

01

О позитроне в металле

© А.В. Бабич, П.В. Вакула, В.В. Погосов

Запорожский национальный технический университет,
Запорожье, Украина

E-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 17 марта 2014 г.)

В рамках метода Кона–Шема и модели стабильного желе выполнены самосогласованные вычисления пространственных распределений электронов и потенциалов в вакансиях металлов с локализованным позитроном и позитронов, локализованных в поверхностных состояниях, а также энергий связи позитронов и времен их жизни. Присутствие локализованного позитрона в вакансии приводит к эффекту малозаметности вакансии для электронных волн: позитрон ослабляет потенциальное поле вблизи вакансии и приводит к сдвигу фаз рассеяния электронных волн. Вычисление фаз рассеяния квазисвободных позитронов на невозмущенных вакансиях и представление системы вакансий как „сверхрешетки“ в металле позволили найти сдвиг работы выхода позитронов и вакансионный вклад в эффективную массу позитронов.

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и образования Украины (проект № 04313).

1. Введение

Одним из методов диагностики вещества является метод аннигиляции позитронов [1–3]. Инжектированный в среду позитрон быстро термализуется, рассеиваясь на фононах. Являясь античастицами, электрон и позитрон могут попарно аннигилировать с испусканием квантов. Работа выхода и время жизни позитрона в металле являются измеряемыми характеристиками.

Работа выхода электронов из металла всегда положительна (металл для электронов является потенциальной ямой). Для одних металлов работа выхода позитронов положительна (например, для Na), а для ряда других отрицательна (например, для Al) [1,4]. За поверхностью взаимодействие позитрона и металла определяется силами изображения, которые вблизи от поверхности реализуют потенциальную яму и соответственно поверхностные состояния для позитрона. Для электронов проводимости вакансия в металле представляет собой потенциальный барьер, а для позитронов — потенциальную яму, способную их связывать. Измерение времени жизни позитронов, потока обратной эмиссии и работы выхода позволяет судить о дефектном состоянии вещества.

В настоящей работе на основе предложенного в [5] подхода численно решена задача поиска связанных состояний позитронов в вакансиях и на поверхности металла; вычислены энергии связи и время жизни в этих состояниях; определен вклад вакансий в работу выхода позитрона и его эффективную массу.

2. Вакансионные и поверхностные состояния позитрона

Рассмотрим позитрон, инжектированный в металлический образец. В результате столкновений позитрон,

теряя энергию, может локализоваться в вакансии или поверхностном состоянии, аннигилировать либо покинуть образец.

Энергия металлического образца с инжектированным в него позитроном находится минимизацией функционала большого термодинамического потенциала $\Omega\{n_e, \psi^p\}$ по вариациям неоднородной электронной концентрации $n_e(\mathbf{r})$ и волновой функции позитрона $\psi^p(\mathbf{r})$ при соблюдении соответствующих нормировок [6]. Варьируя Ω по $\psi^p(\mathbf{r})$, получим уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla^2 \psi^p(\mathbf{r}) + v_{\text{eff}}^p(\mathbf{r}) \psi^p(\mathbf{r}) = \varepsilon^p \psi^p(\mathbf{r}) \quad (1)$$

для одного позитрона массой m_p и зарядом $+e$.

Варьируя Ω по $n_e(\mathbf{r})$, получим уравнение Эйлера–Лагранжа, эквивалентом которого является набор одноэлектронных волновых уравнений Кона–Шема

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_j^e(\mathbf{r}) + v_{\text{eff}}^e(\mathbf{r}) \psi_j^e(\mathbf{r}) = \varepsilon_j^e \psi_j^e(\mathbf{r}), \quad (2)$$

$$n_e(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_e} |\psi_j^e(\mathbf{r})|^2 \quad (3)$$

для N_e электронов проводимости массой m_e и зарядом $-e$.

Скорость аннигиляции позитрона определяется $n_e(\mathbf{r})$ и $n_p(\mathbf{r}) = |\psi^p(\mathbf{r})|^2$. Время жизни позитрона τ в среде обратно пропорционально скорости аннигиляции и может быть рассчитано как

$$\tau^{-1} = \pi r_0^2 c \int d^3r n_e(\mathbf{r}) n_p(\mathbf{r}) \Gamma(n_e(\mathbf{r})), \quad (4)$$

r_0 — классический радиус электрона, c — скорость света, $\Gamma(n_e(\mathbf{r}))$ — фактор усиления для позитрона в квазиоднородном электронном газе.

Задача разбивается на два этапа. На первом этапе в модели стабильного желе по отдельности описываются вакансии и внешняя поверхность образца металла в виде шара радиусом R . Моновакансию представляем сферической полостью радиусом R_{WS} в однородном положительно заряженном фоне, создаваемом ионами, в центре шара. Эта задача решена нами в [5], и ее решения используются в качестве начальных приближений на втором этапе для позитрона, инжектированного в такой образец.

2.1. Моно вакансия. В сферической системе координат $\psi_{kl}^{e,p}(r) = u_{kl}^{e,p}(r)/r$, и задача сводится к самосогласованному решению системы радиальных уравнений

$$\frac{d^2 u_{kl}^e(r)}{dr^2} - \left\{ \frac{2m_e}{\hbar^2} [v_{\text{eff}}^e(r) - \bar{v}_{\text{eff}}^e] + \frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right\} u_{kl}^e(r) = 0, \quad (5)$$

$$\frac{d^2 u_{kl}^p(r)}{dr^2} - \left\{ \frac{2m_p}{\hbar^2} [v_{\text{eff}}^p(r) - \varepsilon_{v,l}^p] + \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} u_{kl}^p(r) = 0, \quad (6)$$

где l — орбитальное квантовое число, $\varepsilon_{v,l}^p$ — энергия позитрона в вакансии ($\varepsilon_{v,0}^p$ — энергия основного состояния). Здесь и далее чертой сверху отмечены значения пространственных распределений величин вдали от вакансии и границы образца. Например, $n_e(r) = \bar{n}_e$ при $R_{WS} \ll r \ll R \rightarrow \infty$. Если же позитрон квазисвободен, то уравнение (6) имеет тот же вид, что и уравнение (5), с заменой верхних индексов $e \rightarrow p$ и $u_l^e \rightarrow u_l^p$.

Вдали от вакансии $u_{kl}^{e,p}(r) \rightarrow k^{-1} \sin(kr - l\pi/2 - \delta_l^{e,p}(k))$, где $\delta_l^{e,p}(k)$ — фазовый сдвиг электронной или позитронной волны, рассеянной на вакансии.

Если позитрон находится в вакансии, то профили электронного и позитронного распределения определяем в виде

$$n_e(r) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\bar{k}_F} dk k^2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |\psi_{kl}^e(r)|^2, \quad (7)$$

$$n_p(r) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l^2 \left| \frac{u_l^p(r)}{r} \right|^2, \quad (8)$$

где $\bar{k}_F = (3\pi^2 \bar{n}_e)^{1/3}$, $A_l^2 = (4\pi \int_0^{+\infty} dr |u_l^p(r)|^2)^{-1}$ — нормировочный коэффициент.

Здесь следует отметить, что выбор геометрии образца обусловлен выбором системы координат и предел $R \rightarrow \infty$ является формальным. В действительности сценарий событий ограничен временами аннигиляции и расстоянием, сравнимым с длиной свободного пробега.

Эффективный одноэлектронный потенциал определим как

$$v_{\text{eff}}^e(r) = e\phi(r) + v_{\text{xc}}^e(r) + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}}^e \theta(r - R_{WS}) \theta(R - r) + v_{\text{cor}}^{e-p}(r), \quad (9)$$

где $v_{\text{xc}}^e(r)$ — обменно-корреляционный потенциал в приближении локальной плотности (LDA), стабилиза-

ционная компонента $\langle \delta v \rangle_{\text{WS}}^e$ описывает поликристаллическое состояние образца, v_{cor}^{e-p} — вклад от электрон-позитронных корреляций. Отсчет энергии выбран от вакуумного уровня, т.е. от энергии электрона или позитрона с нулевой кинетической энергией, расположенных вдали от образца (при $r \gg R$), где нет сторонних зарядов.

Эффективный потенциал для позитрона имеет вид

$$v_{\text{eff}}^p(r) = -e\phi(r) + v_{\text{cor}}^{p-e}(r) + E_0 \theta(r - R_{WS}) \theta(R - r), \quad (10)$$

где первое слагаемое соответствует электростатическому взаимодействию позитрона с металлом, второе — вклад позитрон-электронных корреляций, третий член описывает неэлектростатическое позитрон-ионное взаимодействие в каждой из ячеек Вигнера–Зейтца. Конкуренция компонент в (10) приводит к тому, что вакансии и внешняя поверхность реализуют потенциальные ямы для позитрона.

Обозначим энергию

$$E_{\text{cor}}^{e-p} \{n_e(r), n_p(r)\} = \int d^3r g_{\text{cor}}^{e-p}(n_e(r), n_p(r)), \quad (11)$$

где $g_{\text{cor}}^{e-p} = n_p \varepsilon_{\text{cor}}^{e-p}$ — объемная плотность энергии в LDA, $\varepsilon_{\text{cor}}^{e-p}$ — энергия на один электрон. Тогда соответствующие вклады в эффективные потенциалы

$$v_{\text{cor}}^{e-p}(r) = \frac{\delta E_{\text{cor}}^{e-p}}{\delta n_e(r)}, \quad v_{\text{cor}}^{p-e}(r) = \frac{\delta E_{\text{cor}}^{e-p}}{\delta n_p(r)}, \quad (12)$$

Для всех значений координат r , за исключением внешней поверхности, используются потенциалы $v_{\text{cor,LD}}^{p-e}(r)$ и $v_{\text{cor,LD}}^{e-p}(r)$ (в LDA).

Профиль электростатического потенциала $\phi(r)$ находится из решения уравнения Пуассона

$$\nabla^2 \phi(r) = -4\pi e [n_e(r) - \rho(r) - n_p(r)], \quad (13)$$

где $\rho(r) = \bar{n}_e \theta(r - R_{WS}) \theta(R - r)$ — распределение положительно заряженного фона.

Присутствие $n_p(r)$ в (13) существенно только для случая трехмерной локализации позитрона в вакансии, когда его вероятность нахождения в области неоднородности $n_e(r)$ близка к единице. Когда позитрон находится вдали от вакансии, его влияние на локальное электронное распределение пренебрежимо мало вследствие „размазанности“ позитрона по всему объему образца. Когда позитрон локализован в поверхностном состоянии, локализация является одномерной, а в двух остальных измерениях он квазисвободен. Для этого режима локализации деформация электронного распределения также пренебрежимо мала. Кинетика локализации в настоящей работе не рассматривается.

Важными характеристиками являются работы выхода квазисвободного позитрона W_{∞}^p и локализованного на

поверхности позитрона W_s^p . Для принятого в работе отсчета энергии

$$W_\infty^p = -\bar{v}_{\text{eff}}^p, \quad W_s^p = -\varepsilon_{s,0}^p, \quad (14)$$

где $\varepsilon_{s,0}^p < 0$ — энергия основного состояния позитрона в поверхностном состоянии.

Напомним, что только время жизни, а также отрицательные по знаку величины $W^p < 0$ (соответствующие обратной эмиссии позитронов) являются измеряемыми. Энергию связи позитрона E_b в вакансии будем определять как для адиабатического процесса делокализации с учетом релаксации электронного распределения в вакансии [7], а именно в виде разницы полных энергий всего металла в случаях, когда позитрон делокализован ($E_{\text{tot},2}$) и локализован ($E_{\text{tot},1}$)

$$E_b = E_{\text{tot},2} - E_{\text{tot},1}. \quad (15)$$

2.2. Внешняя поверхность. При $R \rightarrow \infty$ вблизи внешней границы переходим к декартовым координатам:

$$n_p(\mathbf{r}) = |\psi^p(x)|^2 |\psi^p(y)|^2 |\psi^p(z)|^2, \quad n_p(z) \equiv |\psi^p(z)|^2.$$

Ось $z = r - R$ перпендикулярна поверхности. Предполагаем, что искомые распределения будут зависеть только от z .

Собственная энергия позитрона записывается как

$$\varepsilon_{s,jk_\parallel}^p = \varepsilon_{s,j}^p + \frac{\hbar^2 k_\parallel^2}{2m_p}, \quad k_\parallel^2 = k_x^2 + k_y^2, \quad (16)$$

где $\varepsilon_{s,j}^p$ — энергия j -го состояния с функцией $\psi_j^p(z)$ ($\varepsilon_{s,j}^p$ соответствует дну j -й поверхностной подзоны спектра позитрона).

Приближение LDA не является удовлетворительным для области $r \geq R$, так как оно не реализует потенциалы изображений для электронов и позитронов. Поэтому мы используем профиль электронов $n_e(r)$, рассчитанный в [8] для плоской поверхности в LDA, для построения в этом приближении профилей эффективных потенциалов, а затем будем сшивать их с потенциалами изображений.

Применяя подход работы [9] (см. также [10]), запишем

$$v_{\text{xc}}^e(z) = \begin{cases} v_{\text{xc,LD}}^e(z), & z \leq z_0, \\ v_{\text{xc,NL}}^e(z), & z \geq z_0, \end{cases} \quad (17)$$

где $z_0 > 0$ — положение плоскости изображений,

$$v_{\text{xc,NL}}^e(z) = \frac{-e^2 \{1 - [1 + (z - z_0)/(4\lambda)] e^{-(z-z_0)/\lambda}\}}{4(z - z_0)}. \quad (18)$$

Выражение (18) при $z \rightarrow \infty$ имеет асимптотику $-e^2/[4(z - z_0)]$ — потенциал изображения.

Из условия непрерывности потенциала (17) и его производных на плоскости изображения следуют соотношения [9]

$$\lambda = -\frac{3}{16v_{\text{xc,LD}}^e(z_0)}, \quad (19)$$

$$\left. \frac{dv_{\text{xc,LD}}^e(z)}{dz} \right|_{z=z_0} = \frac{16}{9} [v_{\text{xc,LD}}^e(z_0)]^2. \quad (20)$$

Выражение (20) используется как уравнение для нахождения z_0 . Распределение $v_{\text{xc}}^e(z)$ является одной из компонент потенциала $v_{\text{eff}}^e(z)$, поэтому эффективный потенциал для электронов сшивается самосогласованно с потенциалом мнимого изображения, точным на больших расстояниях от поверхности металлического образца.

Согласно классической электродинамике, силы изображения для электрона и позитрона одинаковы. Мы будем предполагать, что и положения их плоскостей изображения также будут одинаковыми. Полученное выше значение z_0 используется для построения компоненты

$$v_{\text{cor}}^{p-e}(z) = \begin{cases} v_{\text{cor,LD}}^{p-e}(z), & z \leq z_0, \\ v_{\text{cor,LD}}^{p-e}(z_0), & z_0 \leq z \leq z_{\text{cut}}^p, \\ \frac{-e^2}{4(z-z_0)}, & z \geq z_{\text{cut}}^p, \end{cases} \quad (21)$$

где

$$z_{\text{cut}}^p = \frac{-e^2}{4v_{\text{cor,LD}}^{p-e}(z_0)} + z_0,$$

в выражении (10). Компонента $v_{\text{cor}}^{p-e}(z)$ в выражении (9) опускается.

Определению вида $\varepsilon_{\text{cor}}^{p-e}$ и Γ посвящено множество работ (см., например, ссылки в [11]). В результате многочисленных манипуляций этими выражениями исходя из соображений физической адекватности и удобства использования мы остановились на работе [11], откуда и взяты выражения для энергии (в единицах $e = \hbar = m = 1$) позитрон-электронных корреляций и фактора усиления

$$\varepsilon_{\text{cor}}^{p-e}(r_s) = \frac{A_{-1}r_s^{-1} + A_0 + A_1r_s + A_2r_s^2}{1 + B_1r_s + B_2r_s^2},$$

$$\Gamma(r_s) = 1 + 1.23r_s - 3.38208r_s^{3/2} + 8.6957r_s^2 - 7.37037r_s^{7/3} + 1.75648r_s^{8/3} + 0.173694r_s^3,$$

где $r_s \equiv [4\pi n_e(r)/3]^{-1/3}$, $A_{-1} = -0.260361$, $A_0 = -0.261762$, $A_1 = 0.00375534$, $A_2 = -0.007098029856$, $B_1 = 0.113718$ и $B_2 = 0.0270912$. В результате v_{cor}^{p-e} является функцией только $n_e(r)$.

2.3. Результаты вычислений и их обсуждение. В нашем исследовании будем полагать, что $m_p = m_e \equiv m$, т.е. массы электронов и позитронов одинаковы, а используемые параметры металлов такие же, как и в [5].

На рис. 1 приведены результаты самосогласованных вычислений профилей потенциалов вблизи вакансии и

фазы рассеяния электронных волн $\delta_l^e(k)$ на вакансии с локализованным позитроном, а также значения фаз для незаряженной („пустой“) вакансии из работы [5]. Из рисунка следует, что присутствие локализованного позитрона в вакансии приводит к эффекту „стелз“ (stealth) для электронных волн: позитрон ослабляет потенциальное поле $v_{\text{eff}}^e(r)$ вблизи вакансии (рис. 1, а), что соответственно отражается на сдвиге фаз $\delta_l^e(k)$ электронных волн (рис. 1, б). В табл. 1 приведены значения фаз $\delta_l^e(\bar{k}_F)$

для вакансий Cu, Al и Zn. По сравнению с вакансиями Al и Zn, позитрон в вакансии Cu локализован слабее, а в вакансиях Na локализация вообще не наблюдается, поэтому фазы $\delta_l^e(\bar{k}_F)$ для Na те же самые, что и в табл. 1 работы [5].

Фазовые сдвиги электронных волн удовлетворяют правилу сумм

$$\frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \delta_l^e(\bar{k}_F) = C, \quad (22)$$

где $C = -Z$ и $C = -Z - 1$ для „пустой“ и заряженной позитроном вакансии соответственно (Z — валентность металла). Для „пустой“ вакансии равенство в (22) выполняется с высокой точностью [5], а для заряженной вакансии точность вычислений невысока (например, для Al это примерно 5%).

На рис. 2 приведены самосогласованные энергетические диаграммы $v_{\text{eff}}^p(r)$ и распределений позитрона вблизи вакансии $n_p(r)$ и внешней поверхности $n_p(r-R)$ в поликристаллических Na ($W_{\infty}^p > 0$) и Al ($W_{\infty}^p < 0$). Позитронные распределения на поверхности Cu, Al и Zn отличаются сдвигами максимумов относительно геометрической границы. Характерные значения параметров, самосогласованные значения энергий и времен жизни позитронов приведены в табл. 2.

Для анализа полученных результатов удобно аппроксимировать вакансионный потенциал на рис. 2 прямоугольной сферически-симметричной ямой глубиной $V_0 = \hbar^2 K_0^2 / 2m_p$. Тогда условие возникновения первого связанного состояния позитронов имеет вид

$$\frac{m_p}{\hbar^2} \int_0^{R_{\text{WS}}} dr r V_0 \geq \frac{\pi^2}{8}. \quad (23)$$

Из рис. 2 следует, что $V_0 = 2$ и 6.5 eV для Na и Al соответственно (для Cu и Zn $V_0 = 6.6$ и 6.0 eV). Используя условие (23), легко убедиться, что в отличие от Cu, Al и Zn вакансия в Na неспособна связывать позитрон. Это качественно соответствует результатам самосогласованных вычислений в табл. 2. Проведем детальный анализ.

При низких энергиях фазу рассеяния $\delta_0^p(k)$ можно разложить в ряд [13]

$$\text{ctg } \delta_0^p(k) = -\frac{1}{L_v^p k} + \frac{1}{2} r_0^p k, \quad (24)$$

где L_v^p — длина рассеяния позитрона на вакансии, r_0^p — радиус кора псевдопотенциала s -фазы.

Волновые функции s -состояния позитронов $u_{k0}^p(r)$ имеют асимптотику $C(r-L_v^p)$ при $k \rightarrow 0$ (рис. 3, с). Тогда длиной рассеяния позитрона L_v^p будет такое значение r , при котором экстраполяция асимптотического решения на малые r обращается в нуль. Для Na и Al эти значения располагаются в областях $r < 0$ и $r > 0$ соответственно, поэтому длина рассеяния позитронов на вакансии Na является отрицательной, а на вакансии Al — положительной.

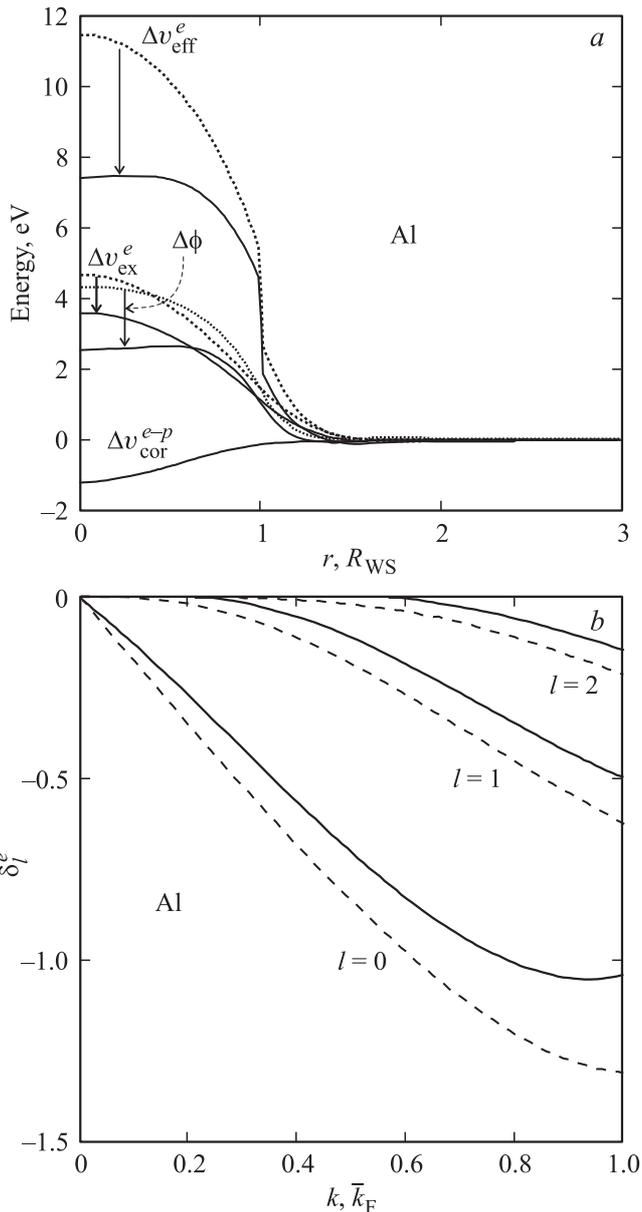


Рис. 1. а) Результаты самосогласованных вычислений профилей потенциалов вблизи вакансии (для наглядности потенциалы отсчитываются от своих объемных значений, например $\Delta\phi(r) = \phi(r) - \bar{\phi}$; стрелками указаны изменения за счет зарядки позитроном). б) Фазы рассеяния электронных волн на вакансии с локализованным позитроном (сплошные линии) и пустой вакансии (штриховые линии; для этого случая фазы рассчитывались в [5]).

Таблица 1. Фазы рассеяния фермиевских электронов на вакансии с локализованным позитроном (верхние значения) и на пустой вакансии (нижние значения)

Металл	$\delta_l^e(\bar{k}_F)$							
	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$	$l = 4$	$l = 5$	$l = 6$	$l = 7$
Cu	-0.977662	-0.406670	-0.112096	-0.019558	-0.002132	+0.000114	+0.000261	-0.000192
	-1.037351	-0.431564	-0.122138	-0.022958	-0.0034414	-0.000483	-0.000065	-0.000007
Al	-1.061586	-0.507079	-0.150485	-0.016304	+0.008232	+0.007219	+0.004293	-0.002425
	-1.326703	-0.624255	-0.214051	-0.049663	-0.008490	-0.001290	-0.000198	+0.000014
Zn	-1.022117	-0.494864	-0.145407	-0.015269	+0.006843	+0.005310	+0.002737	-0.001346
	-1.355542	-0.631835	-0.212935	-0.046519	-0.006772	-0.000731	-0.000059	-0.000017

Таблица 2. Используемые параметры, рассчитанные энергетические характеристики, времена жизни локализованного в вакансии τ_v , на поверхности τ_s , а также квазисвободного позитрона τ_{bulk} (величины E_0 взяты из [12])

Металл	R_{WS}, a_0	Z	E_0, eV	E_b, eV	ϵ_b, eV	W_∞^p, eV		W_s^p, eV	τ_v, ps		τ_{bulk}, ps		τ_s, ps
						Теория	[1,4]		Теория	[1]	Теория	[1]	
Na	3.99	1	1.77	0	0	+3.55		0			416	338	
Na*	3.93	1	1.70	0	0	+3.61		0			411	338	
Cu	2.66	2	4.90	8.19	0.42	-0.63	-0.6	1.95	209		179	132	339
Al	2.99	3	4.76	9.50	0.49	-0.59	-0.19	1.95	212	243	173	170	334
Zn	3.33	3	4.63	8.64	0.70	-0.01		1.99	260	240	209	179	350

* Вариант вычислений для определенных значений R_{WS} и E_0 .

В области малых k ($r_0^p k \ll 1$) второе слагаемое в (24) пренебрежимо мало по сравнению с первым. В этой области применимо приближение потенциала нулевого радиуса (см., например, [14]). Тогда

$$\delta_0^p(k) = -L_v^p k. \quad (25)$$

Из функциональной зависимости $\delta_0(k)$ в области малых k (рис. 3, *b*) находим значения длины рассеяния позитрона: $L_v^p = (-31.28, 8.10, 5.84, 5.54)a_0$ для Na, Cu, Al, Zn соответственно.

Положительные значения фазового смещения и отрицательная длина рассеяния соответствуют случаю малой глубины потенциальной ямы, когда $K_0 r_0^p < \pi/2$ и в яме нет s -уровней (кривая для Na на рис. 3, *a*). При $K_0 r_0^p = \pi/2$ в яме появляется первый $1s$ -уровень с нулевой энергией, при этом $\delta_0^p(k) = \pi/2$ и $L_v^p = \pm\infty$. При $\pi/2 < K_0 r_0^p < \pi$ фаза рассеяния отрицательна, а длина рассеяния положительна, как, например, для Al, Cu и Zn. В потенциальной яме реализуется $1s$ -состояние (например, кривая для Al на рис. 3, *a*).

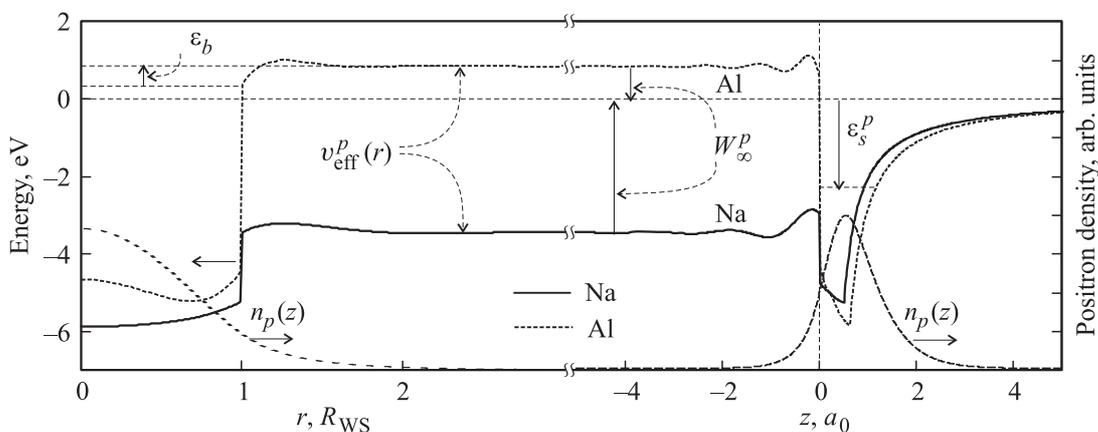


Рис. 2. Результаты самосогласованных вычислений $v_{eff}^p(r)$ (энергетические диаграммы) и распределений позитрона вблизи вакансии $n_p(r)$ и внешней поверхности $n_p(z)$ ($z = r - R$) в поликристаллических Na ($W_\infty^p > 0$) и Al ($W_\infty^p < 0$).

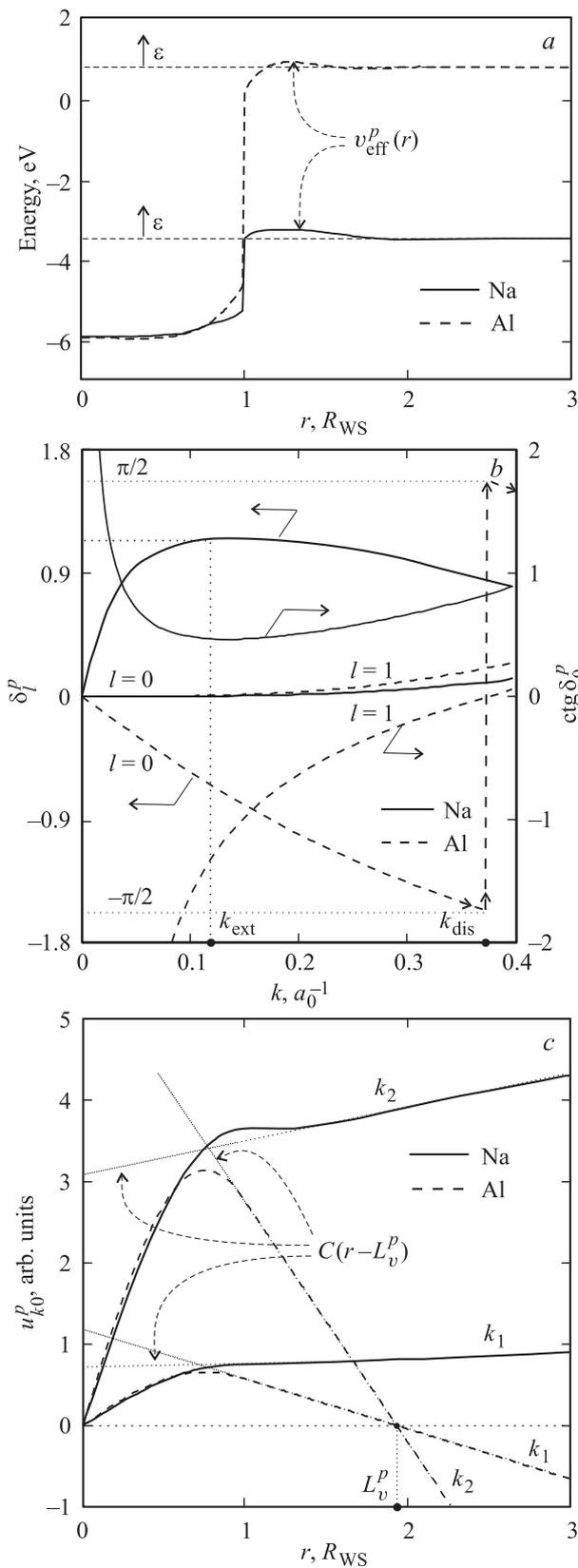


Рис. 3. Невозмущенные локализованной позитрон-вакансионные потенциалы (a); фазы рассеяния $\delta_l^p(k)$ позитрона с энергией $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m_p$ (b); волновые функции $u_{k0}^p(r)$ s-состояния позитронов в Na и Al при $k_1 = 2 \cdot 10^{-5} a_0^{-1}$ и $k_2 = 10^{-4} a_0^{-1}$ и их асимптотики (c).

Таблица 3. Компоненты работы выхода в соответствии с формулой (40), а также m_{eff} для двух значений концентраций вакансий n_v

Металл	$n_v, \%$	T_0, meV	$\langle \delta_{\text{eff}} \rangle_v, \text{meV}$	m_{eff}, m
Na*	0.01(0.04)	-0.8(-2.8)	-0.1(-0.6)	1.02(1.04)
Cu	0.05(0.1)	14.5(34.1)	-3.2(-6.3)	1.16(1.38)
Al	0.1(0.4)	13.3(70.7)	-6.3(-25.0)	1.07(1.43)
Zn	0.5(0.8)	56.4(102.7)	-27.6(-44.3)	1.30(1.63)

* Величины, приведенные для Na, получены с теми же значениями R_{WS} и E_0 , что в табл. 2.

Чтобы определить значения $r_0^p(k)$, необходимо провести анализ поведения фазы рассеяния $\delta_0^p(k)$ квазисвободного позитрона в области экстремальных значений (рис. 3, b) для режимов $L_v^p < 0$ и $L_v^p > 0$.

При $L_v^p < 0$, как, например, для Na, функция $\delta_0^p(k)$ имеет максимум $\delta_{0\text{max}}^p$ в точке $k_{\text{ext}} = 0.135 a_0^{-1}$ (рис. 3, b), а соответствующая ей функция $\text{ctg} \delta_0^p(k)$ в этой же точке будет иметь минимум. Дифференцируя по k правую часть уравнения (24) и приравнявая ее к нулю, находим

$$r_0^p = -\frac{2}{L_v^p k_{\text{ext}}^2}, \quad L_v^p < 0. \quad (26)$$

Для Na $r_0^p = 0.88 R_{\text{WS}}$ и $K_0 r_0^p = 1.44 < \pi/2$, что подтверждает отсутствие связанного состояния для позитрона в вакансии этого металла. Максимальное значение $\delta_{0\text{max}}^p$ можно оценить, используя выражение

$$\delta_{0\text{max}}^p = \pi/2 - r_0^p k_{\text{ext}}.$$

Для Na $\delta_{0\text{max}}^p = 1.10$. Из непосредственных вычислений волновой функции $\delta_{0\text{max}}^p = 1.14$ (рис. 3, b). Значение k_{ext} является близким к виртуальному 1s-состоянию.

При $L_v^p > 0$, как например для Al, Cu и Zn, функция $\delta_0^p(k)$ имеет сложный характер: при $0 < k < k_{\text{dis}}$ она отрицательна и убывает; в точке $k = k_{\text{dis}}$ имеет разрыв первого рода $\lim_{k \rightarrow k_{\text{dis}}-0} = -\pi/2$, $\lim_{k \rightarrow k_{\text{dis}}+0} = +\pi/2$; при $k > k_{\text{dis}}$ она положительна и убывает (см. данные для Al, рис. 3, b). Для Al, Cu и Zn $k_{\text{dis}} = (0.376, 0.325, 0.372) a_0^{-1}$ соответственно. Однако функция $\text{ctg} \delta_0^p(k)$ является непрерывной и возрастающей, а в точке $k = k_{\text{dis}}$ стремится к нулю. Отсюда находим

$$r_0^p = \frac{2}{L_v^p k_{\text{dis}}^2}, \quad L_v^p > 0, \quad (27)$$

$r_0^p = (0.81, 0.88, 0.78) R_{\text{WS}}$ и $K_0 r_0^p = 1.68, 1.64, 1.73 > \pi/2$ для Al, Cu и Zn соответственно. Окончательно убеждаемся, что для этих металлов локализация позитрона в вакансиях реальна.

Отвечая на возможный вопрос о чувствительности задачи к вводимым параметрам, мы провели вычисления для всей группы щелочных металлов, и только для Na результаты (в табл. 2 и 3 помечены звездочкой)

оказались чувствительными к величинам R_{WS} и E_0 . Это связано с критическими параметрами ямы, в которой почти реализуется связанное состояние. Для сравнения приводим значения части параметров для этого варианта вычислений: $V_0 = 2.2 \text{ eV}$, $L_v^p = -16.99a_0$, $r_0^p = 0.94R_{WS}$.

По аналогии с потенциалом ионизации кластера энергии связи позитрона E_b (15) в образце радиуса $R \gg R_{WS}$ с вакансией в его центре можно определить в виде

$$E_b = \varepsilon_b + \frac{(+e)^2}{2C}, \quad (28)$$

где

$$\varepsilon_b = \bar{v}_{\text{eff}}^p - \varepsilon_{v,0}^p \quad (29)$$

— энергия основного состояния (с обратным знаком) локализованного в вакансии позитрона. Напомним, что эта энергия отсчитывается от дна зоны проводимости позитрона в металле — энергии делокализованного позитрона (см. (6)). Второе слагаемое в (28) — энергия заряженного сферического конденсатора с радиусами обкладок $R \rightarrow \infty$ и R_{eff} . В атомных единицах

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{R} + \frac{1}{R_{\text{eff}}}.$$

Используя значение E_b , рассчитанное по формуле (15), и ε_b из табл. 2, можно получить самосогласованные значения электрической емкости вакансии $C_{\text{eff}} = R_{\text{eff}}$. Эти значения учитывают квантовые эффекты и степень локализации позитрона, $R_{\text{eff}} = (0.66, 0.51, 0.52)R_{WS}$ для Cu, Al, Zn соответственно. С уменьшением степени локализации позитрона отношение R_{eff}/R_{WS} увеличивается ($C^{-1} \rightarrow 0$ для образца Na).

Виртуальные состояния на невозмущенном вакансионном потенциале необходимы при расчете кинетики локализации позитрона в вакансии. В этом случае позитрон из $1p$ - или $2s$ -виртуальных состояний (соответствующих невозмущенному вакансионному потенциалу), излучая фотон, может перейти в $1s$ -состояние (соответствующее возмущенному вакансионному потенциалу). Здесь мы считаем, что за время рассеяния позитрон не возмущает распределение электронов вблизи вакансии. Поэтому и строится позитрон-вакансионный потенциал $v_{\text{eff}}^p(r)$ на не возмущенных позитроном электронных профилях $n_e(r)$, на основе которого и рассчитаны фазы рассеяния позитронов. На рис. 3, *a* приведены не возмущенные локализацией позитрон-вакансионные потенциалы, а на рис. 3, *b* — фазы рассеяния $\delta_l^p(k)$ квазисвободного позитрона. Полученные фазы можно использовать для оценки вклада вакансий в коэффициент диффузии позитронов $D_p = \frac{k_B T}{e} \mu_p$, где подвижность μ_p обратно пропорциональна транспортному сечению рассеяния позитронов σ_i^p .

Согласие расчетных результатов с экспериментальными величинами в табл. 2 можно считать удовлетворительным. В [1,15] сообщается, что для металлов значения τ_s находятся в диапазоне 400–600 ps. Например, $\tau_s = 580 \pm 10 \text{ ps}$ для кристалла Al(110) [16].

Экспериментальные значения работ выхода W_∞^p [eV] для Al также указывают на сильную зависимость от кристаллографического направления [1].

В результате инъекции позитрона в металл помимо регистрации квантов аннигиляции наблюдается обратная эмиссия позитронов, минимальная кинетическая энергия которых равна отрицательной работе выхода. В работах [17–19] наблюдалось ослабление интенсивности обратной эмиссии позитронов из алюминиевого образца, содержащего дефекты, и уменьшение W^p по абсолютной величине с ростом температуры. Однако в работе [20] влияния температуры на обратную эмиссию позитронов из металлов не было обнаружено.

Нагрев образца можно рассматривать как причину возникновения равновесных вакансий, влияние которых на величину W^p до сих пор не исследовалось. Рассчитанные фазы позволяют нам это сделать.

3. Позитрон в „сверхрешетке“ вакансий

Предположим в образце наличие вакансий с концентрацией $n_v = 3/(4\pi R_v^3)$. Разобьем образец на ячейки Вигнера–Зейтца радиуса $R_v \gg R_{WS}$, в центре которых находятся вакансии. Рассмотрим рассеяние частиц на „сверхрешетке“ вакансий в металле аналогично тому, как это сделано в работе [5].

Представим волновые функции в виде произведений $\Psi^{e,p}(\mathbf{r}) = \psi_c(\mathbf{r})\Phi^{e,p}(\mathbf{r})$. Функция $\psi_c(\mathbf{r})$, меняющаяся на масштабе всего металлического образца, модулируется на межвакансионных расстояниях функцией $\Phi^{e,p}(\mathbf{r})$, внутри каждой сверхъячейки совпадающей с волновой функцией, удовлетворяющей уравнению Шредингера в ячейке Вигнера–Зейтца. В выбранной сверхъячейке $\Phi_l^{e,p}(r) = \chi_l^{e,p}(r)/r$. В каждой такой ячейке функция Φ^e с $q = q_0$ и $l = 0$ совпадает с функцией s -состояния электрона (с энергией T_0^e), фаза которой $\delta_0^e(q_0)$.

Если $(|L_v^e|/R_v)^3 \ll 1$, то можем применить оптическое приближение или приближение потенциала нулевого радиуса. Тогда

$$\delta_0^e(q_0) = -L_v^e q_0, \quad L_v^e > 0, \quad (30)$$

$$\frac{q_0^2}{2} = \frac{3L_v^e}{2R_v^3}. \quad (31)$$

Решение уравнения Шредингера в сверхъячейке приводит для Al при $n_v = 1$ и 5% к значениям $T_0^e = \hbar^2 q_0^2 / (2m_e) = 0.0388$ и 0.2535 eV [5]. Применение выражения (31) дает меньшие значения $T_0^e = 0.0296$ и 0.1480 eV , что указывает на точность оптического приближения.

Метод расчета энергии основного состояния и эффективной массы электронов в сверхрешетке вакансий (режим положительных длин рассеяния) [5] может быть распространен для позитронов в Al, Cu и Zn.

Решение задачи для отрицательной длины рассеяния частицы было предложено в [21]. В нашем случае для

позитрона в Na $L_v^p < 0$. В этом случае $\delta_0^p(i\kappa)$ есть аналитическое продолжение функции $\delta_0^p(q)$, определенной на плоскости комплексных волновых чисел, с оси действительных значений, где она равна $\delta_0^p(q)$, на ось чисто мнимых значений $i\kappa$. Если на оси действительных волновых чисел $\delta_0^p(q) = -L_v^p q$, то $\delta_0^p(i\kappa) = -iL_v^p \kappa$.

Существенно, что энергия основного состояния позитрона в сверхъячейке Na отрицательна. Обозначим ее

$$T_0^p = -\frac{\hbar^2 \kappa_0^2}{2m_p}.$$

Уравнение Шредингера для s -состояния позитрона имеет вид

$$\frac{d^2 \chi_0^p(r)}{dr^2} - \kappa_0^2 \chi_0^p(r) = 0. \quad (32)$$

Если L_v^p по абсолютной величине мала, естественно использовать граничное условие $\Phi_0^p(r)|_{r=L_v^p} = 0$. Решение уравнения (32) будем искать в виде

$$\Phi_0^p(r) = A \frac{\text{sh}[\kappa_0 r + \text{Im} \delta_0^p(i\kappa_0)]}{\kappa_0 r}. \quad (33)$$

Тогда собственное значение κ_0 определяется уравнением

$$\text{th}[\kappa_0 R_v + \text{Im} \delta_0^p(i\kappa_0)] - \kappa_0 R_v = 0. \quad (34)$$

Полученное решение не удовлетворяет условию $\Phi_0^p = 0$. Однако, если область псевдоописания мала, расходимость $\Phi_0^p(r)$ в нуле несущественна (она интегрируема) и не сказывается на нормировке

$$A^2 = \frac{\kappa_0^3}{\pi \{ \text{sh}[2\kappa_0(R_v - L_v^p)] + \text{sh}(2\kappa_0 L_v^p) - 2\kappa_0 R_v \}}. \quad (35)$$

Из уравнения (34) следует, что позитрон не может быть локализован в области одной сверхъячейки, т.е. он квазисвободен:

$$\frac{\hbar^2 \kappa_0^2}{2m_p} \leq \frac{\hbar^2}{2m_p R_v^2}. \quad (36)$$

Тогда, следуя оптическому приближению, можно записать соотношение

$$-\frac{\kappa_0^2}{2} = \frac{3L_v^p}{2R_v^3}, \quad (37)$$

которое приводит к ограничению на возможные значения R_v

$$R_v > -3L_v^p. \quad (38)$$

3.1. Работа выхода позитронов. По аналогии с работой выхода электронов [5] работа выхода позитронов определяется как

$$W^p = W_\infty^p + \delta W_v^p. \quad (39)$$

Вакансионный вклад можно выразить в виде

$$\delta W_v^p = -T_0^p - \langle \delta v_{\text{эф}} \rangle_v^p, \quad (40)$$

где

$$\langle \delta v_{\text{эф}} \rangle_v^p = n_v \int_0^{R_v} dr 4\pi r^2 [v_{\text{эф}}^p(r) - \bar{v}_{\text{эф}}^p] \quad (41)$$

— усредненный по объему сверхъячейки вклад потенциальной энергии. Точность использования формулы (41) тем выше, чем больше R_v .

Определим отличие эффективной массы от массы „голого“ позитрона, обусловленное присутствием вакансий.

3.2. Эффективная масса. По аналогии с работой [5] применим формулу Бардина

$$\frac{m_{\text{эф}}^p}{m_p} = n_v \left\{ [\Phi_0^p(r)]^2 \left[\frac{d[\ln \chi_1^p(r)]}{d[\ln r]} - 1 \right] \right\}_{r=R_v}^{-1} \quad (42)$$

для рассеяния позитронов на вакансиях, используя аналитические выражения полной волновой функции s -состояния (33) и радиальной функции p -состояния.

В приближении потенциала нулевого радиуса $\chi_1^p(r)$ есть решение уравнения

$$\frac{d^2 \chi_1^p}{dr^2} - \left(\kappa_0^2 + \frac{2}{r^2} \right) \chi_1^p = 0. \quad (43)$$

Полагая, что фаза δ_1^p „набирается“ на расстояниях, меньших R_v , получаем решение (43), которое имеет вид

$$\chi_1^p \sim \frac{\text{sh}[\kappa_0 r + \text{Im} \delta_1^p(i\kappa_0)]}{\kappa_0 r} - \text{ch}[\kappa_0 r + \text{Im} \delta_1^p(i\kappa_0)]. \quad (44)$$

Далее подставляя (33), (35) и (44) в (42), получим

$$\frac{d[\ln \chi_1^p(R_v)]}{d[\ln R_v]} = -\frac{(\kappa_0 R_v)^2 \text{th}[\kappa_0 R_v + \text{Im} \delta_1^p(i\kappa_0)]}{\text{th}[\kappa_0 R_v + \text{Im} \delta_1^p(i\kappa_0)] - \kappa_0 R_v} - 1. \quad (45)$$

3.3. Результаты вычислений и их обсуждение. Для вычисления вакансионных вкладов в работу выхода позитрона (40) и его эффективной массы использовались фазы рассеяния и профили потенциалов для невозмущенных вакансий.

Если $L_v^p > 0$ (Cu, Al, Zn), то способ определения T_0^p аналогичен определению T_0^e для электронов из нашей предыдущей работы [5]. Для Na ($L_v^p < 0$) величина T_0^p определялась решением уравнения (34). Вычисления проведены для концентраций вакансий в соответствии с условием (38).

Согласно данным табл. 3, независимо от сорта металла $\langle \delta v_{\text{эф}} \rangle_v^p < 0$ и, за исключением Na, $T_0^p > 0$. Поэтому $\delta W_v^p > 0$ для Na ($W_\infty^p > 0$), а для остальных металлов $\delta W_v^p < 0$ ($W_\infty^p < 0$), и для каждого металла слагаемые в (39) имеют одинаковые знаки. Для малых концентраций вакансий поведение $\delta W_v^p(n_v)$ близко к линейному.

В оптическом приближении вклад вакансий в W^p ничтожно мал для Na, но не для других металлов. Выбирая максимальные значения компонент $\delta W_v^p(n_v)$ из табл. 3, имеем $\delta W_v^p/W_\infty^p \approx 0.1$ и 6 для Al ($n_v = 0.4\%$) и Zn ($n_v = 0.8\%$) соответственно. Если же использовать экспериментальные кристаллографические значения работ выхода $W_\infty^p = -0.19, -0.05, -0.04$ eV для Al(100),

(110), (111) соответственно [1], то отношение величин $\delta W_v^p/W_\infty^p$ изменится в десятки раз. Величина W_∞^p также зависит от диэлектрического слоя, нанесенного на поверхность образца [22], и отношение величин $\delta W_v^p/W_\infty^p$ может даже изменить знак.

Если $L_v^p > 0$, то способ определения $m_{\text{эф}}^p$ аналогичен определению $m_{\text{эф}}^e$ для электронов из нашей предыдущей работы [5]. Оказалось, что невысокая концентрация вакансий сильно влияет на эффективную массу позитронов (табл. 3). Еще в работе [23] указывалось, что даже концентрация вакансий 10^{-6} оказывает заметное влияние на аннигиляционные характеристики позитрона.

Для Na ($L_v^p < 0$) величину $m_{\text{эф}}^p$ оценивали по формулам (42)–(45), используя фазу рассеяния $\delta_1^p(k)$ квазисвободного позитрона на уединенной вакансии при $k = \kappa_0$.

Следуя работам [21], мы ожидали для Na в отличие от значений в табл. 3 результат $m_{\text{эф}}^p/m_p < 1$. Поэтому был проведен расчет при $n_v/n_a = 0.1\%$ ($R_v \approx -2L_v^p$), в результате которого получено значение $m_{\text{эф}}^p/m_p = 0.99$. Вероятнее всего, такой результат не связан с ошибками вычисления, а свидетельствует о нелинейной зависимости $m_{\text{эф}}^p(n_v)$ при более высоких концентрациях вакансий Na, при которых оптическое приближение непригодно. Напомним, что в сильно коррелированной сверхрешетке вакансий подвижность и длина рассеяния позитрона должны существенно зависеть от n_v .

Вопросу влияния эффективных масс электрона и позитрона на их аннигиляционные характеристики в металл-диэлектрических наносандвичах будет посвящена отдельная публикация.

4. Заключение

В работе численно решены задачи о рассеянии электронов на моновакансии металла, в которой локализован позитрон; квазисвободного позитрона на невозмущенной моновакансии; позитрона, локализованного в поверхностных состояниях потенциалов изображения. Найдены самосогласованные профили распределений зарядов и потенциалов, работы выхода, энергии связи и времени жизни позитрона. Проведено сравнение с экспериментами.

В оптическом приближении вычисленные фазы рассеяния квазисвободного позитрона позволили определить сдвиг работы выхода и эффективную массу позитрона в сверхрешетке вакансий.

Список литературы

- [1] P.J. Schultz, K.G. Lynn. *Rev. Mod. Phys.* **60**, 3 (1988).
- [2] А.Д. Погребняк, А.Г. Пономарев, А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий. *УФН* **182**, 287 (2012).
- [3] F. Tuomisto, I. Makkonen. *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1583 (2013).
- [4] M. Jibaly, A. Weiss, A.R. Koymen, D. Mehl, L. Stiborek, C. Lei. *Phys. Rev. B* **44**, 12 166 (1991).
- [5] А.В. Бабич, П.В. Вакула, В.В. Погосов. *ФТТ* **56**, 841 (2014).
- [6] V.V. Pogosov, W.V. Pogosov, D.P. Kotlyarov. *ЖЭТФ* **117**, 1043 (2000).
- [7] В.В. Погосов, И.Т. Якубов. *ФТТ* **36**, 2343 (1994).
- [8] A.V. Babich, V.V. Pogosov. *Surf. Sci.* **603**, 2393 (2009).
- [9] P.A. Serena, J.M. Soler, N. Garcia. *Phys. Rev. B* **34**, 6767 (1986).
- [10] В.В. Погосов, А.В. Бабич, П.В. Вакула. *ФТТ* **55**, 2004 (2013).
- [11] N.D. Drummond, P. Lopez Rios, R.J. Needs, C.J. Pickard. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 207402 (2011).
- [12] C.H. Hodges, M.J. Stott. *Phys. Rev. B* **7**, 73 (1973).
- [13] З. Флюгге. *Задачи по квантовой механике*. Мир, М. (1974). Т. 1. С. 245.
- [14] Ю.Н. Демков, В.Н. Островский. *Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике*. Изд-во ЛГУ, Л. (1975). 240 с.
- [15] H.-E. Schaefer. *Phys. Status Solidi A* **102**, 47 (1987).
- [16] K.G. Lynn, W.E. Frieze, P.J. Schultz. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1137 (1984).
- [17] B. Nielsen, K.G. Lynn, Y.-C. Chen. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1789 (1986).
- [18] I.J. Rosenberg, P.H. Howell, M.J. Fluss. *Phys. Rev. B* **35**, 2083 (1987).
- [19] P.A. Huttunen, J. Makinen, D.T. Britton, E. Soininen, A. Vehanen. *Phys. Rev. B* **42**, 1560 (1990).
- [20] E. Gramsch, K.G. Lynn, J. Throwe, I. Kanazawa. *Phys. Rev. B* **59**, 14 282 (1999).
- [21] I.T. Iakubov, V.V. Pogosov. *Phys. Rev. B* **51**, 14941 (1995); *Phys. Rev. B* **53**, 13 362 (1996).
- [22] В.В. Погосов, А.В. Бабич, П.В. Вакула, А.Г. Кравцова. *ЖТФ* **81**, 11, 150 (2011).
- [23] J. Arponen, P. Hautojarvi, R. Nieminen, E. Pajanne. *J. Phys. F* **3**, 2092 (1973).