнецов Ю.Н., Хашимов Ф.Р. Основы позитроники полупроводников. М., 1976. 343 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника". Р-2073. РИ.77.06.3412.
3. Кузнецов Ю.Н., Прокопьев Е.П., Варисов А.З. Основы теории позитронных состояний в ионных кристаллах. М., 1978. 292 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника", Р-2382. Сб. ВИМИ "Военная техника и экономика". Сер. общетехническая. №14. 1978.
4. Варисов А.З., Арефьев К.П., Воробьев А.А., Кузнецов Ю.Н., Прокопьев Е.П. Позитроны в конденсированных средах. М., 1977. 489 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника". Р-2317. Сб. ВИМИ "Военная техника и экономика". Сер. общетехническая. №9. 1978.
5. Варисов А.З., Кузнецов Ю.Н., Прокопьев Е.П. Аннигиляция позитронов в полимерах. М., 1978. 126 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника". Р-2501. Сб. ВИМИ "Военная техника и экономика". Сер. общетехническая. №24. 1978.
6. Прокопьев Е.П. Исследования в области физики медленных позитронов. Позитронная аннигиляция - новый метод изучения строения вещества. М., 1986. 86 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника". Р-4367. Сб. реф. НИОКР, обзоров, переводов и деп. рукописей. Сер."ИМ". №12. 1987.
7. Арефьев К.П., Воробьев С.А., Прокопьев Е.П. Позитроника в радиационном материаловедении ионных структур и полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1983. 88 с.
8. В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев. // Успехи физических наук. 2002. Т.172. №1. С.67-83.
9. Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко, В.И.Графутин, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Фунтиков. Позитроника ионных кристаллов, полупроводников и металлов. М.: Ред.-изд. отдел МИЭТ (ТУ), 1999. 176 с.
10. Арифов П.У., Арутюнов Н.Ю., Прокопьев Е.П. и др. Квантовые свойства атомов и ионов и позитронная диагностика. Ташкент: ФАН, 1975. 272 с.
11. Арефьев К.П., Арифов П.У., Прокопьев Е.П. и др. Позитронсодержащие системы и позитронная диагностика. Ташкент: ФАН, 1978. 192 с.
12. Бартенев Г.М., Цыганов А.Д., Прокопьев Е.П., Варисов А.З. Аннигиляция позитронов в ионных кристаллах // Успехи физических наук. 1971. Т.103. Вып.2. С.339.
13. Бартенев Г.М., Варисов А.З., Гольданский В.И., Прокопьев Е.П., Цыганов А.Д. Определение эффективных зарядов анионов в средах ионного типа позитронным методом // Успехи химии. 1972. Т.41. Вып.4. С.585.

14. В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев, Ю.В.Фунтиков. Позитронная аннигиляционная спектроскопия в ИТЭФ. Инженерная физика. Специальный выпуск. 2007. №1. С.33-39.
15. Прокопьев Е.П. Позитронная томография - новый метод неразрушающего контроля качества материалов // Электронная техника. Сер.6. Материалы. 1982. С.36-37.
16. Прокопьев Е.П. Применение позитронной томографии для исследования дефектов структуры технически важных материалов. М., 1982. С.23. - Деп. в ЦНИИ "Электроника". Р-3534.
17. Прокопьев Е.П. Об исследовании технически важных материалов методом аннигиляции позитронов. М., 1985. С.3-10. - Деп. в ЦНИИ "Электроника". Р-4164.
18. Seeger A. The study of defects In crystals by positron annihilation // Appl. Phys. - 1974. - Vol. 4, № 2. - P. 183 - 199.
19. Rice-Evans P., Changlar I., Khangl F.A.R El. Positron annihilation In lead // Phil. Mag. - 1978. - Vol. 38, № 5. - P. 543 - 558.

# ПРИМЕНЕНИЕ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ В МЕТАЛЛАХ И ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Е.П.Прокопьев

## Реферат

Работа посвящена теоретическим основам измерений энтальпий образования вакансий в технически важных материалах с помощью метода позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). Приведены определенные методом ПАС значения энтальпий образования вакансий  $H_{1V}^F$  в ряде металлов и кремнии, хорошо согласующиеся со значениями  $H_{1V}^F$  для случая метода вдавливания (при больших давлениях).