

UDC 539.124.6

Application and Development of Methods of Positron Annihilation Spectroscopy for Definition of the Nature, Concentration and Size of Nanoobjects in Materials and Nanomaterials on Basis of Silicon and Iron. Review

¹V.I. Grafutin
¹O.V. Ilyukhina
¹Yu.F. Kozlov
³I.N. Meshkov
¹G.G. Myasishcheva
¹E.P. Prokop'ev
¹G.I. Savel'ev
S.P. Timoshenkov
²Yu.A. Chaplygin
¹Yu.V. Funtikov
¹N.O. Khmelevskii
³S.L. Yakovenko

¹ Institute for Theoretical and Experimental Physics, Russia
25, B. Cheremushkinskaya street, Moscow, 117218

² National Research University of Electronic Technology, Russia
5, proezd 4806, Zelenograd, Moscow, 124498

³ Joint Institute for Nuclear Research, Russia
6, Joliot Curie street, Dubna, 141980

E-mail: epprokopiev@mail.ru

Abstract. It has been shown that one of the effective methods for determining the size of nanoobjects (vacancies, vacancies clusters), vacant cavities, empty spaces, concentration of chemical composition in annihilation of porous materials is the method of positron annihilation spectroscopy. The article features a brief look at experimental researches of nanodefects in porous silicium, quartz irradiated by proton.

Keywords: positron annihilation spectroscopy; nanoobjects; silicium.

Введение. Позитроника, включающая также в свой состав и позитронную аннигиляционную спектроскопию (ПАС) (см., например, [1-52]), позволяет определять как электронную структуру совершенных кристаллов, так и различные несовершенства особо малых размеров в твердых телах и пористых системах, таких как вакансии, вакансионные кластеры и свободные объемы до одного кубического нанометра (нанообъекты пустоты). Она включает в себя в основном три метода: изучение временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ), углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) и доплеровского уширения аннигиляционной линии с энергией 0,511 МэВ (ДУАЛ) [1-3, 14, 15].

Ниже рассматриваются методы определения размеров нанообъектов, их концентраций и химического состава среды, окружающей нанообъекты, по экспериментально измеряемым параметрам спектров ВРАФ и УРАФ для позитронов, аннигилирующих в пористых системах и дефектных твердых телах на примере пористого кремния и пластин кремния, облученных протонами, на основе теоретических представлений, развитых в [1-3, 13, 14].

Экспериментальные методы позитронной спектроскопии материалов.

Теория методов

Методика ПАС основана на изучении особенностей аннигиляции позитронов. Аннигиляции позитронов (e^+) в веществе происходит в результате квазисвободных соударений с электронами среды, либо из связанных состояний. В зависимости от свойств среды преобладает тот или иной механизм. При возникновении связанного состояния

может образовываться атом позитрония (Ps). Большой интерес для решения многих физико-химических задач представляют наблюдения образования и гибели позитрония.

Позитроний – простейший водородоподобный атом, в котором протон замещен позитроном. Приведенная масса Ps вдвое меньше водородной и, соответственно, потенциал ионизации также вдвое меньше (6,77 эВ), а боровский радиус вдвое больше (1,06 Å). В зависимости от взаимной ориентации спинов электрона и позитрона существует два основных состояния позитрония:

1. триплетный или орто-позитроний ($o-Ps$) с параллельным направлением спинов, распадающийся на три гамма-кванта; время жизни τ_i^0 свободного атома $o-Ps$ равно $\tau_i^0 = 1.4 \cdot 10^{-7}$ с; вероятность I_i образования $o-Ps$ составляет $\frac{3}{4}$ от суммарной вероятности образования Ps ,

2. синглетный или пара-позитроний ($p-Ps$) с антипараллельными спинами, распадающийся на два гамма-кванта; время жизни τ_s^0 свободного атома $p-Ps$ равно

$\tau_s^0 = 1.25 \cdot 10^{-10}$ с; вероятность I_s образования $p-Ps$ составляет $\frac{1}{4}$ от суммарной вероятности образования Ps .

Приведенные времена характеризуют вакуумные времена жизни $o-Ps$ и $p-Ps$. В конденсированной фазе время жизни $p-Ps$ практически не меняется, а время жизни $o-Ps$ существенно (~ в 100 раз) сокращается из-за изменения механизма его аннигиляции. В отличие от вакуума позитрон орто-позитрония аннигилирует в соударениях с молекулярными электронами, имеющими спины, направленные противоположно спину позитрона (*pick-off*-аннигиляция), что приводит к существенному (~ в 100 раз) сокращению его времени жизни и снимает запрет на 2γ -аннигиляцию. Время жизни свободных позитронов τ_{e^+} для большинства конденсированных сред равно $\tau_{e^+} \approx (0,3 \div 0,5) \cdot 10^{-9}$ с., а время жизни орто-позитрония зависит от свойств среды и меняется в широком диапазоне – от долей нс (водные растворы) до десятков нс (полимерные материалы).

Источники позитронов

Основным каналом получения позитронов являются радиоактивные источники (РИ) позитронов, в которых происходит реакция β -распада [1-3]. Ее схема приведена на рис. 1. Атомное ядро ${}^z A$ испускает позитрон (он обозначается β^+) и нейтрино (на схеме β -распада нейтрино обычно не показывается) и превращается в атомное ядро ${}^{z-1} A$ другого химического элемента. Причем конечное атомное ядро может оказаться в основном (испускается β_1^+) или возбужденном (испускается β_2^+) состоянии. Возбуждение атомного ядра снимается путем испускания γ -кванта. Наличие таких γ -квантов (на рис.1 обозначен γ_1) играет важную роль в методе измерения времени жизни позитронов в веществе.

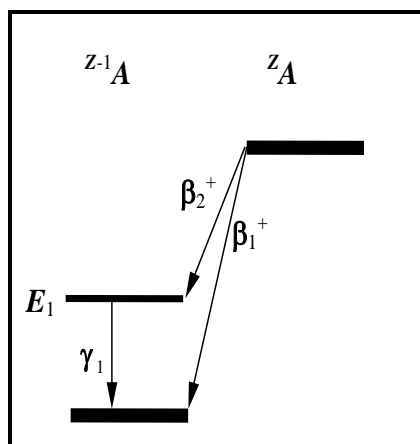


Рис. 1. Схема β -распада радиоактивного источника позитронов, используемого в методе аннигиляции позитронов

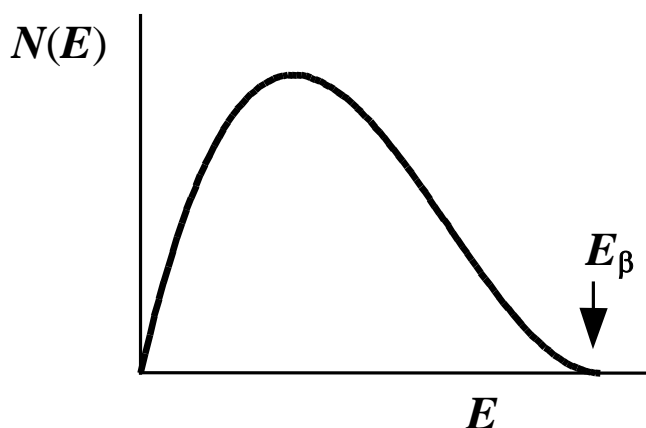


Рис. 2. Форма β -спектра радиоактивного источника позитронов

В силу законов β -распада [2] позитроны имеют непрерывное распределение по энергии. Форма спектра позитронов представлена на рис.2 и определяется выражением

$$N(E) = AF(Z, E)E(E_{\beta} - E)^2, \quad (1)$$

где A - нормировочная константа; $F(Z, E)$ - функция Ферми, учитывающая взаимодействие вылетающих из атомного ядра позитронов с самим ядром; Z - заряд атомного ядра; E - кинетическая энергия позитронов; E_{β} - энергия β -распада (верхняя граница β -спектра). Значения величины E_{β} для наиболее часто используемых в методе аннигиляции позитронов радиоактивных источников представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основные параметры радиоактивных источников позитронов, используемых в исследовании вещества с помощью позитронной аннигиляции

РИ	E_{β} , МэВ	%	μ , см ² /г	Период полураспада
²² Na	0,54	99,94	41,7	2,6 г.
⁶⁴ Cu	0,65	19	31,2	13 час

Ослабление пучка позитронов из РИ при прохождении вещества толщиной z происходит по экспоненциальному закону [2]

$$I_{+} = I_0 \exp(-\mu \rho z), \quad (2)$$

где μ - массовый коэффициент поглощения позитронов (ослабления позитронного пучка); ρ - плотность поглощающего (ослабляющего) вещества; I_0 - интенсивность падающего, а I_{+} - прошедшего излучения. Полуэмпирическая зависимость μ от E_{β} имеет довольно простой вид [2]

$$\mu = 17,0E_{\beta}^{-1,43}. \quad (3)$$

Здесь μ в см²/г, а E_{β} в МэВ. Видно, что массовый коэффициент поглощения позитронов из РИ не зависит от вида вещества поглотителя, а определяется только энергией β -распада.

В ряде случаев удобнее пользоваться не выражением (2), а формулой

$$I_{+} = I_0 \exp(-z/l), \quad (4)$$

которая определяет длину l поглощения (ослабления) позитронов из РИ в веществе

$$l = (\mu \rho)^{-1}. \quad (5)$$

Используя выражение (5), можно показать (см. табл. 1), что пробег позитронов из радиоактивных источников в большинстве веществ составляет десятки или, в крайнем

случае, сотни микрон. Таким образом, наиболее удобными во всех отношениях являются РИ позитронов на основе ^{22}Na и ^{64}Cu .

Кроме РИ с непрерывным энергетическим спектром позитронов начинают использоваться пучки монохроматических позитронов с изменяемой энергией позитронов [1-3]. Энергию позитронов в этих пучках обычно меняют в диапазоне от сотен электронвольт до десятков килоэлектронвольт в зависимости от требований конкретного эксперимента. Ускоренными позитронами облучают исследуемый образец. Так как энергия позитронов мала, то их пробеги в веществе образца составляют единицы или, в крайнем случае, десятки нанометров и, следовательно, регистрация этих позитронов позволяет получать информацию о свойствах очень тонких приповерхностных слоев твердого тела. К сожалению, в России пока отсутствуют установки для получения пучков монохроматических позитронов. Правда, в последнее время в ОИЯИ (Дубна) ведутся работы по созданию таких пучков.

Экспериментальные измерения параметров аннигиляции позитронов в среде

Метод ВРАФ

Измерение временных характеристик аннигиляции позитронов в среде лежит в основе одного из наиболее широко распространенных методов наблюдения Ps в среде – временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ) [1-3,14]. Основное его достоинство заключается в высокой скорости набора экспериментальной информации и простоте ее анализа. Схема установки приведена на рис.3, а вид экспериментальной установки - на рис.4. Радиоактивный источник 1, обычно Na^{22} ($T_{1/2} = 2,6$ года) с интенсивностью частиц $\sim (1-2)$ МБк, испускает позитроны, которые попадают в исследуемое вещество 2 и аннигилируют в нем. При помощи двух сцинтилляционных детекторов 3, 4 регистрируются гамма-квант с энергией 1,28 МэВ (старт – начало отсчета времени) перехода $\text{Na}^{22} \rightarrow \text{Ne}^{22} + e^+ + \gamma$ и один из гамма-квантов с энергией 0,511 МэВ, испущенных при аннигиляции позитрона (стоп-сигнал). (Позитрон и ядерный γ -квант (1,28 МэВ) испускаются практически одновременно с разницей $< 10^{-11}$ с). Оба детектора генерируют сигналы S_1 и S_2 , которые привязаны во времени к испусканию соответствующих γ -квантов. Таким образом, регистрация γ -кванта (1,28 МэВ) служит сигналом попадания позитрона в среду, а γ -квант (0,51 МэВ) свидетельствует о его гибели. Интервал времени между этими событиями измеряется с помощью системы блоков наносекундной электроники, включающей детекторы нуля во временных каналах, блоки амплитудного анализа, конвертор 5, преобразующий интервал времени в амплитуду сигнала. Спектр ВРАФ регистрируется многоканальным анализатором импульсов 6. Разрешающее время аппаратуры (полная ширина на полувысоте пика мгновенных совпадений от Co^{60}) современных установок (фирма «Ortec») составляет $\sim 0,2$ нсек. Пример спектра времени жизни позитронов в полиметилметакрилате (ПММА) показан на рис. 5. Он демонстрирует, что в полимерных материалах позитроны живут очень долго (до 16 нс и более), в то время как время жизни позитронов в кремнии лежит в диапазоне 0,2 - 0,3 нс.

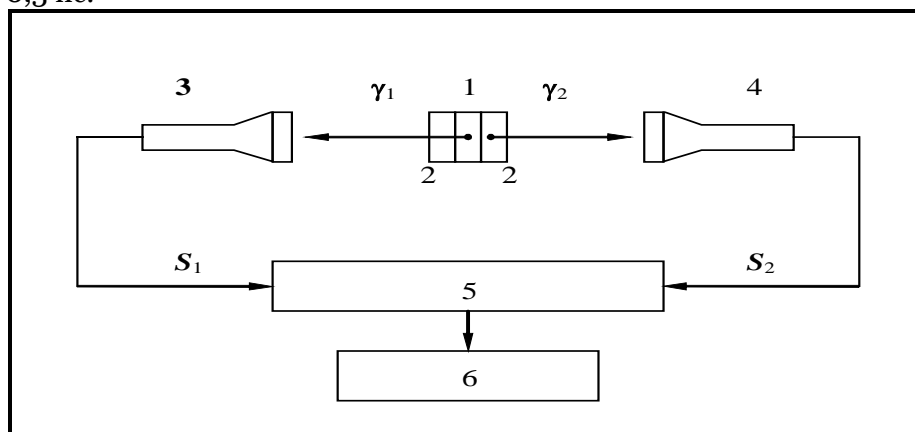


Рис. 3. Схема установки для измерения времени жизни позитронов

Наблюдаемый спектр является суперпозицией нескольких спектров с различными временами жизни и может быть представлен в виде

$$N(t) = \int R(t, t_1) \sum_{i=1}^n A_i \exp(-t_1/\tau_i) dt_1, \quad (6)$$

где $R(t, t_1)$ - приборная функция установки ВРАФ; n - число компонент в спектре; τ_i - время жизни позитронов в веществе; A_i - доля позитронов с этим временем жизни. Полуширина (ширина на половине высоты) приборной функции для большинства современных установок лежит в диапазоне 0,2 - 0,3 нс. Обработка спектров на ЭВМ (как правило, пользуются программой PATFIT) позволяет определить времена жизни позитронов в веществе, лежащие в диапазоне 0,1 - 30 нс, и вероятности различных каналов аннигиляции позитронов (o -Ps, p -Ps, e^+ и т.д.).



Рис. 4. Вид экспериментального временного спектрометра Университета технологии (Хельсинки). (Reino Aavikko, Klaus Rytsölä, J. Nissilä, K. Saarinen. Helsinki University of Technology, Laboratory of physics, Finland)

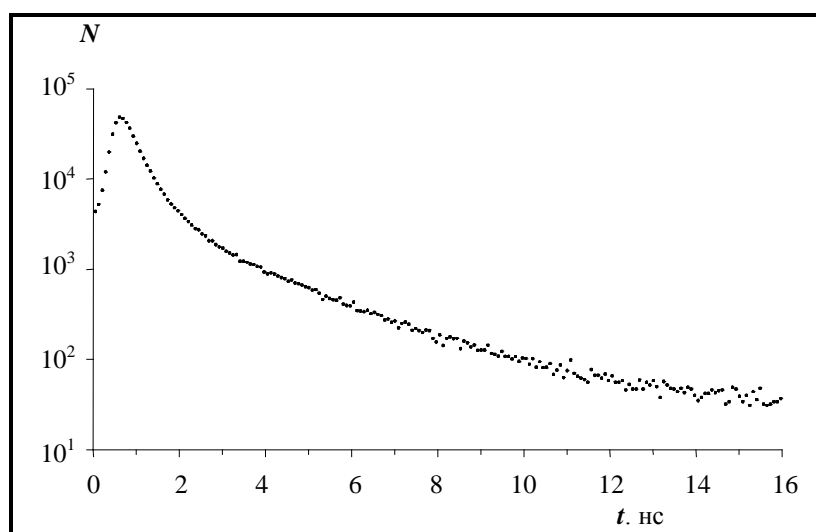


Рис. 5. Спектр времени жизни позитронов в ПММА

Метод УРАФ

Метод основан на измерении углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) [1-3, 13-15]. При аннигиляции электрон-позитронной пары выполняется закон сохранения зарядовой четности и энергии и импульса. Из этого следует, что при 2γ -аннигиляции покоящейся позитрон-электронной пары оба γ -кванта разлетаются в противоположных направлениях (угол разлета равен 180°) с одинаковой энергией $m_0c^2 = 0,511$ МэВ γ -квантов. Если же импульс пары p отличен от нуля, то углы (рис. 6) между направлениями разлета γ -квантов будут отличаться от 180° на величину θ (в лабораторной системе координат), а их энергия уже не будет равна $0,511$ МэВ. Диапазон изменения угла θ очень мал (меньше 1°). Распределение счета двойных совпадений по углам θ называют угловым распределением аннигиляционных фотонов (УРАФ). Если импульс пары $p \ll m_0c$, то угол θ определяется соотношением

$$\theta = p_{\perp} / m_0c, \tag{7}$$

а доплеровское уширение ΔE аннигиляционной линии дается выражением

$$\Delta E_{\gamma} = p_{\parallel}c/2. \tag{8}$$

здесь p_{\perp} и p_{\parallel} - поперечная и продольная составляющие импульса p , соответственно (рис. 6).

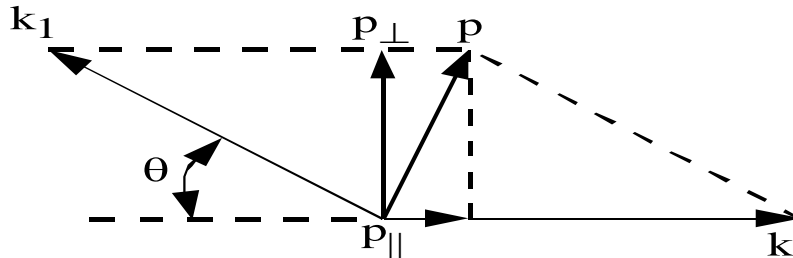


Рис. 6. Схема разлета γ -квантов при двухквантовой аннигиляции электрон-позитронной пары, k и k_1 – импульсы γ -квантов, p – импульс электрон-позитронной пары

Таким образом, измерение скорости счета совпадений γ -квантов при 2γ -аннигиляции в зависимости от угла θ (отклонение угла разлета γ -квантов от 180°) или доплеровского уширения аннигиляционной линии ($0,511$ МэВ) ΔE_{γ} позволяет определить импульс e^+e^- пар (или электронов, если импульс позитрона мал по сравнению с импульсом электрона).

Схема установки для измерения угловых распределений аннигиляционных фотонов представлена на рис.7 [1-3, 14, 15], а вид экспериментальной установки ИТЭФ - на рис. 8. Позитроны из радиоактивного источника 1 попадают в исследуемое вещество 2 и аннигилируют там с испусканием двух γ -квантов. Эти кванты разлетаются в разные стороны под некоторым углом друг к другу и регистрируются детекторами D_1 и D_2 . Для проведения некоторых исследований используется позитронный конвертор 5, который помещается между источником позитронов 1 и исследуемым веществом 2. Входные окна 3 детекторов γ -квантов D_1 и D_2 представляют собой щели с угловыми размерами θ_y и θ_z , расположенные параллельно друг другу и плоскости образца по разные стороны от образца (такая схема эксперимента называется параллельно-щелевая).

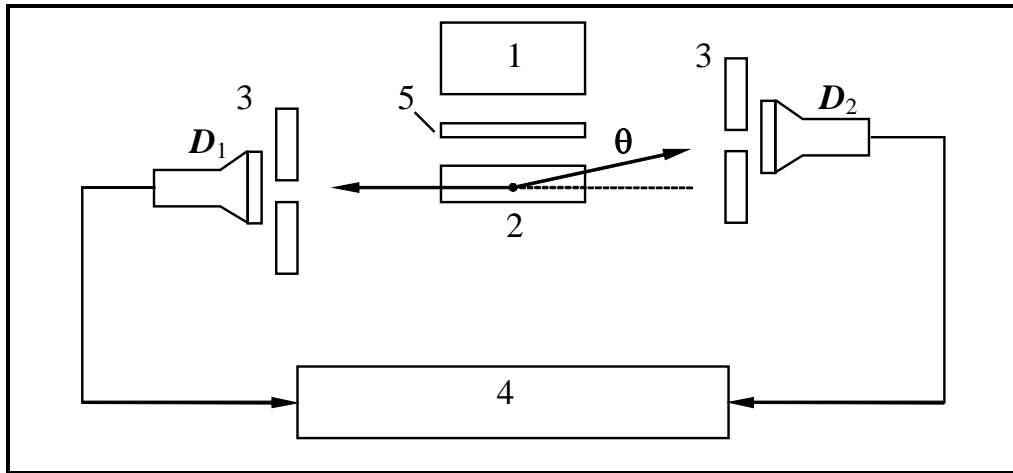


Рис. 7. Схема измерения угловых распределений аннигиляционных фотонов



Рис. 8. Вид экспериментальной установка УРАФ Института экспериментальной и теоретической физики им. А.И. Алиханова (Москва)

Условия, налагаемые на θ_y и θ_z , имеют вид

$$\theta_y = \frac{\Delta p_y}{m_e c} \gg 2 \frac{p_{\max}}{m_e c}, \quad \theta_z = \frac{\Delta p_z}{m_e c} \ll \frac{p_{\max}}{m_e c}, \quad (9)$$

где Δp_y , Δp_z - разрешения установки по проекциям импульса p_y и p_z ; m_e - масса электрона; c - скорость света; p_{\max} - максимальная величина импульса электрона в веществе.

Число γ - квантов, регистрируемых двумя детекторами одновременно (отбор таких случаев осуществляется схемой совпадений 4), описывается выражением

$$N_c(\theta) = A \int_{p_z - \frac{1}{2}\Delta p_z}^{p_z + \frac{1}{2}\Delta p_z} dp_z \int_{-\Delta p_y}^{+\Delta p_y} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} n_e(p_x, p_y, p_z) dp_x \quad (10)$$

где A - нормировочная константа; $n_e(p_x, p_y, p_z)$ - плотность распределения электронов по импульсам в исследуемом веществе. Учитывая условия (9), можно переписать (10) в виде

$$N_c(\theta) = A \Delta p_z \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} n_e(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y \cdot \quad (11)$$

Обычно в качестве УРАФ используется не $N_c(\theta)$, а $f(\theta)$ (вероятность); при этом выбирают нормировочную константу A в (12) и (13) такой, чтобы выполнялось условие нормировки

$$\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} f_i(\theta) d\theta = 1. \quad (12)$$

На рис. 9 и 10 в качестве примера приведены спектры УРАФ необлученной пластины р-типа и необлученной пластин кремния р-типа с пористым слоем кремния на поверхности.

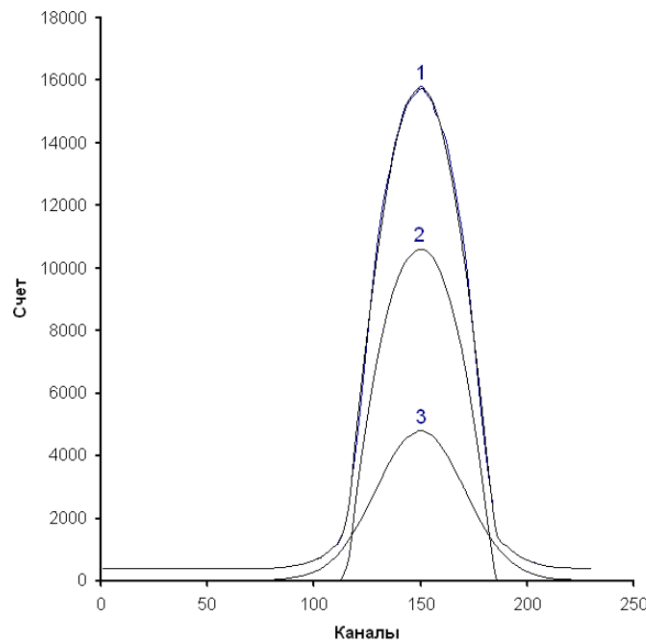


Рис. 9. Угловые распределения аннигиляционных фотонов в монокристаллических образцах кремния: Si-монокристаллический, зеркальный, р-тип, ориентация $\langle 111 \rangle$, КДБ – 10, $h = 340$ мкм): 1 – экспериментальная кривая УРАФ, 2,3 - параболическая и гауссова компоненты спектра соответственно. По оси абсцисс отложены номера каналов анализатора (цена канала 0,2 мрад), по оси ординат - счет двойных событий.

Таким образом, в параллельно-щелевой геометрии эксперимента число совпадений γ - квантов представляет собой интеграл от импульсной плотности электронов по двум проекциям импульса электрона, параллельным плоскости исследуемого образца. Это дает возможность проводить исследования третьей проекции импульса электрона, перпендикулярной плоскости образца. В случае сферической симметрии импульсного распределения электронов из результатов экспериментов с параллельно-щелевой геометрией можно определить плотность распределения электронов по импульсам [1-3]

$$n_e(p) = \frac{A}{\theta} \frac{\partial f(\theta)}{\partial \theta}, \quad (13)$$

где $p = \theta m_e c$ - импульс электрона.

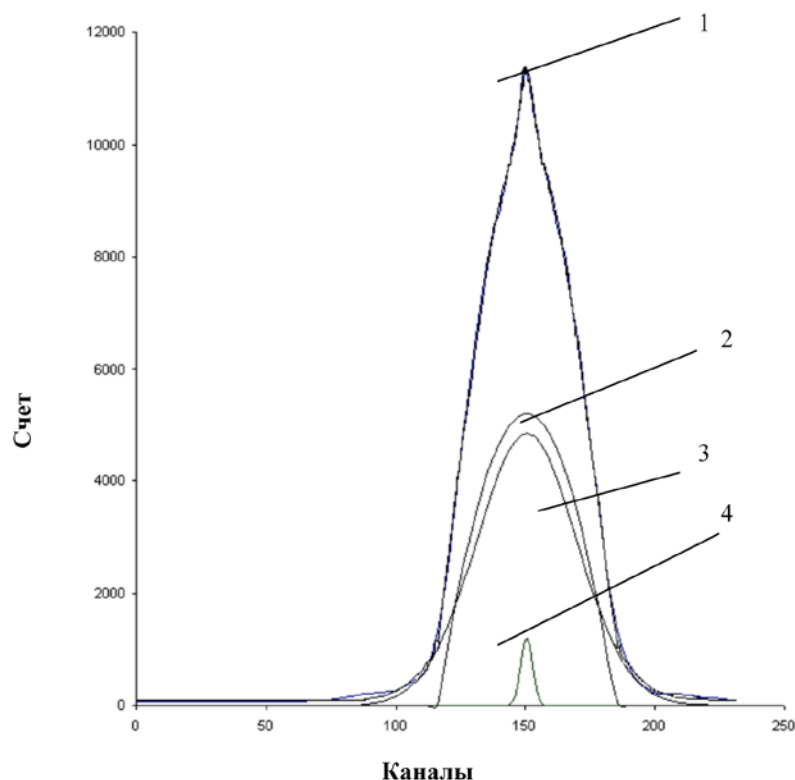


Рис. 10. Угловые распределения аннигиляционных фотонов в пористых образцах кремния: Si – пористый; $\langle 111 \rangle$; КДБ – 0,03; $h = 360 - 370$ мкм; $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2: 1$; пористость $45 \% \pm 3 \%$; (2 гаусса + парабола) (см. табл. 1)): 1 – экспериментальный суммарный спектр (сумма спектров 2, 3, 4), 2 – параболическая составляющая спектра, 3 – первая гауссова составляющая спектра, 4 – вторая гауссова составляющая спектра. По оси абсцисс отложены номера каналов анализатора (цена канала 0,2 мрад), по оси ординат – счет двойных событий.

Угловое разрешение современных установок достигает 0,3 мрад и менее при хорошей статистике ($10^4 - 10^5$ импульсов на точку в максимуме кривой $f(\theta)$), что позволяет получить детальную структуру кривых УРАФ (см., например, [1, 2])). Кривые УРАФ могут содержать узкую и широкую компоненты. Узкая компонента обычно обязана своим происхождением медленным атомам парапозитрония, а широкая - аннигиляции свободных позитронов или позитрона $o\text{-Ps}$ на электронах среды. При аннигиляции полностью термализованных атомов парапозитрония при комнатной температуре отклонение угла двух аннигиляционных γ -квантов от 180° составляет всего $\theta \approx 0,5$ мрад, а для широкой компоненты $\theta \approx 10$ мрад. Экспериментальные спектры хорошо описываются суперпозицией нескольких гауссовых функций, а в случае металлов добавляется параболическая составляющая. Каждая функция описывает определенный канал аннигиляции позитронов и характеризуется интенсивностью (вероятность аннигиляции) и дисперсией, однозначно связанной с энергией аннигилирующей пары.

Ниже рассматриваются методы определения размеров нанобъектов, их концентраций и химического состава среды, окружающей нанобъекты, по экспериментально измеряемым параметрам спектров ВРАФ и УРАФ для позитронов, аннигилирующих в пористых системах, дефектных материалах и наноматериалах и в полупроводниках типа германия и кремния, подвергнутых облучению различными элементарными частицами и γ -лучами, и других технически важных материалах на основе теоретических представлений, развитых в [18-24], и различные примеры их применений.

Определение размеров свободных объемов вакансий, пор, пустот в пористых системах, наноматериалах и дефектных материалах методом УРАФ

Обычно для расчетов размера пор используется простая модель, в которой полость моделируется сферической ямой с бесконечным потенциальным барьером радиуса R_0 . Позитрон и позитроний находятся в этой полости и аннигилируют в ней. При этом парапозитроний $p-Ps$ аннигилирует преимущественно на собственном электроны, а ортопозитроний $o-Ps$ и позитрон аннигилируют на электронах среды, окружающей полость. Чтобы обеспечить возможность pick-off-аннигиляции, постулируется, что в пограничной области размером ΔR происходит перекрытие волновых функций позитрона и позитрона, входящего в состав $o-Ps$, с волновыми функциями электронов среды. При этом радиус свободного объема поры R будет равен $R = R_0 - \Delta R$.

Простые квантовомеханические расчеты позволяют связать время жизни позитрона τ и ортопозитрония τ_3 в полости с размером полости R_0 и ΔR [19]

$$\tau(\tau_3) = \tau_b \left[\frac{\Delta R}{R_0} - \frac{\sin(2\pi\Delta R / R_0)}{2\pi} \right]^{-1} \quad (14)$$

В этой формуле $\tau_1 = \tau_b \approx 0,22$ нс [1-3] имеет смысл короткого времени жизни позитрона τ_1 или спинусредненного времени жизни позитрония $\tau_b = 0,5$ нс в объеме среды (вне поры или вакансии) [18-24].

Анализ аннигиляции $o-Ps$ в материалах с известными значениями радиусов пор в молекулярных твердых телах и цеолитах на основе уравнения (14) показал [19], что величина $\Delta R = R_0 - R = 1,66 \text{ \AA}$. Вообще говоря, значение величины ΔR зависит от природы вещества. Поэтому уравнение (1) в нашем случае пористого кремния и кремния, облученного протонами, можно применить лишь для оценок размеров радиусов пор. Отметим, что ВРАФ спектроскопия оказалась особо эффективным методом определения размеров пор и микропор и распределения пор по радиусам в пористых системах (адсорбенты, цеолиты, молекулярные твердые вещества и т.д.) [6,18-24].

Применим ту же самую квантовую модель Ps с целью получения связи между экспериментальными значениями $\theta_{1/2}$ (*FWHM* (full width half-maximum)) узкой компоненты УРАФ и радиусом свободного объема R . В этом случае соотношение между R и $\theta_{1/2}$ для парапозитрония ($p-Ps$) имеет вид [19]

$$R = \frac{16,60}{\theta_{1/2}} - \Delta R, \quad (15)$$

где R , ΔR и $\theta_{1/2}$ выражаются в \AA и *mrad* соответственно.

Используя уравнения (14), (15), можем оценивать радиусы свободных объемов в пористых системах, дефектных материалах и наноматериалах по измерению величин $\theta_{1/2}$ узкой компоненты методом УРАФ. Отметим, что в рассматриваемых нами случаях кремния и кварца для соотношения между R и $\theta_{1/2}$ рационально использовать приближенную формулу [1]

$$R \approx R_0 = 16,6 / \theta_{1/2}, \quad (16)$$

так как значение R_w для кремния в случае $p-Ps$ в литературе не встречается. В формуле (16) $\theta_{1/2}$ - ширина узкой компоненты в спектрах УРАФ, определяемая движением центра масс парапозитрония.

Преимущество метода УРАФ по сравнению с методом ВРАФ заключается в том, что метод УРАФ дает ориентационные зависимости R (вдоль направления измеряемых импульсов), в то время как метод ВРАФ дает средние значения величин R . Но при этом на измерения спектров УРАФ затрачивается больше времени, чем в методе ВРАФ. Ниже приводятся данные по определению размеров нанообъектов и их концентраций методом УРАФ для пористого кремния, подложек кремния, облученных протонами, основе

изложенных выше расчетных методов и экспериментальных данных, полученных ранее [2,3,15-17,25-31], и в ряде вновь проведенных экспериментов.

Определение радиусов пор и их концентраций в пористом кремнии

Данные табл. 2 и сравнение рис. 9,10 говорят о наличии пара - P_s в пористом кремнии. Экспериментальные спектры УРАФ этого образца пористого кремния хорошо аппроксимируются параболой (I_p) и двумя гауссианами (I_{g1} , I_{g2}). В бездефектных же кристаллах кремния (рис. 9) и ряде пористых образцов [2] (см. также табл. 3) эти спектры представляются суперпозицией параболы и гаусса.

Аннигиляция позитронов, характеризуемая параболической компонентой, может быть объяснена аннигиляцией позитронов на электронах валентной зоны кремния.

Таблица 2

Параметры исследуемых образцов монокристаллического и пористого кремния, особенности их получения и характеристики спектров УРАФ

№ п/п	Характеристика образца	$I_{g2}=S_{g1}/S_{sum}$	$I_{g1}=S_{g1}/S_{sum}$	$I_p=S_p/S_{sum}$	Примечание
164(1)	Si-монокристаллический, зеркальный, p-тип, <111>, КДБ-10, h=340 мкм.		0,665±0,035	0,335±0,031	
PR86	Si-пористый, <111>, КДБ-0,03, h=360-370 мкм, HF:C ₂ H ₅ OH=2:1, J=20 мА/см ²	0,015±0,003	0,493±0,052	0,492±0,044	Пористость ~ 45%±3%

Примечание: h – толщина пластин кремния, <111> - их кристаллографическая ориентация, КДБ – 0,03 – марка пластин кремния, легированных бором с удельным сопротивлением 0,03 ом·см, $I_g = S_{gi}/S_{sum}$ (i=1,2) – интенсивности гауссовых компонент, а $I_p = S_p/S_{sum}$ – интенсивность параболической компоненты в спектрах УРАФ (S_{sum} – суммарная площадь экспериментального спектра УРАФ, а S_{gi} и S_p – соответственно площади гауссовых и параболической компонент в этом спектре). J – плотность тока. $(\theta_{1/2})_{g2} = 0,8$ мрад, $(\theta_{1/2})_{g1} = 10,9$ мрад, $(\theta_{1/2})_p \approx 7$ мрад - ширины гауссовых ($g_i, i=1,2$) и параболической компонент.

В свою очередь широкая гауссова компонента I_{g1} обусловлена аннигиляцией позитронов и ортопозитрония по различным каналам в бездефектной части кристалла, объеме и на поверхности пор, а узкая гауссова компонента I_{g2} – аннигиляционным распадом парапозитрония в объеме пор. Полная ширина этой компоненты на полувысоте $FWHM$ составляет величину порядка $(\theta_{1/2})_{g2} = 0,8$ мрад, что соответствует кинетической энергии аннигилирующей электрон-позитронной пары 0,044 эВ, ее интенсивность порядка 1,5 %; а общий выход позитрония при этом в пористом кремнии достигает величины 6 %. Для определения радиусов ловушек позитронов в пористом кремнии (пор) R_{tr} по ширине $(\theta_{1/2})_{g2}$ (см. табл. 2) использовали формулу (16). Для экспериментального значения $(\theta_{1/2})_{g2} = 0,8$ мрад (см. выше) получили среднее значение радиуса пор $R_{tr} \approx 20,75 \text{ \AA} \approx 2 \text{ нм}$.

Таблица 3

Параметры исследуемых образцов пористого кремния, особенности их получения и характеристики спектров УРАФ

№	Вещество	Γ_g , мрад	$I_g = S_g/S_{sum}$	$E_{g, \text{ эВ}}$	Γ_p , мрад	$I_p = S_p/S_{sum}$
164(1)	Si, <111>, КДБ - 10 h = 340 мкм, p – тип	9,82 ± 0,13	0,335±0,031	6,65	6,99	0,665±0,035

Si 16	Si, пористый, <111>, КДБ – 0,03, h = 20 мкм, HF:C ₂ H ₅ OH = 1:1, J = 10 мА/см ² , T = 2400 °C	9,84 ± 0,19	0,341 ± 0,046	6,68 ± 0,03	6,85	0,659±0,052
PR86	Si-пористый, <111>, КДБ- 0,03, h=360мкм, Пористость ~ 45%±3% HF:C ₂ H ₅ OH=2:1, J=20 мА/см ² T = 2400 °C, поры вниз	9,11 ± 0,10	0,493±0,052	~5,73	6,78	0,492±0,044
PR16	Si, пористый, <111>, КДБ – 0,03, h = 20 мкм, HF:C ₂ H ₅ OH = 1:1, J = 10 мА/см ² , T = 2400 °C поры вниз	9,01 ± 0,09	0,483 ± 0,045	5,60 ± 0,01	6,74	0,517±0,041
PR17	Si, пористый, <111>, КДБ – 0,03, h = 20 мкм, HF:C ₂ H ₅ OH = 1:1, J = 10 мА/см ² , T = 2400 °C поры вниз+10 мин. в PdCl ₂	8,98 ± 0,09	0,511 ± 0,051	5,57 ± 0,01	6,83	0,489±0,044

Примечание к таблицам: h – толщина пластин кремния, <111> - их кристаллографическая ориентация, КДБ – марки пластин кремния, легированных бором, E и Φ – энергия и флюенс протонов, соответственно, (Γ_g, мрад) - ширина гауссовской компоненты с интенсивностью I_g = S_g/ S_{sum}, а (Γ_p, мрад) – угол отсечки для параболической компоненты с интенсивностью I_p = S_p/S_{sum} в спектрах УРАФ (S_{sum}-суммарная площадь экспериментального спектра УРАФ, а S_g и S_p – соответственно площади гауссовской и параболической компонент в этом спектре)

Рассмотрение кинетической схемы аннигиляционных распадов и превращения позитрона и позитрония в пористом слое дает возможность получить связь между их скоростью захвата k_{tr} порами и интенсивностью компоненты I_{g2} [25]

$$k_{tr} \cong I_{g2} \lambda_{cr}, \quad (17)$$

Здесь $\lambda_{cr} \approx \lambda_s = 0,8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ - скорость аннигиляционного распада пара - Ps. В свою очередь скорость аннигиляции позитрона может быть принята равной $\lambda_{cr} \approx (\lambda_1 = 1/\tau_1) \text{ с}^{-1}$ [28], где τ_1 - короткое время жизни позитрона в кристалле, а λ_1 - соответствующая скорость аннигиляции. Подставляя значение $I_{g2} \approx 0,015$ (см. табл. 2) и $\lambda_{cr} \approx 0,8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ в формулу (17), получаем среднюю скорость захвата пара - Ps порами $k_{tr} = 1,2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

Величина скорости захвата k_{tr} в свою очередь может быть определена на основе известного выражения

$$k_{tr} = \sigma_{tr} \nu N_{tr}, \quad (18)$$

Здесь σ_{tr} - среднее значение сечения захвата порами позитрония и позитрона; ν - скорость термализованного позитрония или позитрона; N_{tr} - средняя концентрация пор, чувствительных к термализованным объемным состояниям позитрония и позитрона. Таким образом, из приведенных выражений можно определить величины k_{tr} , N_{tr} и R_{tr} , если известны такие параметры, как λ_1 , $\sigma_{tr}(i)$ и ν . Средняя тепловая скорость позитрония при комнатной температуре $T = 293 \text{ K}$ оценивалась по формуле $\nu = (8k_0 T / \pi m_+^*)^{1/2} \approx 7,52 \cdot 10^6 \text{ см/с}$, для позитрона $\nu \approx 1,05 \cdot 10^7 \text{ см/с}$, где k_0 – постоянная Больцмана, $m_+^* \approx 2m_0$ - эффективная масса парапозитрония, $m_+^* \approx m_0$ - эффективная масса позитрона, $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ - масса свободного позитрона. Предполагаем, что сечение захвата позитронов и позитрония порами равно значению геометрического сечения дефекта $\sigma_{tr} \approx \pi R_{tr}^2 = 1,256 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$.

Имея определенные значения $R_{tr} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, k_{tr} и ν , определили по формуле (18) среднее значение концентрации центров захвата пара - Ps в пористом слое кремния $N_{tr} = k_{tr} / \sigma_{tr} \nu \approx 1,27 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Далее при сопоставлении данных табл. 3 для пористого и монокристаллического образцов следует, что основная часть позитронов аннигилирует в пористом кремнии из позитронных состояний непозитрониевого типа в объеме пор. Будем считать, что такого типа позитронные состояния являются позитронами, локализованными в объеме пор таким же образом, как и атомы позитрония.

Из данных табл. 3, согласно [15, 16, 26], разность между интенсивностями гауссовой компоненты $I_g(\text{Oxidized})$, то есть окисленными пластинами кремния, и $I_g(\text{Not oxidized})$ (исходной неокисленной пластиной) в спектрах УРАФ, может быть записана в виде

$$\Delta I_g = I_g(\text{Oxidized}) - I_g(\text{Not oxidized}) \sim k_{tr} \tau_1, \quad (19)$$

то есть среднее значение скорости захвата порами составляет величину

$$k_{tr} \sim \Delta I_g / \tau_1, \quad (20)$$

где $\Delta I_g = 0,665 - 0,493 = 0,172$ (см. табл. 2). С этим значением ΔI_g по формуле (20) для значения $\tau_1 = 2,19 \cdot 10^{-10}$ с получаем $k_{tr} \approx 7,9 \cdot 10^8$ с⁻¹.

Размер пор и энергию в месте аннигиляции на внешних валентных электронах E можно также найти, используя только данные УРАФ. Действительно, дисперсия σ гауссовых компонент спектров УРАФ, аппроксимированных нормальным законом распределения ошибок, однозначно связана с энергией E аннигилирующих электронно-позитронных пар, находящихся в поре радиуса R_r

$$E = \left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{mc^2}{2}\right) \sigma^2, \quad (21)$$

где $\sigma = \frac{(\theta_{1/2})_g}{2\sqrt{2 \ln 2}} = 0,425 \cdot (\theta_{1/2})_g$ мрад. Здесь $(\theta_{1/2})_g$ - полная ширина кривой УРАФ на

полувысоте. Поскольку в большинстве работ приводится не дисперсия, а ширина на полувысоте, приведем выражение, связывающее энергию аннигилирующей электронно-позитронной пары с полной шириной на полувысоте

$$E = 6,9 \cdot 10^{-2} (\theta_{1/2})_g^2 \quad (22)$$

Здесь E - энергия в эВ, а $(\theta_{1/2})_g$ - полная ширина кривой УРАФ на полувысоте в мрад.

Так для образцов кремния измеренная величина $(\theta_{1/2})_g$ составила 11,1 мрад и ей соответствует средняя энергия аннигилирующей электрон-позитронной пары, равная $E = 8,5$ эВ и обусловленная средней энергией электронов внешней оболочки атома кремния на стенке поры, которую можно принять равной энергии электрона на внешней оболочке изолированного атома кремния. При этом учитывается, что до аннигиляции позитрон и позитроний успевают термализоваться, и измеренная энергия определяется, в основном, энергией электрона. Табличное значение энергии для электронной внешней оболочки кремния $E(\text{Si}) = 8,1517$ эВ [32]. Как видим, согласие этих величин энергий E и $E(\text{Si})$ вполне удовлетворительное. Таким образом, позитроны аннигилируют в основном на внешних валентных электронах атомов кремния «стенки» поры. Можно полагать, что разность величин $E - E(\text{Si}) = 0,35$ эВ обусловлена вкладом энергии связи позитрона, находящегося в сферическом дефекте (поре) в энергию аннигилирующих электронно-позитронных пар. В этом случае для определения размера пор рационально использовать выражение

$$R = \left(\frac{18,84}{E - E(\text{Si})}\right)^{1/2}, \quad (23)$$

Здесь величины имеют размерности R в Å, E в эВ. Таким образом, при значении $E = 0,35$ эВ размер пор равен 7,34 Å. Видим, что это значение размера пор примерно в 3 раза меньше размера пор, определенного по энергии связи парапозитрония в поре.

На наш взгляд имеются две основные причины этих расхождений. Во-первых, глубина проникновения парапозитрония в объем кристаллического скелета пор гораздо больше, чем

для позитрона. Во-вторых, окисленная поверхность пористого кремния имеет очень сложный состав и строение. Поэтому позитрон локализуется именно в этой поверхностной пленке и претерпевает аннигиляцию именно в ней. Можно предположить, что определяющую роль играет процесс аннигиляции позитронов в слое SiO_2 , покрывающего поверхность пор в пористом кремнии. Отсюда можно принять в качестве ширины $(\theta_{1/2})_{g1}$ величину 10,9 мрад в аморфных пленках кремния [1]. Расчет по формуле (22) для этого значения $(\theta_{1/2})_{g1} \approx 10,9$ мрад дает значение энергии $E - E(Si) = 8,20 - 8,15 = 0,05$ эВ. Оценка по формуле (16) дает в этом случае значение размера пор $R \approx 28 \text{ \AA}$. Это значение радиуса пор близко к значению $R \approx 20 \text{ \AA}$, определенному по аннигиляционным характеристикам парапозитрония. Далее со значением $R_{ir} \approx 28 \text{ \AA}$ определили сечение захвата позитрона дефектами $\sigma_{ir} \approx \pi R_{ir}^2 \approx 2,461 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$. Для оценок средних значений концентраций пор по формуле (6) приняли $k_{ir} \approx 7,9 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, $\sigma_{ir} \approx 2,461 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$ и $v \approx 10^7 \text{ см/с}$. Получили значение концентрации пор $N_{ir} = k_{ir} / v \cdot \sigma_{ir} = 3,21 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Согласно этим данным можно полагать, что эффективными свободными центрами (областями захвата позитронов и позитрония) являются, скорее всего, цилиндрические ультрамикropоры и микropоры с размерами порядка 2 нм, находящиеся в пористом слое кремния. Зная общую пористость (45%) и средний объем поры, можем оценить концентрацию пор из простых геометрических соображений и, сравнив ее с рассчитанной N_{ir} , проверить достоверность принятых приближений. Определенному нами среднему размеру цилиндрических пор $R_{ir} \approx 2$ нм соответствует ее средний объем $V_{ir} = \pi R_{ir}^2 \cdot h = 1,26 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3$. Здесь h - толщина слоя пористого кремния. Для случая «плотной упаковки» таких пор их концентрация, исходя из величины общей пористости 0,45, могла бы быть равной $N_{ir}^G \sim 0,45 / V_{ir} = 3,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Расхождения величины N_{ir}^G с нами определенными концентрациями $N_{ir} = 3,21 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ не очень велики, что говорит о правильности предложенной модели. Таким образом, изученные методом позитронной аннигиляционной спектроскопии характеристики образца пористого кремния на примере образца PR86 говорят о том, что здесь имеют место микropористые цилиндрические объекты с размерами порядка 2 нм и концентрацией порядка 10^{15} см^{-3} .

Полученные результаты позволяют надеяться, что дальнейшие исследования дадут возможность связать параметры аннигиляционных спектров с размерами пор и их топологией.

Определения радиусов нанообъектов и их концентраций в пластинах кремния, облученных протонами

Исследуемые образцы размерами $\sim 10 \times 20 \times 10 \text{ мм}^3$ были вырезаны из целых подложек кремния n -типа с ориентацией $\langle 100 \rangle$. Для исследований были выбраны четыре образца, обозначаемых нами как Si 10 (исходный необлученный образец), Si 12, Si 14, Si 15 (образцы кремния, облученные протонами с энергией E и флюенсом Φ). Параметры исследуемых пластин кремния, особенности их получения и основные характеристики спектров УРАФ приведены в табл. 4.

Разность между интенсивностями гауссовой компоненты I_g (Irradiated), то есть облученными пластинами кремния, и I_g (Not irradiated) (исходной необлученной пластиной) в спектрах УРАФ определяется формулой вида (19). Оценим значение k_{ir} для значения $\Delta I_g = 0,293 - 0,256 = 0,037$ (см. значения I_g последней и первой строк табл. 2). Для этого значения ΔI_g по формуле (20) для значения $\tau_1 = 2,19 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ [33] получаем $k_{ir} \approx 1,7 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

Размер вакансий, комплексов вакансий или пор и энергий в предположении их сферической геометрии в месте аннигиляции на внешних валентных электронах E можно также найти, используя только данные УРАФ. Действительно, дисперсия σ гауссовых компонент спектров УРАФ, аппроксимированных нормальным законом распределения ошибок, однозначно связана с энергией E аннигилирующих электронно-позитронных пар,

находящихся в поре радиуса R_{tr} , дается формулами вида (21) и (22). Так для образцов кремния измеренная величина $(\theta_{1/2})_g$ составила 11,1 мрад, и ей соответствует средняя энергия аннигилирующей электрон-позитронной пары, равная $E = 8,5$ эВ и обусловленная средней энергией электронов внешней оболочки атома кремния на стенке поры, которую можно принять равной энергии электрона на внешней оболочке изолированного атома кремния.

Таблица 4

Параметры облученных протонами образцов кремния n - типа, особенности их получения и характеристики спектров УРАФ

№ образца	Вещество	$(\theta_g)_{1/2}$, мрад	$I_g = S_g/S_{sum}$	$(\theta_p)_{1/2}$, мрад	$I_p = S_p/S_{sum}$	Примечание
Si 10	Si, <100>, КЭФ - 4,5, h = 455 мкм, n - тип	$11,0 \pm 0,3$	$0,256 \pm 0,04$	6,98	$0,744 \pm 0,049$	
Si 12	Si, <100>, КЭФ - 4,5 h = 415 мкм	$11,1 \pm 0,32$	$0,256 \pm 0,04$	6,93	$0,735 \pm 0,051$	Облучен протонами E = 40 кэВ, $\Phi = 5 \cdot 10^{16}$ см ⁻²
Si 14	Si, <100>, КЭФ 2 - 3, h = 418 мкм	$11,1 \pm 0,27$	$0,283 \pm 0,04$	6,94	$0,717 \pm 0,045$	Облучен протонами E = 150 кэВ, $\Phi = 4 \cdot 10^{16}$ см ⁻²
Si 15	Si, <100>, КЭФ 2 - 3 h = 418 мкм	$11,1 \pm 0,28$	$0,293 \pm 0,041$	6,81	$0,707 \pm 0,047$	Облучен протонами E = 150 кэВ, $\Phi = 4 \cdot 10^6$ см ⁻²

Примечание к таблице 2: h – толщина пластин кремния, <100> - их кристаллографическая ориентация, КЭФ - 4,5 – марка пластин кремния, легированных фосфором с удельными сопротивлениями 4,5 и 2-3 ом·см, E и Φ – энергия и флюенс протонов, соответственно, $(\theta_g)_{1/2}$, мрад) - ширина гауссовой компоненты с интенсивностью $I_g = S_g/S_{sum}$, а (θ_p) , мрад) – угол отсечки для параболической компоненты с интенсивностью $I_p = S_p/S_{sum}$ в спектрах УРАФ (S_{sum} - суммарное число счета совпадений, а S_g и S_p – скорости счета совпадений, соответствующие гауссовой и параболической компонентам в кривых УРАФ).

При этом учитывается, что до аннигиляции позитрон и позитроний успевают термализоваться и измеренная энергия определяется, в основном, энергией электрона. Табличное значение энергии для $Si(3p^2 - 3P_0)$ электронной внешней оболочки кремния $E(Si) = 8,1517$ эВ [32]. Как видим, согласие этих величин энергий E и $E(Si)$ вполне удовлетворительное. Таким образом, позитроны аннигилируют в основном на внешних валентных электронах атомов кремния «стенки» поры. Можно полагать, что разность величин $E - E(Si) = 0,35$ эВ обусловлена вкладом энергии позитрона, находящегося в сферическом дефекте, в энергию аннигилирующих электронно-позитронных пар.

Далее, используя уравнение (14), по рис.11 определили для сравнения радиусы свободных объемов вакансий по измерению величин времен жизни позитронов в кремнии, облученном электронами и протонами, методом ВРАФ.

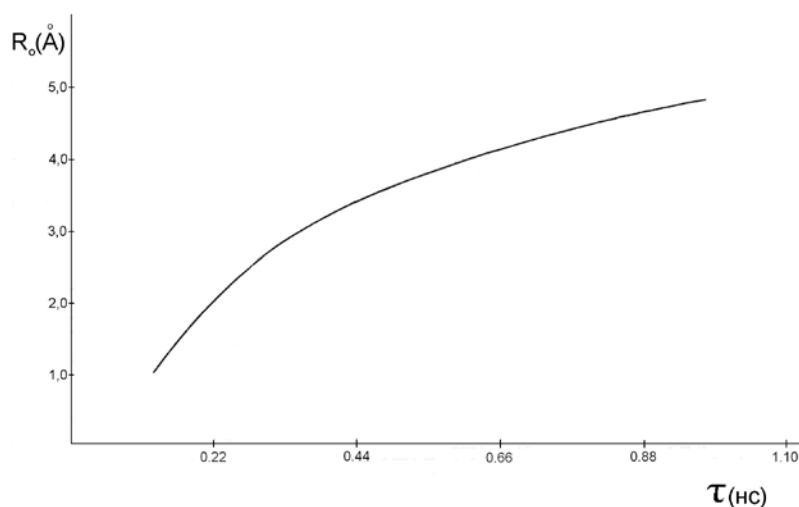


Рис. 11. Зависимость времени жизни τ позитрона в порах от значений эффективного радиуса R_0 пор в Si. Расчет проводился по формуле (14) для значений $\Delta R=1,66 \text{ \AA}$ [19] и $\tau_b = 0,219 \text{ нс}$ [33]

Среднее значение эффективного радиуса радиационных дефектов, определенное по формуле (14) по усредненному значению времени жизни, составила величину порядка $R_{tr} \equiv R_0 \approx 1,7 \text{ \AA}$. Таким образом, если считать, что в вакансии находится позитрон, а не позитроний, и он аннигилирует на электронах материала стенки, то его энергия в яме должна быть порядка 0,35 эВ при $E = 11,1 \text{ эВ}$. Так как энергия частицы, находящейся в потенциальной яме, определяется размером ямы, то такой энергии позитрона, исходя из формулы (14), должна соответствовать яма с радиусом $\bar{R}_{tr} \leq 10,4 \text{ \AA}$ для значения $(\theta_{1/2})_g = 11,1 \text{ мрад}$. Постоянная решетки кремния равна $a = 5,43 \text{ \AA}$, а среднее значение межатомного расстояния в кремнии равно $r_{Si} = 2,087 \text{ \AA}$. Таким образом, сопоставление значений радиусов, измеренных по методу ВРАФ $R_{tr} \approx 1,7 \text{ \AA}$ и $r_{Si} = 2,087 \text{ \AA}$ говорит об удовлетворительном характере используемых моделей. Далее со значением $R_{tr} \approx 1,7 \text{ \AA}$ определили среднее значение сечения захвата позитрона дефектами $\sigma_{tr} \approx \pi R_{tr}^2 \approx 9 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

Таблица 5

Параметры облученных протонами образцов кремния p - типа, особенности их получения и характеристики спектров УРАФ

№ образца	Характеристика образца	Примечание
164(1)	Si-монокристаллический, зеркальный, <111>, КДБ-10, h=340 мкм.	11 степень обработки
165(2)	Si-монокристаллический, зеркальный, <111>, КДБ-10, h=340 мкм, облучен протонами: E=3 МэВ, $\Phi=1,03 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$	11 степень обработки
163(3)	Si-монокристаллический, зеркальный, <111>, КДБ-10, h=340 мкм, облучен протонами: E=3 МэВ, $\Phi=4,3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$	11 степень обработки
153(4)	Si-монокристаллический, полированный, p-тип, <111>, КДБ-10/20, h=490 мкм, $\rho=9,8-10,0 \text{ ом}\cdot\text{см}$	
166(5)	Si-монокристаллический, полированный, p-тип, <111>, КДБ-10/20, h=490 мкм, $\rho=9,8-10,0 \text{ ом}\cdot\text{см}$, облучен	

	протонами: $E=3$ МэВ, $\Phi=5,15 \times 10^{15} \text{см}^{-2}$	
152(6)	Si-монокристаллический, шлифованный, р-тип, <111>, КДБ-10, $h = 500$ мкм, $\rho=8,6$ ом·см.	
154(7)	Si-монокристаллический, шлифованный, р-тип, <111>, КДБ-10, $h = 500$ мкм, $\rho=8,6$ ом·см, облучен протонами: $E=3$ МэВ, $\Phi=6,88 \times 10^{15} \text{см}^{-2}$	Пучок смещен от центра мишени на 22 мм.
155(8)	Si-монокристаллический, шлифованный, р-тип, <111>, КДБ-10, $h=500$ мкм, $\rho=8,6$ ом·см, облучен протонами: $E=3$ МэВ, $\Phi=7 \times 10^{15} \text{см}^{-2}$	Пучок по центру мишени.
162(9)	Si-монокристаллический, шлифованный, р-тип, <111>, КДБ-10, $h=500$ мкм, $\rho=8,6$ ом·см, облучен протонами: $E=3$ МэВ, $\Phi=1,9 \times 10^{16} \text{см}^{-2}$	

Получили по формуле (18) значение концентрации радиационных дефектов в кремнии n -типа с ориентацией (100), равное $N_{tr} \approx 2 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$, а в кремнии p -типа с ориентацией (111) [15, 16] - $N_{tr} = \cdot 10^{16} - 10^{17} \text{см}^{-3}$ (см. табл.5-7).

Таблица 6

Характеристики спектров УРАФ исследуемых образцов Si р-типа и параметры радиационных дефектов

№ образца	$I_g=S_g/S_{sum}$	$I_p=S_p/S_{sum}$	$k_{tr} \cdot 10^{-9}, \text{с}^{-1}$	$R_{tr}, \text{Å}$	$N_{tr} \cdot 10^{-17}, \text{см}^{-3}$
164(1)	0,335±0,031	0,665±0,035			
165(2)	0,600±0,030	0,400±0,022	1,2	1,6	1,5
163(3)	0,589±0,028	0,411±0,021	1,15	1,6	1,4
153(4)	0,330±0,029	0,670±0,034		1,6	
166(5)	0,373±0,032	0,627±0,034	0,19	1,6	0,2
152(6)	0,305±0,029	0,695±0,035			
154(7)	0,446±0,049	0,554±0,047	0,63	1,6	0,6
155(8)	0,332±0,029	0,668±0,035	-	-	-
162(9)	0,512±0,026	0,488±0,022	0,93	1,6	1,0

Таблица 7

Параметры исследуемых образцов Si р-типа, особенности их получения и характеристики спектров УРАФ

№ образца	Характеристика образца	$I_g=S_g/S_{sum}$	$I_p = S_p/S_{sum}$	$N_{tr} \cdot 10^{-16}, \text{см}^{-3}$
164(1)	Si-монокристаллический, зеркальный, р-тип, <111>, КДБ-10, $h=340$ мкм.	0,335±0,031	0,665±0,035	
153(4)	Si-монокристаллический, полированный, р-тип, <111>, КДБ-10/20, $h = 490$ мкм, $\rho=9,8-10,0$ ом·см	0,330±0,029	0,670±0,034	1,63
152(6)	Si-монокристаллический, шлифованный, р-тип, <111>, КДБ-10, $h = 500$ мкм, $\rho=8,6$ ом·см.	0,305±0,029	0,695±0,035	1,60

Примечание: h – толщина пластин кремния, <111> - их кристаллографическая ориентация, КДБ-10 и КДБ-10/20 – марки пластин кремния, легированных бором, E и Φ – энергия и флюенс протонов, соответственно, $I_g = S_g/S_{sum}$ – интенсивность гауссовой компоненты, а $I_p = S_p/S_{sum}$ – интенсивность параболической компоненты в спектрах УРАФ (S_{sum} – суммарная площадь экспериментального спектра УРАФ, а S_g и S_p – соответственно площади гауссовой и параболической компонент).

На основании вышеизложенного можно полагать, что в исследованных нами пластинах кремния *n*- типа и *p*-типа, облученных протонами, обнаруживаются прежде всего радиационные дефекты типа моновакансий V и их комплексов [2, 30, 31]. Именно точечные радиационные дефекты с размерами (диаметрами) порядка от 2 до 10 Å являются эффективными центрами захвата позитронов. Таким образом, позитронный метод позволяет эффективно оценивать концентрации точечных радиационных дефектов в кремнии с размерами ≤ 1 нм, практически недоступных для наблюдения с помощью существующих на практике методов. Отметим, что именно позитронные методы позволили прямо установить тот факт, что в различных дефектных твердых телах точечным дефектам принадлежит преобладающая роль.

Отметим недавнее достижение рентгеновской микроскопии по определению размеров нанообъектов [34]. Удивительный аппарат Titan (самый мощный в Мире рентгеновский микроскоп), созданный в рамках американско-европейского проекта **TEAM**, получил изображения с рекордным разрешением 0,05 нанометра. Это равно четверти поперечника атома углерода. Чтобы понять, какие новый инструмент открывает возможности по изучению материалов или биологических молекул, нужно добавить, что диаметр спирали ДНК составляет целых 2 нанометра. Однако определять концентрации нанообъектов этим методом очень затруднительно, Позитронный же метод может служить ценным дополнением к рентгеновским методам, так как позволяет измерять средние размеры и средние концентрации нанообъектов. Сопоставление результатов этих методов может позволить определять и контролировать концентрации и размеры нанообъектов в различных материалах и наноматериалах.

Определение радиусов свободных объемов и их концентраций в монокристаллах кварца, облученных протонами

Как показали наши эксперименты [35], при аннигиляции полностью термализованных атомов парапозитрония в монокристаллах кварца в интервале температур 288-633K, полная ширина узкой компоненты на ее полувысоте $(\theta_{1/2})_{g2}$ с интенсивностью I_{g2} составляет всего $(\theta_{1/2})_{g2} \approx 1,03 \div 1,25$ мрад, а для широкой компоненты с интенсивностью I_{g1} полная ширина $(\theta_{1/2})_{g1} \approx 10$ мрад (см. табл. 8).

Таблица 8

Параметры аннигиляции позитронов в кварце при разных температурах

T, K	$(\theta_{1/2})_{g2}$, мрад	I_{g2}	$(\theta_{1/2})_{g1}$, мрад	I_{g1}	R_{tr}^0 , Å
633	1,25÷0,05	0,0300÷ 0,0026	10,70÷0,05	0,9700÷ 0,0210	13,3
473	1,18÷0,04	0,0326÷ 0,0021	11,00÷0,04	0,9674÷ 0,0170	14,1
288	1,02÷0,05	0,0359÷ 0,0041	10,70÷0,09	0,9641÷ 0,0320	16,3

Эти данные позволяют говорить о наличии парапозитрония в монокристаллах кварца. Общий выход позитрония в кварце достигает величины порядка 12 %, а его энергии порядка 0,025 – 0,06 эВ. Следует отметить, что взаимодействие делокализованного парапозитрония с кристаллической решеткой кварца приводит к появлению боковых пиков при углах, обратно пропорциональных значению вектора обратной решетки. В тоже время эти боковые пики полностью отсутствуют в монокристаллах кварца, содержащих максимально высокие значения концентрации примесей [35]. По-видимому, это обстоятельство говорит о том, что атом пара -Ps в данном случае локализуется в монокристаллах кварца, содержащих максимально высокие значения концентрации радиационных дефектов (например, вакансий (полостей) определенного объема с радиусом порядка постоянной решетки кварца). Среднее значение этого радиуса полости, моделируемой потенциальной ямой радиусом R_{tr} с бесконечным высоким потенциальным барьером, в которой происходит

аннигиляция позитрония в кварце, оцененное по формуле (3), также приведено в табл. 5. Отметим, что зависимость интенсивности узкой компоненты $I_{g2} = S_2 / S_{sum}$ (табл. 6) от температуры довольно слабая, что, в общем, удовлетворяет теоретической зависимости I_{g2} , полученной в работах [24, 25]. Здесь S_2 - скорость счета совпадений, то есть площадь, соответствующая интенсивности I_{g2} в спектрах УРАФ, а S_{sum} - суммарное число совпадений. Из табл. 6 видим, что радиусы локализации атома пара - Ps зависят от температуры и изменяются в температурном интервале от 288 К до 623 К от значения 16,3 Å при 288 К до значения 13,3 Å при 623 К. Объяснение такой аномальной зависимости R_{tr} может быть сделано в рамках концепции квазичастичного состояния пара- Ps , обусловленного Ps -фононным взаимодействием этого локализованного атома с колебательными состояниями дефектов структуры кристалла [36,37]. При этом эффективная масса пара- Ps с повышением температуры уменьшается. Это ни что иное, как квантовый эффект, обусловленный затуханием квазичастичного состояния позитрония в кристалле. Такого рода эффект приводит к росту значений $(\theta_{1/2})_{g2}$, а следовательно к уменьшению R_{tr} (табл. 8). Далее из данных табл. 8 определили концентрацию центров захвата пара - Ps в кварце: при $R_{tr} \approx 12 \cdot 10^{-8}$ см, $I_{g2} \approx 0,03$, $N_{tr} = I_{g2} \lambda_{tr} / \pi R_{tr}^2 v \approx 4,2 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Согласно этим данным можно полагать, что областями захвата позитрония являются, скорее всего, вакансии или дивакансии, возникающие в результате упругих напряжений, обусловленных примесями внедрения и радиационными нарушениями в объеме кристалла кварца [35].

Определение радиусов свободных объемов пор и их концентраций в порошках кварца

В случае порошков кварца с различными размерами частиц спектры УРАФ разлагались на две ($\chi^2 \sim 1,7$) и три ($\chi^2 \sim 0,6$) компоненты с интенсивностями I_{gi} и ширинами $(\theta_{1/2})_{gi}$ (табл. 9).

Таблица 9

Результаты обработки экспериментальных данных программой ACARFIT образцов кварцевых порошков

№ образца	Число компонент	FWHM $(\theta_{1/2})_{gi}$, мрад			I_{gi} , %			R_{tri} [Å]	
		$(\theta_{1/2})_{g1}$	$(\theta_{1/2})_{g2}$	$(\theta_{1/2})_{g3}$	I_{g1}	I_{g2}	I_{g3}	R_{tr2}	R_{tr3}
N1	2G	9.5	1.7	-	90	10	-	9.76	
	3G	9.6	2.5	1.3	88	8	4	6.6	12.8
N2	2G	9.1	1.7	-	83	17	-	9.8	
	3G	9.5	2.6	1.1	79	13	8	6.4	15
N3	2G	8.6	1.8	-	86	14		9.2	
	3G	9.1	2.4	1.0	84	12	4	6.9	16.6
N4	2G	9.3	1.4	-	76	24	-	11.9	
	3G	9.5	1.6	0.6	76	22	2	10.4	28
N5	2G	9.5	1.4	-	82	18	-	11.9	
	3G	9.7	2.0	1.2	81	10	9	8.3	13.8

Исходя из значений χ^2 , предпочтение было сделано для случая разложения спектров на три компоненты. Результаты математической обработки спектров УРАФ с помощью программы ACARFIT (см. табл. 1) показывают, что во всех образцах порошков кварца имеется высокоинтенсивная ($I_{g2} = (10-24)$ %) узкая позитрониевая компонента ($(\theta_{1/2})_{g2} \approx 1$ мрад). Сигма широкой гауссовой компоненты оставалась практически неизменной (~ 4 мрад). Так как в монокристаллическом кварце [35] интенсивность узкой

компоненты не превышает 5%, возникновение высокоинтенсивной позитрониевой компоненты связано с наличием нанометровых пор и поверхностью микрочастиц порошка [38].

Компоненту с интенсивностью I_{g1} и шириной $(\theta_{1/2})_{g1}$ относили к аннигиляции позитронов и позитронов, входящих в состав орто - Ps , на валентных электронах кварца (вероятнее всего на электронах анионов кислорода кварца при свободных столкновениях и из связанных состояний квазиатомных систем позитрон-анион [38]). Компоненты с интенсивностями I_{g2} , I_{g3} и ширинами $(\theta_{1/2})_{g2}$, $(\theta_{1/2})_{g3}$ относили к аннигиляции пара - Ps , захваченного ловушками различного типа с радиусами R_{tr2} , R_{tr3} в пространстве порошка. В этом случае для определения радиусов R_{tr2} , R_{tr3} использовали формулу (3). Получили для значений $(\bar{\theta}_{1/2})_{g2} \approx 1,91$ мрад, $\bar{I}_{g2} = 14,8$ %, $(\bar{R}_{tr2}) = 9$ Å среднюю концентрацию ловушек сорта ($tr2$), равную $(\bar{N}_{tr})_2 \approx 5,8 \cdot 10^{15}$ см⁻³, а при $(\bar{\theta}_{1/2})_{g3} \approx 1,04$ мрад, $\bar{I}_{g3} = 5,4$ %, $(\bar{R}_{tr3}) = 16,0$ Å для ловушек сорта ($tr3$) - $(\bar{N}_{tr})_3 \approx 5,8 \cdot 10^{14}$ см⁻³. На основании этих данных можно сделать предположение, что к ловушкам сорта ($tr2$) относятся центры захвата пара - Ps в местах контактов поверхности, например, трех частиц кварца (поры нанометровых размеров и возможно поверхность частиц порошка), а к ловушкам сорта ($tr3$) - поры (пустоты) в объеме частиц кварца, обусловленные отсутствием частиц [6, 39].

Таким образом, проведенные нами исследования позитронной аннигиляции в порошках кварца показали, что позитроны эффективно зондируют различные свободные объемы в этих образцах кварца.

Определение размеров нанодфектов вакансионного типа в ангстремных диапазонах методами позитронной аннигиляционной спектроскопии (комбинация методов ВРАФ и УРАФ)

Создание современных материалов с заданными характеристиками требует разработки методик контроля изменений микроскопических свойств этих материалов при различных условиях их создания и последующих дополнительных технологических операциях, направленных на изменения свойств материалов, придающих им заданные эксплуатационные характеристики. Технологические операции, производимые над материалами, сопровождаются изменениями их структуры и размерами дефектов в них и, как следствие, изменениями электронной структуры материалов. В тесной связи со структурными изменениями находится возможность зарождения новой фазы в материале, которая характеризуется локальным изменением электронной структуры.

Исследование свойств конструкционных материалов с помощью аннигиляции позитронов основывается на том, что характеристики аннигиляции позитронов зависят от структурного состояния сплава. Предметом исследования могут быть электронная плотность в месте аннигиляции позитрона, тип и концентрация дефектов, наличие нескольких фаз при данном химическом составе сплава и термообработке. Наилучшие результаты получаются в том случае, когда применяется комплекс методов: измерение времени жизни позитронов в веществе (ВРАФ) и измерение углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) [53].

Измерения аннигиляционных спектров позитронов позволяют судить об электронной структуре среды, образовании и эволюции дефектов, о кинетике внутритрековых физико-химических процессов в исследуемой среде. В последние годы число позитронных спектрометров в различных научных центрах резко увеличивается. Это связано с тем, что ПАС, как правило, дает уникальную информацию о строении вещества, которая оказывается недоступна для изучения другими экспериментальными методами. Кроме того, ПАС относится к числу неразрушающих методов исследования - то есть ее применение не исключает последующее изучение того же самого объекта другими методами. Экспериментальные исследования чаще всего проводят с использованием доступных радиоактивных источников позитронов Na-22 и Cu-64. Позитронами облучают образцы исследуемых сред и экспериментально измеряют параметры аннигиляции позитронов в них.

Знание механизма образования и эволюции позитронных состояний в веществе позволяет установить связь между параметрами позитронных аннигиляционных спектров и характеристиками (типом, концентрацией и размером) нанодфектов в исследуемом веществе.

Следует отметить, что информация, получаемая благодаря применению метода аннигиляции позитронов и извлекаемая непосредственно из опытов, носит индикаторный характер и не позволяет давать количественную оценку характеристик материала. Поэтому для метода позитронной диагностики важное значение приобретает построение теоретических моделей, описывающих электрон-позитронное взаимодействие в материалах, обладающих дефектами структуры. Наряду с «точными» численными расчетами при этом используются и простые аналитические модели. Ниже предлагается одна из таких возможных моделей

Определение размера дефектов и их концентрации

Как уже указывали ранее, существуют модели, позволяющие сопоставлять параметры аннигиляционных спектров (временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ)) со средним размером пор и их концентрацией.

Время жизни позитронов в веществе зависит от пространственной плотности электронов в месте аннигиляции позитронов. При наличии свободного объема (поры) в веществе время жизни позитронов определяется размером поры. Обычно для расчетов используется простая модель, предложенная в работах [53]: полость, в которой локализуется позитрон (атом позитрония) аппроксимируется сферической потенциальной ямой радиуса R_0 с бесконечно высоким потенциальным барьером. Волновая функция позитрона (позитрония) на стенах ямы обращается в нуль. При этом предполагается, что аннигиляция позитронов происходит на внешних электронах молекул среды, образующих стенку полости с толщиной электронного слоя ΔR . Скорость λ аннигиляции позитрона в приграничном слое ΔR зависит от радиуса свободного объема поры R [53]

$$\lambda = \lambda_0 \left[1 - \frac{R}{R_0} + (2\pi)^{-1} \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right) \right], \text{нс}^{-1}, \text{ где } R = R_0 - \Delta R, \quad (24)$$

где λ_0 - скорость аннигиляции позитрона в бездефектной области среды.

Анализ аннигиляции позитронов в материалах с известными значениями радиусов пор в молекулярных твердых телах и цеолитах показал, что величина $\Delta R = R_0 - R = 1,66 \text{ \AA}$. Вообще говоря, значение величины ΔR зависит от природы вещества. Поэтому формулу (24) возможно применять лишь для оценок размеров радиусов пор. В таком виде эта модель используется для определения размера свободного объема $V = (4/3)\pi R^3$ полости по наблюдаемой скорости аннигиляции позитронов в ней. Таким образом, размер пор можно также найти, используя только данные УРАФ.

В рамках рассматриваемой модели энергия частицы E в основном состоянии в потенциальной яме, моделирующей пору, дается выражением

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mR^2}, \quad (25)$$

где m - масса частицы.

В случае позитрона его энергия будет связана с размером поры соотношением

$$E(eV) = \frac{37,7}{R_0^2}, \quad (26)$$

где 37,7 - переводной множитель, R – имеет размерность в \AA .

Из параметров аннигиляционных спектров УРАФ можно определить энергию позитрона аннигилирующего в поре и тем самым оценить размер поры. Поскольку позитрон перед аннигиляцией успевает практически полностью термализоваться, то измеряемая энергия аннигилирующей позитрон-электронной пары в основном будет определяться энергией электрона.

Рассмотрение кинетической схемы аннигиляции позитронов в среде позволяет по параметрам аннигиляционных спектров определять средние величины концентрации дефектов.

Экспериментальный спектр углового распределения фотонов (УРАФ) представляет собой суперпозицию отдельных кривых, характеризующих аннигиляцию позитронов в бездефектной области и в дефектах разных типов [2,53]:

На рис.12 представлен график зависимости времени жизни позитронов τ_d в дефекте от безразмерного параметра X , рассчитанный по формуле

$$\tau_d = \tau_0 \left[X - \frac{\sin(2\pi X)}{2\pi} \right]^{-1} \quad (27)$$

Приведенная формула получена из выражения (24) для времени жизни позитрона, находящегося в поре (вакансии)

$$\tau_d = \tau_0 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right]^{-1}, \quad (28)$$

с использованием соотношения $X = \frac{\Delta R}{R + \Delta R}$ (здесь R - радиус поры, ΔR - толщина электронного слоя) в области перекрытия волновых функций позитрона и электрона. Если считать эту формулу пригодной и для позитронов в вакансионных дефектах, то τ_0 и τ_d должно иметь смысл времени жизни позитронов в бездефектной и дефектной частях кристалле. Для некоторых чистых веществ эти величины хорошо известны. Так, например, для железа - время жизни позитронов в объеме кристалла $\tau_0 = 110$ ps, а значения времен жизни τ_d позитронов в дефектах представлены в табл.10.

В качестве примера, рассмотрим аннигиляцию позитронов в железе. Считая, что моновакансия образована одним удаленным атомом железа и имеет размер равный размеру ячейки Вигнера-Зейтца 1.41 \AA (параметр решетки железа равен $2,866 \text{ \AA}$) можно из графика зависимости τ от X найти, с использованием данных из работ [61-64], значение параметра X для моновакансии. Для этого случая $X = 0,56$. Используя значение $R=1.41 \text{ \AA}$ и найденное значение $X=0,56$, получим величину $\Delta R = 1,8 \text{ \AA}$. Величина вполне разумная. Для цеолитов известное значение $\Delta R = 1,66 \text{ \AA}$ [59,60]. Если считать, что объем n -вакансий (нанообъем) равен сумме объемов n моновакансий, то радиусы вакансий (если они сферически симметричны) должны соотноситься как корни кубические из номеров вакансий. С другой стороны, если толщина электронного слоя ΔR не зависит от размера вакансии, то можно найти связь между радиусами вакансий, используя только значения параметров X_n .

$$R_n = \frac{1 - X_n}{X_n} \cdot \frac{X_1}{1 - X_1} \cdot R_1 \quad (29)$$

По графику (рис.1) с использованием данных [31-34] нашли значения X для дивакансий, тетравакансий, пентавакансий и гексавакансий. Считая, что толщина электронного слоя не зависит от размера вакансий и равна $1,8 \text{ \AA}$, определили размеры вакансий. Полученные данные приведены в третьем столбце таблицы 10. В предпоследнем столбце таблицы приведены размеры вакансий R_n , рассчитанные в предположении, что объем n -вакансии (нанообъем) равен сумме объемов n моновакансий.

Таблица 10

Времена жизни позитронов для вакансий и комплексов вакансий в железе

	Времена жизни позитронов, τ_d (ps)	Радиусы вакансий, \AA	X_n	$R_n = R_1 \cdot \sqrt[3]{n}$	$R + \Delta R$
Fe - bulk	110		-	-	-
Fe- dislocations	165	1,3	0,58		

Fe-monovacancy	175	1,41	0,56	1,41	3,2
Fe-divacancy	197	1,6	0,53	1,78	3,4
Fe-3 vacancy	232	1,9	0,49	2,03	3,8
Fe-4 vacancy	262	2,2	0,45	2,24	4,0
Fe-6 vacancy	304	2,6	0,41	2,56	4,4

Здесь приведены очевидные равенства

$$X_1 = \frac{\Delta R}{\Delta R + R_1} ; \quad X_n = \frac{\Delta R}{\Delta R + R_n} ; \quad R_n = \frac{1 - X_n}{X_n} \cdot \frac{X_1}{1 - X_1} \cdot R_1 ; \quad (30)$$

Пусть $R_n = K_n \cdot R_1$. Тогда получим ряд выражений, позволяющих из экспериментальных данных по измерению времени жизни позитронов в различного типа вакансиях, определять их размер, если известен размер хотя бы одной (любой) вакансии

$$K_n = \frac{1 - X_n}{X_n} \cdot \frac{X_1}{1 - X_1} ; \quad \Delta R = K_n \cdot \frac{X_n}{1 - X_n} ; \quad R_n = K_n \cdot R_1 \quad (31)$$

Подставляя экспериментальные данные, получаем

$$K_6 = 1,83; \quad K_4 = 1,56; \quad K_3 = 1,32; \quad K_2 = 1,13$$

В работе [42] на основании исследований сталей реактора ВВЭР-440 показано, что при нейтронных флюенсах $\approx 10 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ все позитроны захватываются дефектами. При этом экспериментально определенное время жизни позитронов в этих дефектах относительно аннигиляции составляет величину 250-260 ps. Такому времени жизни должны соответствовать дефекты с радиусами $\approx 2-3 \text{ \AA}$ (табл.1). Авторы [65-67] делают вывод, что под действием нейтронного облучения образуются небольшие вакансионные кластеры из 5-6 вакансий.

Отметим, что оценки размеров дефектов, определенных из результатов измерений углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ), дают примерно те же значения величин размеров.

Применим тот же подход для оценки размера дефектов в кремнии, используя экспериментальные данные [68, 69] по измерению времени жизни позитронов в кремнии с известным типом дефектов. Считая, что моновакансия образована одним удаленным атомом кремния и имеет размер равный размеру ячейки Вигнера-Зейтца, аппроксимированной сферой радиуса 1.68 Å (см. Приложение), можно из графика зависимости τ от X найти, с использованием данных [48], значение параметра X для моновакансии. Для найденного значения $X=0,67$ получим величину $\Delta R = 3,4 \text{ \AA}$. Считая, что величина ΔR не зависит от типа дефекта и используя найденные из графика значения X для разного типа дефектов можно определить размеры вакансий. Результаты представлены в табл. 11.

В предпоследнем столбце табл. 11 приведены размеры вакансий R_n , рассчитанные в предположении, что объем n -вакансии (нанообъем) равен сумме объемов n моновакансий.

Таблица 11

Времена жизни позитронов в кремнии [57, 58]

	Positron lifetime, τ_d (ps)	Радиусы вакансий Å	X_n	$R_n = R_1 \cdot \sqrt[3]{n}$	$R + \Delta R$
Si-bulk	219		-	-	-
Si-monovacancy	266-270	1,7	0,67	1,7	5,1
Si-divacancy	318-325	2,3	0,6	2,15	5,7

Si-4 vacancy	425 ±30	3,4	0,5	2,7	6,8
Si-5 vacancy	505±20	4,5	0,43	2,9	7,9
Si-6 vacancy	>520	4,8	0,41	3,1	8,2

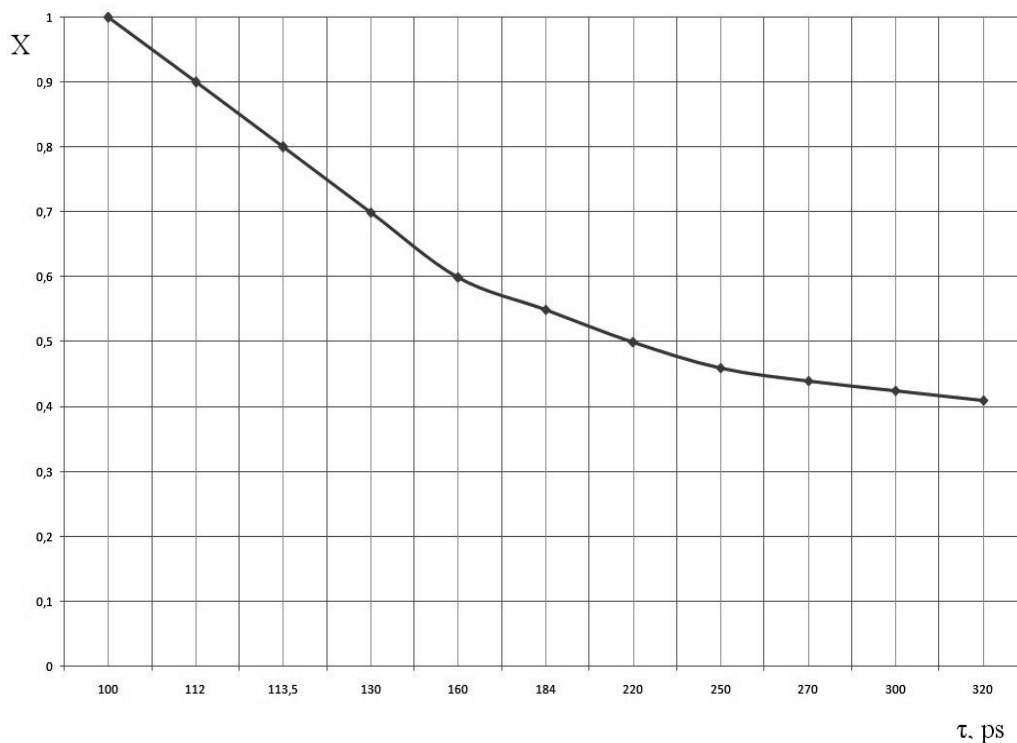


Рис. 12. Зависимость параметра $X = \frac{\Delta R}{R + \Delta R}$ от времени жизни τ позитронов в дефекте

Далее нами рассматривается еще одна простая *hfcxtnyfs* модель, позволяющая связать параметры аннигиляционных спектров с характеристиками вакансионных дефектов.

Обоснование расчетной модели

В работе Мори [70] было рассмотрено связанное состояние позитрона в алюминии на простых вакансиях в рамках теории позитронного псевдопотенциала, описываемого уравнением

$$H\psi_t^{PS}(\bar{r}) + E_t\psi_t^{PS}(\bar{r}) = 0, \tag{32}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_t}\nabla^2 + V_t(\bar{r}), \tag{33}$$

Здесь H - гамильтониан, $\psi_t^{PS}(\bar{r})$ - позитронная волновая функция, $V_t(r)$ - потенциал позитрона в поле вакансии, E_t - энергия связи позитрона с вакансией.

Расчет потенциала $V_t(r)$ показал [45], что он очень близок по форме к модели потенциала в прямоугольной потенциальной яме, причем $|V_t^{min}| \gg |E_t|$, а «пространственное расположение» позитронной волновой функции составляет величину порядка 8 Å, что гораздо больше размера моновакансии. Это позволяет использовать для расчетов приближение модели прямоугольной потенциальной ямы, так как эффективный радиус взаимодействия между позитроном и вакансией мал.

Расчетная модель

В приближении модели прямоугольной потенциальной ямы потенциал позитрона, входящий в уравнение (10), имеет вид

$$V_i(r) = V_0 \quad \text{при } r < R, \tag{34}$$

$$V_i(r) = 0 \quad \text{при } r > R,$$

где R - радиус вакансии.

Для основного состояния позитрона или возбужденных s -состояний ($l = 0$) волновая функция позитрона сферически симметрична. При этом подстановка $\psi_i(\vec{r}) = U(r)/r$ позволяет записать уравнение Шредингера в виде

$$\frac{d^2U}{dr^2} + \frac{2m_i}{\hbar^2}[E_i - V_i(\vec{r})]U = 0 \tag{35}$$

Как известно [71], решение уравнения (35) с потенциалом (34) имеет вид

$$U = A \sin kr \quad \text{при } r < R, \tag{36}$$

$$U = B \exp(-\gamma r) \quad \text{при } r > R, \tag{37}$$

где

$$k = \sqrt{2m_i(V_i - E_i)} / \hbar \tag{38}$$

$$\gamma = \sqrt{2m_i E_i} / \hbar$$

Соотношение же между глубиной и шириной потенциальной ямы при этом определяется трансцендентным уравнением

$$\text{ctg}kR = -\gamma / k \tag{39}$$

Согласно [45], выражение (39), удовлетворяющее минимальному значению аргумента kR , переписывается в виде

$$\sin kr = 1 / \sqrt{1 + \text{ctg}^2 kR} = \frac{k \cdot R}{k_0 \cdot R}, \tag{40}$$

$$\text{где } k_0^2 = k^2 + \gamma^2 = \frac{2m_i}{\hbar^2} V_i$$

Если положить $kR = \frac{\pi}{2}(1 + \alpha)$ лежащим уже в первой четверти ($1 > \alpha > 0$), то

$$\cos \frac{\pi}{2} \alpha = \frac{\pi}{2k_0 R} (1 + \alpha) \tag{41}$$

Решение этого уравнения легко находится графическим способом, а отсюда уже определяется спектр энергетических уровней позитрона в вакансии. Первый корень уравнения (41) появляется в предельном случае

$$k_0 R = \pi / 2 \tag{42}$$

При этом $E_i = 0$. Подставляя сюда значение k_0 из (40), получаем связь между V_i^{\min} и R

$$V_i^{\min} \cdot R^2 = \pi^2 \hbar^2 / 8m_+ \tag{43}$$

Отсюда же можно определить и значение V_i^{\min} , при котором появляется связанное состояние позитрона при заданном размере вакансии или поры ($L = 2R$)

$$V_i^{\min} = \pi^2 \hbar^2 / 8m_+ R^2 = \pi^2 \hbar^2 / 2m_+ L^2 \tag{44}$$

Так как волновая функция позитрона центрирована относительно вакансии, то вероятность нахождения позитрона в кристалле P (снаружи вакансии) равна

$$P = 1 - \int_0^R |\psi_i(\bar{r})|^2 d\bar{r} = \int_R^\infty |\psi_i(\bar{r})|^2 d\bar{r}, \quad (45)$$

а вероятность аннигиляции $\lambda_v \equiv \lambda_d$ позитрона, связанного с вакансией, равна

$$\lambda_v = \lambda_i P, \quad (46)$$

где $\lambda_i \equiv \lambda_1$ - вероятность аннигиляции позитрона в объеме кристалла.

Таким образом, ход волновой функции в области самой вакансии при расчете λ_d практически несущественен. Для оценок величины P , можно использовать волновую функцию вида

$$\psi_i(\bar{r}) = (\beta/2\pi)^{1/2} \exp(-\beta r), \quad (47)$$

где

$$\beta = \frac{2m_i V_i}{\hbar} \quad (48)$$

Подставляя (44) в (42) с учетом (43), находим

$$\lambda_d = \lambda_1 \cdot e^{-\beta L} \quad (49)$$

Выражение (26) можно переписать в виде

$$\beta \cdot L = \ln \frac{\tau_d}{\tau} \quad (50)$$

где β - параметр, а $L = 2R$ размер вакансии (поры) радиуса R .

Результаты расчетов и выводы.

Выражение (50) позволяет из экспериментальных данных по измерению времени жизни позитронов в различного типа вакансиях, определять их размер, если известен размер хотя бы одной (любой) вакансии.

Считая, что моновакансия образована одним удаленным атомом железа и имеет размер равный размеру ячейки Вигнера-Зейтца 1.41 Å (см. Приложение) (параметр решетки железа равен 2,866 Å) можно из выражения (26) с использованием данных из работ [16-20], приведенных в табл.5, найти параметр β . Считая параметр L равным 2.8 Å для случая моновакансий получили значение $\beta = 0.162$. Используя это значение β оценили радиусы дефектов вакансионного типа в железе. Результаты приведены в табл.12 (третий столбец). Там же приведены результаты расчета размера вакансионных дефектов в предположении, что объем п-вакансии (нанообъем) равен сумме объемов п моновакансий. В этом случае радиусы вакансий (если они сферически симметричны) должны соотносится как корни кубические из номеров вакансий $R_n = R_1 \cdot \sqrt[3]{n}$.

Таблица 12

Дефекты вакансионного типа, времена жизни позитронов и радиусы вакансий в железе

	Время жизни позитронов, τ_d (пс)	Радиусы вакансий, Å расчет по формуле (26)	$R_n = R_1 \cdot \sqrt[3]{n}$
Fe-кристалл	110		
Fe-дислокации	165	1,3	
Fe-моновакансии	175	1,4	1,4
Fe-дивакансии	197	1,8	1,8
Fe-тривакансии	232	2,3	2,0
Fe-тетравакансии	262	2,7	2,3
Fe-гексавакансии	304	3,2	2,6

В работе [72] было предложено эмпирическое выражение связывающее время жизни позитронов τ с числом вакансий N_v в свободном объеме кремния:

$$\tau = C + \frac{AN_v}{B + N_v}, \quad (51)$$

где $A=266,6$ пс - время жизни позитрона в моновакансии, $C=218$ пс - время жизни позитрона в бездефектной части кристалла кремния и $B=4,60$. Заменяя число вакансий на свободный объем V авторы показали, что выражение (51) можно представить в приближенном виде для кремния

$$\tau [\text{нс}] = 0,22 + 1,4 V [\text{нм}^3]. \quad (52)$$

В общем случае, для оценки размера свободного объема на границе раздела нанокристаллических материалов формулу (52) можно представить в виде

$$\tau [\text{нс}] = \tau_f [\text{нс}] + 1,4 V [\text{нм}^3], \quad (53)$$

где τ_f - время жизни позитрона в бездефектном кристалле. Расчеты по формуле (52) для кремния и железа представлены в табл.12 и13.

Таблица 13

Дефекты вакансионного типа, времена жизни позитронов и радиусы вакансий в кремнии

	Время жизни позитронов, τ_d (пс)	Радиусы вакансий Å	$R_n = R_1 \cdot \sqrt[3]{n}$
Si-bulk	219		-
Si-monovacancy	266-270	2,0	2,0
Si-divacancy	318-325	2,6	2,5
Si-4 vacancy	425 \pm 30	3,3	3,2
Si-5 vacancy	505 \pm 20	3,7	3,4
Si-6 vacancy	>520	3,7	3,6

Отсюда следует, что простая аналитическая модель связанного состояния позитрона может быть с успехом использована для качественного объяснения особенностей процесса аннигиляции в дефектных металлах и оценок радиусов вакансий и пор малых (ангстремных и нанометровых) размеров. Проведены оценки радиусов дефектов вакансионного типа в железе по предложенной методике. Полученные результаты представляют особый интерес для программ исследований свойств технически важных материалов [53-59] с помощью пучков медленных позитронов на позитронных фабриках (см. Research Programme at the LEPTA Facility I.Meshkov for LEPTA collaboration: http://lepta.jinr.ru/reports/Jan09_LEPTA_ResProgr.pdf).

Заключение. Методом УРАФ и ВРАФ определены размеры и концентрации нанодфектов в пористых и облученных материалах на основе кремния. Показано, что одним из эффективных методов определения средних размеров нанообъектов \bar{R} (свободных объемов вакансий, пор, полостей, пустот и т.д.), их средних значений концентрации \bar{N} и химического состава в месте аннигиляции позитрона в некоторых дефектных материалах (и в большом числе технически важных материалах и наноматериалах, таких как металлы и сплавы) является метод позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). Это позволяет определять средние значения доли свободного вакансионного (порового) пространства $\bar{V}_{rad} = (4/3)\pi\bar{R}^3 \cdot \bar{N}$, образующегося в материалах электронной и ядерной техники в процессе их эксплуатации. При этом возможно выдвинуть важную идею поиска корреляции между значениями \bar{V}_{rad} и механическими свойствами материалов. Проведенные нами экспериментальные

исследования нанообъектов в сталях различных марок, используемых в качестве конструкционных материалов в современных ядерных реакторах, возможно, подтверждают сделанное предположение. Особое значение при этом должно уделяться экспериментальным методам определения прочности и хрупкости металлов и сплавов, облученных нейтронами. Особо важным обстоятельством при этом имеет поиск критических дефектов, сильно нарушающих механические и радиационные свойства.

Приложение: Расчеты радиусов ячеек Вигнера-Зейтца для Fe и Si

Найдем объем ячейки Вигнера-Зейтца для железа. Атомная масса M железа равна 55,847 г/моль, плотность ρ равна 7,874 г/см³, число Авогадро N_A равно 6,022·10²³.

Число атомов в единице объема будет равно $\frac{\rho}{M} \cdot N_A$

Объем, приходящийся на один атом $\frac{M}{\rho \cdot N_A} = \frac{55,847}{7,874 \cdot 6,022} \cdot 10^{-23} = 11,8 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$

Считая объем ячейки Вигнера-Зейтца сферой найдем радиус этой сферы R

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 = 11,8 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3, R=1,41 \text{ \AA}$$

Кремний.

Найдем объем ячейки Вигнера-Зейтца для кремния. Атомная масса M кремния равна 28,0855 г/моль, плотность ρ равна 2,33 г/см³, число Авогадро N_A равно 6,022·10²³.

Число атомов в единице объема будет равно $\frac{\rho}{M} \cdot N_A$

Объем, приходящийся на один атом $\frac{M}{\rho \cdot N_A} = \frac{28,0855}{2,33 \cdot 6,022} \cdot 10^{-23} = 20 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$

Считая объем ячейки Вигнера-Зейтца сферой найдем радиус этой сферы R

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 = 20 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3, R=1,68 \text{ \AA}$$

Примечания:

1. Гольданский В.И. Физическая химия позитрона и позитрония. М., 1968. 173 с.
2. Графутин В.И., Прокопьев Е.П. Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения строения вещества // Успехи физических наук, 2002, 172 (1), 67–83.
3. Grafutin V.I., Prokop'ev E.P., Novikov Yu.A., Shantarovich V.P. Application of positronic annihilation spectroscopy for study in solids // Proceedings of the 4th Moscow international itep school of physics. Suvorov A.L. (et al. eds), Moscow, Akademprint, 2002, 207-227.
4. Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Графутин В.И., Мясищева Г.Г., Фунтиков Ю.В. Позитроника ионных кристаллов, полупроводников и металлов. М., 1999, 176 с.
5. Графутин В.И., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков. Позитроника и нанотехнологии: возможности изучения нанообъектов в технически важных материалах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // Нанотехника, 2008, №4 (16), 33-42.
6. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии // Физматлит, М., 2005, 416 с.
7. Графутин В.И., Мамедов Т.Н., Мешков И.Н., Павлов В.Н., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В., Хмелевский Н.О., Чаплыгин Ю.А., Яковенко С.Л. Возможности изучения пористых систем и наноматериалов методом позитронной аннигиляционной спектроскопии. // В кн.: Под общей редакцией А.Н.Сисакяна, Ядерная физика и нанотехнологии. Ядерно-физические аспекты формирования, изучения и применения наноструктур, ОИЯИ, Дубна, 2008, 223-241.
8. Ремпель А.А. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения // Наука, Екатеринбург, 1992, 232 с.
9. Krause-Rehberg R., Leipner H.S. Positron Annihilation in Solids. Defect Studies. //: Springer, Berlin, 1999, 378 стр.

10. Тимошенков С.П., Чаплыгин Ю.А., Графутин В.И., Прокопьев Е.П., Фунтиков Ю.В. Позитроника и нанотехнологии: определение радиусов нанообъектов пустоты в пористом кремнии и кремнии, облученном протонами // *Нанотехника*, 2008, №3 (15), 82-84.
11. Графутин В.И., Залужный А.Г., Калугин В.В., Илюхина О.В., Мясичева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенков С.П., Фунтиков Ю.В., Хмелевский Н.О. О возможности исследования некоторых дефектных и пористых систем методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // *Химия высоких энергий*, 2008, 42 (6), 528-535.
12. Чаплыгин Ю.А., Тимошенков С.П., Графутин В.И., Калугин В.В., Прокопьев Е.П., Фунтиков Ю.В. Определение радиусов нанообъектов пустоты в пористых системах и кремнии, облученном протонами // *Rusnanotech-08. Международный форум по нанотехнологиям. 3-5.12.2008. Сборник тезисов докладов научно-технологических секций*, 2, Роснано, М., 2008, 65-66.
13. Прокопьев Е.П., Графутин В.И., Тимошенков С.П., Фунтиков Ю.В. Возможности исследования пористых систем и наноматериалов методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // *Дефектоскопия*, 2008, №10, 55-70.
14. Графутин В.И., Илюхина О.В., Мясичева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенков С.П., Фунтиков Ю.В. Позитроника нанообъектов в пористых и дефектных системах на основе кремния и кварца // *Украинский физический журнал*, 2009, 54 (5), 443-453.
15. Бритков О.М., Гаврилов С.А., Графутин В.И., Дягилев В.В., Калугин В.В., Илюхина О.В., Мясичева Г.Г., Светлов-Прокопьев Е.П., Тимошенков С.П., Фунтиков Ю.В. Применение метода позитронной аннигиляционной спектроскопии для исследования дефектов структуры твердого тела // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. теор. и прикл. физика (Саров)*, 2004, вып. 3, 40-50.
16. Графутин В.И., Тимошенков С.П., Илюхина О.В., Калугин В.В., Мясичева Г.Г., Светлов-Прокопьев Е.П., Тимошенков Ал.С., Григорьев Д.К., Фунтиков Ю.В. Исследование позитронных состояний и дефектов в кремнии, облученном протонами // *Физика и химия обработки материалов*, 2006, №5, 5-12.
17. Гаврилов С.А., Графутин В.И., Илюхина О.В., Мясичева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенков С.П., Фунтиков Ю.В. Прямое экспериментальное наблюдение атома позитрония в пористом кремнии методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // *Письма в ЖЭТФ*, 2005, 81 (11-12), 680-682.
18. Прокопьев Е.П. Особенности определения свободных объемов и их распределение по радиусам в технически важных материалах методом ПАВ спектроскопии // *46 Совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. Тезисы. Доклады, ПИЯФ, Санкт-Петербург*, 1996, 377-378.
19. Jean Y.C. Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: A novel probe for microstructural analysis of polymers // *Microchem. J.*, 1990, 42 (1), 72-102.
20. Gregory Roger B. J. Free-volume and pore size distributions determined by numerical Laplace inversion of positron annihilation lifetime data // *Appl. Phys.*, 1991, 70, 4665-4670.
21. Варисов А.З., Графутин В.И., Залужный А.Г., Илюхина О.В., Мясичева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенков С.П., Фунтиков Ю.В. О диффузии позитронов и позитрония в наноматериалах // *Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и нейтронные изучения*, 2008, №11, 73-80.
22. Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N. The temperature dependence of positron lifetimes // *Chem. Phys.*, 1981, 63 (1), 51-58.
23. Шантарович В.П., Ямпольский Ю.П., Кевдина И.Б. Свободные объемы и время жизни позитрония в полимерных системах // *Химия высоких энергий*, 1994, 28 (1), 53-59.
24. Прокопьев Е.П., Графутин В.И., Тимошенков С.П., Евстафьев С.С., Фунтиков Ю.В. Позитроника и нанотехнологии: возможности изучения нанообъектов в технически важных материалах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // *Микроэлектроника*, 2009, 38 (6), 464-475.
25. Бритков О.М., Гаврилов С.А., Графутин В.И., Калугин В.В., Тимошенков Ал.С., Илюхина О.В., Мясичева Г.Г., Тимошенков Ан.С., Светлов-Прокопьев Е.П., Тимошенков С.П., Григорьев Д.К., Фунтиков Ю.В. Позитронная аннигиляционная спектроскопия и свойства пористого кремния // *Петербургский журнал электроники*, 2007, № 3, 15-28.
26. Графутин В.И., Илюхина О.В., Мясичева Г.Г., Калугин В.В., Прокопьев Е.П., Тимошенков С.П., Хмелевский Н.О., Фунтиков Ю.В. Исследования методом позитронной аннигиляционной спектроскопии дефектов в облученном протонами кремнии // *Микроэлектроника*, 2005, 34 (3), 218-224.
27. Графутин В.И., Залужный А.Г., Тимошенков С.П., Бритков О.М., Илюхина О.В., Комлев В.П., Мясичева Г.Г., Прокопьев Е.П., Фунтиков Ю.В. Исследование радиационных нарушений в монокристаллах кварца, облученных протонами // *Поверхность, Рентгеновские, Синхротронные и нейтронные изучения*, 2008, №7, 10-18.
28. Графутин В.И., Грушевский А.В., Залужный А.Г., Калугин И.В., Светлов-Прокопьев Е.П., Тимошенков С.П., Фунтиков Ю.В. Определение размеров нанообъектов в некоторых дефектных и

пористых системах методом позитронной аннигиляции // Проблемы черной металлургии и материаловедения, 2009, №2, 1-7.

29. Прокопьев Е.П. Времена жизни магнито-позитрония в полупроводниковых квантовых ямах // Письма в ЖТФ, 2005, 81 (11-12), 680-682.

30. Козлов В.А., Козловский В.В. Легирование полупроводников радиационными дефектами при облучении протонами и α -частицами. Обзор // Физ. и техн. полупроводн., 2001, 35 (7), 769-793.

31. Козловский В.В., Козлов В.А., Ломасов В.Н. Модифицирование полупроводников пучками протонов. Обзор // Физ. и техн. полупроводн., 2000, 34 (2), 129-147.

32. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник // Энергоатомиздат, М., 1991, 1232 стр.

33. Dannefaer S. Defect and oxygen in silicon studied by positrons // Phys. Stat. Sol. (a), 1987, 102 (2), 481-491.

34. Urban Knut W. Studying Atomic Structures by Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy. Review // Science, 2008, 321 (5888), 506-510 (Look also: <http://www.membrana.ru/lenta/?7664#>).

35. Графутин В.И., Залужный А.Г., Тимошенко С.П., Бритков О.М., Илюхина О.В., Мясищева Г.Г., Прокопьев Е.П., Фунтиков Ю.В. Исследование позитронных состояний и нанобъектов в монокристаллах кварца, облученных протонами. Атом позитрония в кварце // ЖЭТФ, 2008, 133 (3), 723-734.

36. Прокопьев Е.П. Ps, локализованный в кристалле // Деп. в ЦНИИ "Электроника", Р-3634, 1983, М., 8 с.

37. Ikari H., Fujiwara K. Studying of temperature dependence of pulse distribution of positronium in α - quartz // J. Phys. Soc. Japan., 1979, 46 (1), 92-101.

38. Бартнев Г.М., Цыганов А.Д., Прокопьев Е.П., Варисов А.З. Аннигиляция позитронов в ионных кристаллах // Успехи физических наук, 1971, 103 (2), 339-354.

39. Графутин В.И., Мьо Зо Хтут, Прокопьев Е.П., Фунтиков Ю.В., Хмелевский Н.О., Штоцкий Ю.В. Исследования позитронной аннигиляции в порошках кварца // Сборник научных трудов, 3, 2008, МИФИ, М., 29-30.

40. Прокопьев Е.П., Графутин В.И., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В. Определение размеров нанобъектов в пористых системах и дефектных твердых телах. Часть I. // Интеграл, 2008, №6 (44), 4-6.

41. Прокопьев Е.П., Графутин В.И., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В. Определение размеров нанобъектов в пористых системах и дефектных твердых телах. Часть II. // Интеграл, 2009, №1 (45), 10-12.

42. Druzhkov A.P., Perminov D.A. Characterization of Nanostructural Features in Reactor Materials Using positron annihilation spectroscopy. Chapter 5 // In Nuclear Materials Developments Ed. Keister J.F., ISBN 1-60021-432-0, 2007, North Science Publishers Inc., Dordrecht, 1-42.

43. Тимошенко С.П., Прокопьев Е.П., Калугин В.В., Графутин В.И., Бритков О.М.; Евстафьев С.С. Позитроника и нанотехнологии: Определение радиусов нанобъектов в пористых системах и некоторых дефектных материалах методом ПАС. Часть I. // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России, 2008, №4. 28-36.

44. Тимошенко С.П., Прокопьев Е.П., Графутин В.И., Бритков И.М., Фунтиков Ю.В. Позитроника и нанотехнологии: Определение радиусов нанобъектов в пористых системах и некоторых дефектных материалах методом ПАС. Часть 2. // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России, 2008, №4, 36-43.

45. Графутин В.И., Илюхина О.В., Мясищева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В., Бурцл Р. Позитроника и нанотехнологии: возможности изучения нанобъектов в материалах и наноматериалах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // Ядерная физика. 2009. № 72 (10). 1730-1739.

46. Chaplygin Y.A., Gavrilov S.A., Grafutin V.I., Svetlov-Prokopiev E.P., and Timoshenkov S.P. Positronics and nanotechnologies: possibilities of studying nano-objects in technically important materials and nanomaterials // Proc. Imeche. Part N: J. Nanoengineering and Nanosystems, 2007, 221 (4), 125-132.

47. Прокопьев Е.П., Графутин В.И., Тимошенко С.П., Евстафьев С.С., Фунтиков Ю.В. Позитроника и нанотехнологии: возможности изучения нанобъектов в технически важных материалах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // Микроэлектроника, 2009, 38 (6), 464-475.

48. Графутин В.И., Илюхина О.В., Мясищева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В. Позитроника нанобъектов в пористых и дефектных системах на основе кремния и кварца // Украинский физический журнал, 2009, 54 (5), 443-453.

49. Графутин В.И., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В. Позитроника и нанотехнологии: определение размеров нанобъектов в пористых системах, наноматериалах и

некоторых дефектных материалах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии (обзор) // Заводская лаборатория. 2009, 75 (6), 27-36.

50. Чаплыгин Ю.А., Графутин В.И., Тимошенко С.П., Прокопьев Е.П. Определение размеров нанообъектов в пористых системах и дефектных материалах по методу Ураф // Материалы VII международной научно-технической конференции, 7–11 декабря 2009 г. Москва, Intermatic – 2009, Часть 2. Мирэа, 17-19.

51. Графутин В.И., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В. Определение радиусов нанообъектов в пористых системах и некоторых дефектных материалах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и нейтронные излучения, 2009, №12, 24-32.

52. Бурцл Р., Графутин В.И., Илюхина О.В., Мясищева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В. Возможности изучения нанообъектов в пористом кремнии и подложках кремния, облученных протонами, методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // Физика твердого тела. 2010. № 52(4). С. 651-654.

53. Графутин В.И., Мешков И.Н., Прокопьев Е.П., Хмелевский Н.О., Яковенко С.Л. Определение размеров дефектов вакансионного типа в ангстремных диапазонах методами позитронной аннигиляционной спектроскопии // Микроэлектроника. 2011. Т.40. № 6. С.468-475

54. P. Hautojärvi, L. Pöllönen, A. Vehanen, J. Yli-Kaupilla, J. Nucl. Mater. 114 (1983) 250/

55. A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson, J. Yli-Kaupilla, P. Moser, Phys. Rev. B25 (1982) 762

56. G. Brauer, M. Sob, J. Kocik, Report ZfK-647 (1990)

57. P. Hautojärvi, L. Pöllönen, A. Vehanen, J. Yli-Kaupilla, J. Nucl. Mater. 114 (1983) 250.

58. M.J. Puska and R.M. Nieminen, Rev. Mod. Phys. 66 (1994) 841.

59. W.Puff, S.Dannefaer, S.Master, D.P.Kerr «Defect characteristics in different crystallographic directions in Cz-Si as function of doping and annealing» // Phys. status solid: A, 1987, 102(2), 527-531.

60. S.J.Tao // J.Phys. Chem., 1972, v.56. №11, p.5499.

61. Deng Q.JeanY, Macromolecules 26 30 (1993)

62. Schaefer H.-E. Investigation of thermal equilibrium vacancies in metals by positron annihilation. // Phys. Stat. Sol.(a). 1987. V.102. №1. P.47-65.

63. J.Cizek, F.Becvar, I.Prochazka «Three-detector for positron-lifetime spectroscopy of solids containing ⁶⁰Co radionuclide». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A 450 (2000) 325-337.

64. Dannefaer S. Defect and oxygen in silicon studied by positrons. Phys. Stat. Sol. (a), 1987, 102 (2), 481-491.

65. J. Cizek, F. Becvar, I. Prochazka // Nuclear Instruments and Methods in Physics research A 450 (2000) 325-337.

66. V. Krsjak et al., Applied Surface Science; Vol. 255, Issue 1, 2008, P.153–156.

67. J. Kocik, E. Keilova, J. Cizek, I. Prochazka, Journal of Nuclear Materials. Vol.303 (2003), p.52–64.

68. S.Dannefaer. «Defect and oxygen in silicon studied by positron» // Phys. Status solid: A, 1987, 102(2), 481-491.

69. W.Puff, S.Dannefaer, S.Master, D.P.Kerr «Defect characteristics in different crystallographic directions in Cz-Si as function of doping and annealing» // Phys. status solid: A, 1987, 102(2), 527-531.

70. G.Mori // J. Phys. F7, L 89 (1977).

71. Y.C.Jean // J. Microchem. 1990, v.42, №, p.72.

72. Amarendra G., Rajaraman R., Venugopal Rao G. et al. Identification of open-volume defects in disordered and amorphized Si: a depth-resolved positron annihilation study. // Phys. Rev. B. 2001. V.63. №22. P.224112-1–224112-6.

УДК 539.124.6

Применение и развитие методов позитронной аннигиляционной спектроскопии для определения природы, концентраций и размеров нанообъектов в материалах, наноматериалах на основе кремния. Обзор

¹ В.И. Графутин

¹ О.В. Илюхина

¹ Ю.Ф. Козлов

³ И.Н. Мешков

¹ Г.Г. Мясищева

¹ Е.П. Прокопьев
¹ Г.И. Савельев
С.П. Тимошенко
² Ю.А. Чаплыгин
¹ Ю.В. Фунтиков
¹ Н.О. Хмелевский
³ С.Л. Яковенко

¹ Институт теоретической и экспериментальной физики РАН, Россия
ул. Б.Черемушкинская, 25, Москва, 117218

² Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Россия
124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д. 5

³ Объединенный институт ядерных исследований, Россия
14198, Московская обл., г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, д. 6
E-mail: eprokopiev@mail.ru

Аннотация. Показано, что одним из эффективных методов определения размеров нанообъектов (вакансий, вакансионных кластеров), свободных объемов пор, полостей, пустот, их концентраций и химического состава в месте аннигиляции в пористых системах и некоторых дефектных материалах и особенно наноматериалах является метод позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). Дан краткий обзор экспериментальных исследований нанодефектов в пористом кремнии, кремнии и кварце, облученных протонами и в порошках кварца.

Ключевые слова: позитронная аннигиляционная спектроскопия; нанообъекты, кремний.