

## О локализации позитронов в вакансиях металла

© А.В. Бабич, В.В. Погосов, В.И. Рева

Запорожский национальный технический университет,  
Запорожье, Украина

E-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 23 апреля 2015 г.  
В окончательной редакции 18 мая 2015 г.)

Выполнен расчет вероятности локализации позитронов в моновакансиях Al, Cu и Zn как функции температуры. Вакансия моделировалась полостью с радиусом ячейки Вигнера–Зейтца в стабильном желе. С помощью „золотого“ правила переходов в предположении, что энергия позитрона тратится на возбуждение электронно-дырочных пар, получена формула скорости захвата вакансией позитрона как функции его энергии. Для термализованных позитронов вычислена температурная зависимость скорости локализации. Вблизи тройной точки ее значение оказалось по порядку величины близким к скорости аннигиляции. На основе результатов наших предыдущих публикаций по оценке влияния вакансий на работу выхода свободных позитронов выдвинуто предположение о наличии вблизи поверхности металла заряженных позитронами вакансий. В приближении 2D-сверхрешетки проведены оценки величины приповерхностного вакансионного барьера. Сделано предположение, что причиной сдвига энергетического распределения при обратной эмиссии позитронов, обнаруженного в экспериментах, является отражение низкоэнергетических позитронов вакансионным барьером обратно в объем, где они и аннигилируют.

### 1. Введение

Электрон-позитронная аннигиляция дает уникальную информацию об объемной [1,2], поверхностной [3] электронной структуре, точечных дефектах чистых материалов и их окислов [4,5], а также керамик [6] и наноструктур [7]. Большой интерес проявляется к вопросам локализации позитронов на точечных дефектах, кластерах дефектов и электромагнитных ловушках [1,8].

Позитроны инжектируются в образец и, рассеиваясь на фонах, быстро термализуются. Измеряемыми характеристиками являются время жизни и угловое распределение фотонов аннигиляции. Для некоторых металлов с отрицательной работой выхода позитрона (Al, Cu, Fe, Mo, Ni, Pt, Ti, Cr, V) наблюдается интенсивная обратная эмиссия не успевших аннигилировать позитронов, а дополнительной измеряемой характеристикой является минимальная кинетическая энергия позитронов обратной эмиссии. Хвост высокоэнергетического распределения формирует всего несколько процентов позитронов обратной эмиссии. Перечисленные характеристики являются источником информации, в частности, о дефектном состоянии образца.

В позитронной дефектоскопии анализируется временное распределение аннигиляционных фотонов  $N(t)$ . Спектр состоит из набора компонент с соответствующими интенсивностями  $I_n$  и характерными временами  $\tau_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$  — число каналов аннигиляции). Анализ регистрации фотонов основан на уравнении

$$\frac{\dot{N}(t)}{N_0} = - \sum_n \frac{I_n}{\tau_n} e^{-t/\tau_n}. \quad (1)$$

При  $n = 2$  подразумевается, что одна часть позитронов аннигилирует в объеме образца вне вакансий, а

другая локализуется в вакансиях, а затем аннигилирует в них. Такому двухкомпонентному приближению соответствуют следующие управляющие уравнения:

$$\dot{N}_b = (-\lambda_b - \nu_v c_v) N_b + \nu^i, \quad (2)$$

$$\dot{N}_v = -\lambda_v N_v + \nu_v c_v N_b, \quad (3)$$

где  $N_b$  и  $N_v$  — число свободных позитронов в объеме  $\Omega$  металла и число позитронов, локализованных в вакансиях в момент времени  $t$  соответственно;  $\nu^i$  — количество инжектируемых в металл позитронов в единицу времени;  $c_v = n_v/n_a$  — отношение концентрации вакансий к атомной концентрации;  $\lambda_b$  и  $\lambda_v$  — скорости аннигиляции ( $\lambda_{b,v} = 1/\tau_{b,v}$ ,  $\tau$  — время жизни);  $\nu_v$  — скорость локализации на единичную концентрацию вакансий.

В результате решения системы уравнений (2) и (3) данному приближению в выражении (1) соответствуют соотношения

$$N_0 = N_b(t = 0), \quad \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_b} + \nu_v c_v, \quad \tau_2 = \tau_v, \quad (4)$$

$$I_2 = 1 - I_1 = \frac{\nu_v c_v}{\nu_v c_v + \lambda_b - \lambda_v}. \quad (5)$$

Экспериментальные значения  $I_2$ ,  $I_1$ ,  $\tau_b$ ,  $\tau_v$  — определяются исходя из зависимости (1), а затем с помощью выражений (4) и (5) находится произведение  $\nu_v c_v$ . Одну из величин ( $\nu_v$  или  $c_v$ ) приходится рассчитывать теоретически. Принято считать, что в эксперименте можно фиксировать величины  $c_v$  в диапазоне значений  $10^{-7}$ – $10^{-4}$ .

Еще в работе [9] было замечено, что на гранях Al(111), (100) и Cu(100) кристаллов начиная с комнатных температур и выше пик энергетического распределения позитронов обратной эмиссии сдвинут вверх

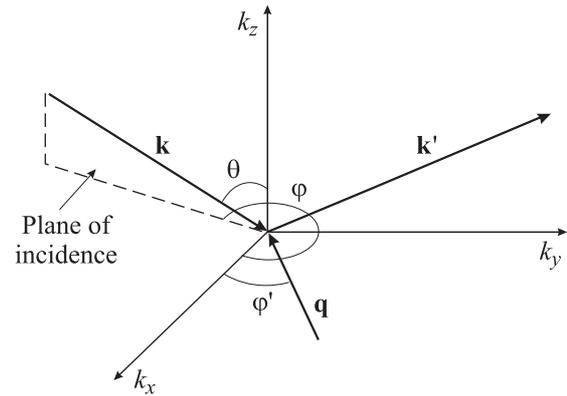
по шкале энергии относительно основного состояния в металле на величину  $\Delta U \approx 1 \text{ eV}$  (аналогичная ситуация с характерными значениями  $\Delta U$  для разных металлов наблюдалась в работе [10]). Похожий результат имел место после обработки ионами аргона поверхности (что напрямую указывает на роль дефектов), а также после окисления поверхности Al. Однако, несмотря на, казалось бы, очевидную роль вакансий, величина их равновесной концентрации оказалась недостаточной для объяснения сдвига распределения позитронов по энергии при обратной эмиссии [11].

В первоначальных попытках объяснения явления этот сдвиг распределения по энергиям связывался с быстрым захватом нетермализованных позитронов виртуальными резонансами, которые реализуются позитрон-вакансионным потенциалом (см., например, работы [12,13] и ссылки в них). В последующих работах эта версия была подвергнута критическому анализу и отмечен незначительный вклад такого механизма в кинетику позитронов [14]. До сих пор экспериментально наблюдаемый сдвиг в распределении позитронов обратной эмиссии так и не получил адекватной интерпретации, что делает неоднозначными измеряемые значения работы выхода позитрона.

Современные пакеты программ для *ab initio* вычислений (см., например, [5,15]) позволяют рассчитывать лишь энергии локализованных позитронов, но не энергообмен высокоэнергетических позитронов с неоднородным электронным газом металла, поэтому рассмотрение данной проблемы в рамках модели желе представляется актуальным.

В наших предыдущих работах [16–18] в результате самосогласованных вычислений в модели стабильного желе впервые найден сдвиг энергии основного состояния электронов и позитронов в металлах в зависимости от концентраций вакансий. Распределение вакансий моделировалось однородной 3D-сверхрешеткой. Этот подход может быть использован для интерпретации экспериментальных особенностей энергетического распределения позитронов при их обратной эмиссии.

Целью настоящей работы является учет влияния особенностей рассеяния позитронов в области вакансии на вероятность последующей локализации позитрона. Эта задача решена с использованием рассчитанных ранее волновых функций и самосогласованных профилей вакансионных потенциалов для электронов и позитронов в моновакансиях Al, Cu и Zn в зависимости от температуры. Полагая распределение вакансий неоднородным, т.е. имеющим повышенную концентрацию вблизи поверхности металла, мы моделируем его 2D-сверхрешеткой. Эта решетка заряженных локализованными позитронами вакансий создает „барьер“, который отражает низкоэнергетические свободные позитроны обратно в объем, где они и аннигилируют. По известному из экспериментов значению  $\Delta U$  можно, решая обратную задачу, оценить приповерхностную неравновесную концентрацию ловушек.



**Рис. 1.** Схема рассеяния электрона.  $\theta = \widehat{\mathbf{k}\mathbf{k}_x}$ ,  $\varphi' = \widehat{\mathbf{q}\mathbf{k}_x}$ ,  $\varphi$  — угол между проекцией вектора  $\mathbf{k}$  на плоскость  $(k_x k_y)$  и осью  $k_x$ .

## 2. Модель локализации

2.1. Основные соотношения. В соответствии с „золотым“ правилом Ферми–Дирака полную вероятность перехода позитрона в локализованное состояние в единицу времени определяют в виде [13]

$$v = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} P_i P_f |M_{i,f}|^2 \delta(E_i - E_f), \quad (6)$$

где  $P_i$  и  $P_f$  — вероятности начального и конечного состояния системы,  $M_{i,f}$  — матричный элемент перехода,  $E_i$  и  $E_f$  — полные энергии системы. Условие сохранения энергии фиксируется дельта-функцией;

$$E_i - E_f = \frac{\hbar^2 g^2}{2m_p} + E^b + \frac{\hbar^2}{2m_e} (k^2 - k'^2), \quad (7)$$

где  $\mathbf{g}$  — волновой вектор позитрона до возбуждения,  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  — волновой вектор электрона до и после возбуждения,  $m_p$  и  $m_e$  — массы позитрона и электрона,  $E^b$  — энергия связи позитрона в вакансии.

Далее используем закон сохранения энергии в виде

$$k'^2 - k^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2} \Delta\varepsilon_p, \quad \Delta\varepsilon_p \equiv \frac{\hbar^2 g^2}{2m_p} + E^b, \quad (8)$$

а также обозначение

$$\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}'. \quad (9)$$

Выберем систему координат (рис. 1) таким образом, чтобы вектор  $\mathbf{q}$  лежал в горизонтальной плоскости  $(k_x k_y)$ . Тогда

$$q_z = 0, \quad k'_z = -k_z,$$

$$k'_x = k_x + q_x, \quad k'_y = k_y + q_y$$

и

$$k'^2 - k^2 = 2(q_x k_x + q_y k_y) + q^2. \quad (10)$$

Сравнивая (8) и (10), получим уравнение связи

$$2kq \sin \theta \cos(\varphi - \varphi') + q^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2} \Delta \varepsilon_p. \quad (11)$$

В дальнейшем выражение (11) подставляется в (7).

Теперь энергетическая зависимость вероятности захвата позитрона имеет вид

$$v(\mathbf{g}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} 2P_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} |M_{\mathbf{g},\mathbf{q}}|^2 \delta(E_i - E_f), \quad (12)$$

где множитель 2 отражает заселенность состояния  $\mathbf{k}$ . Матричный элемент записывается как

$$M_{\mathbf{g},\mathbf{q}} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \Psi_i^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Psi_f(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (13)$$

где  $\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \psi_i^p(\mathbf{r}) \psi_i^e(\mathbf{r}')$ ,  $\Psi_f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \psi_f^p(\mathbf{r}) \psi_f^e(\mathbf{r}')$ ;  $\psi_i^p$ ,  $\psi_f^p$  и  $\psi_i^e$ ,  $\psi_f^e$  — волновые функции до и после возбуждения позитрона (в точке  $\mathbf{r}$ ) и электрона (в точке  $\mathbf{r}'$ ) соответственно;  $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  — электрон-позитронный кулоновский потенциал. Использование первого порядка теории возмущений в формулах (6)–(13) обязывает проводить вычисления для невозмущенной позитроном вакансии.

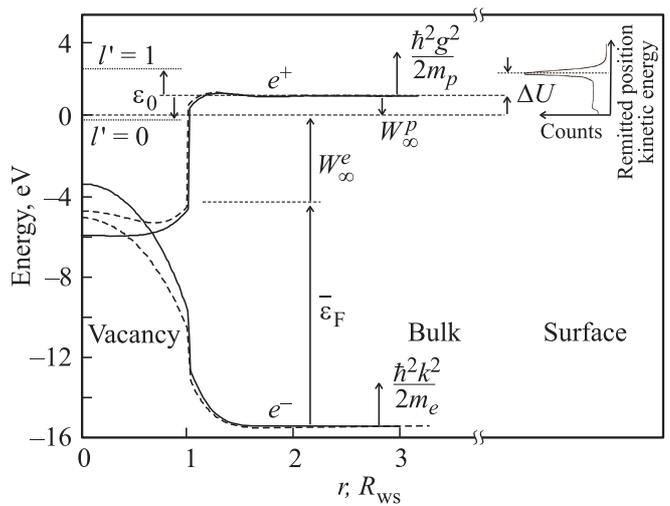
В задаче со сферической симметрией волновые функции позитрона имеют вид

$$\psi_i^p(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_{\text{WS}}}} \times \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l \exp[i\delta_l^p(g)] [Y_l^m(\hat{\mathbf{g}})]^* Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) u_{g,l}^p(r), \quad (14)$$

$$\psi_f^p(\mathbf{r}) = \sum_{l',m'} Y_{l'}^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) R_{l'}^p(r), \quad (15)$$

где  $\Omega_{\text{WS}}$  — объем ячейки Вигнера–Зейтца,  $i = \sqrt{-1}$ ,  $Y_l^m$  — сферические гармоники; фазы  $\delta_l^p(g)$ , радиальные функции рассеянного  $u_{g,l}^p$  и локализованного  $R_{l'}^p$  позитрона рассчитываются для самосогласованного профиля вакансии.

На рис. 2 приведены энергетические диаграммы электронов и позитрона в окрестности единичной вакансии Al, построенные по результатам самосогласованных вычислений работ [16,17] в модели стабильного желе металла. Вакансия для электронов представляет собой потенциальный бугор, а для позитрона — яму, в которой реализуется только одно связанное  $s$ -состояние. В соответствии с условием применимости выражения (6) для наших вычислений следует использовать энергетический спектр недеформированной локализацией потенциальной ямы. Как следует из рис. 2, форма ямы для позитронов и бугра для электронов далека от прямоугольной, а верхушка бугра лежит выше фермиевского уровня электронов почти на 1 eV.



**Рис. 2.** Объединенная энергетическая диаграмма для свободных позитронов и электронов вблизи вакансии Al. Показаны профили потенциальных энергий  $v_{\text{eff}}^{e,p}(r)$  электронов и позитронов для невозмущенных (сплошные) и возмущенных (штриховые линии) вакансий.  $\varepsilon_F$  — энергия Ферми, отсчитываемая от дна зоны проводимости электронов,  $W_{\infty}^{e,p}$  — работы выхода электронов и позитронов из металла в пренебрежении наличием вакансий. Указан отсчет основного ( $l' = 0$ ) и первого виртуального ( $l' = 1$ ) уровней энергий позитрона в невозмущенной вакансии. Справа условно показано расположение пика энергетического распределения позитронов обратной эмиссии.

При последовательном описании волновые функции электрона в соответствии с энергетической диаграммой для электронов на рис. 2 также должны записываться в виде, аналогичном (14). Вследствие этого необходимо выполнение 14-кратного численного интегрирования и суммирования в (12).

В качестве вынужденного упрощения, как и в работах [12,13], будем пренебрегать рассеянием электронов на вакансии, т.е. наличием потенциального бугра для электронов на рис. 2. Это упрощение снижает точность модели, во-первых, в наиболее интересном диапазоне энергий, а во-вторых, вблизи вакансии, где одновременно должны находиться позитрон и электрон, обмениваясь энергией.

В соответствии с этим допущением волновые функции имеют вид плоских волн

$$\psi_i^e(\mathbf{r}') = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{\text{WS}}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}, \quad (16)$$

$$\psi_f^e(\mathbf{r}') = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{\text{WS}}}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}'}. \quad (17)$$

Подставляя выражения (14)–(17) в (13), интегрируя по  $\mathbf{r}'$  и используя разложение

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l'',m''} i^{l''} [Y_{l''}^{m''}(\hat{\mathbf{q}})]^* Y_{l''}^{m''}(\hat{\mathbf{r}}) j_{l''}(qr), \quad (18)$$

получим

$$M_{\mathbf{g},\mathbf{q}} = \frac{(4\pi)^2}{\Omega_{\text{WS}}^{3/2}} \sum_{l,m} i^l e^{i\delta_l^p} [Y_l^m(\hat{\mathbf{g}})]^* \sum_{l'',m''} i^{l''} e^{i\delta_{l''}^p} [Y_{l''}^{m''}(\hat{\mathbf{g}})]^* \times \int d\sigma_{\mathbf{r}} Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) \sum_{m'} Y_{l'}^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l''}^{m''}(\hat{\mathbf{r}}) I_{l,l',l''}, \quad (19)$$

$$I_{l,l',l''}(q) = \int_0^\infty dr r^2 V_q u_{g,l}^p(r) R_{l'}^p(r) j_{l''}(qr), \quad (20)$$

где  $V_q$  — Фурье-образ кулоновского потенциала (получен как результат выбора упрощенных функций (16) и (17)),  $j_{l''}$  — сферическая функция Бесселя. Из структуры подынтегрального выражения (20) видно, что использование реалистических волновых функций электронов (а не плоских электронных волн), приведет к меньшему значению  $I_{l,l',l''}(q)$ .

В дальнейшем в формуле (20) мы уточняем  $V_q$ , учитывая экранировку, в виде

$$V_q = -\frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{1}{\epsilon(q, r)}, \quad (21)$$

где  $\epsilon(q, r)$  — диэлектрическая функция взаимодействующего неоднородного электронного газа (см. Приложение).

В формуле (19) достаточно использовать значение  $l' = 0$  (в вакансии реализуется только одно связанное состояние). Тогда  $Y_{l'}^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) = 1/(2\sqrt{\pi})$ . С учетом условия ортонормировки сферических гармоник  $\int d\sigma_{\mathbf{r}} Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l''}^{m''}(\hat{\mathbf{r}}) = \delta_{l,l''} \delta_{m,m''}$  получим

$$|M_{\mathbf{g},\mathbf{q}}|^2 = \frac{(4\pi)^3}{\Omega_{\text{WS}}^3} \sum_{l,m} [Y_l^m(\hat{\mathbf{g}})]^* Y_l^m(\hat{\mathbf{g}}) [Y_l^m(\hat{\mathbf{q}})]^* Y_l^m(\hat{\mathbf{q}}) I_{l,l',l''}^2(q).$$

Далее проинтегрируем  $|M_{\mathbf{g},\mathbf{q}}|^2$  по  $d\sigma_{\mathbf{q}}$

$$\int d\sigma_{\mathbf{q}} |M_{\mathbf{g},\mathbf{q}}|^2 = \frac{(4\pi)^2}{\Omega_{\text{WS}}^3} \sum_l (2l+1) I_{l,0,l}^2(q). \quad (22)$$

Перейдем в (12) от суммирования к интегрированию по  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{q}$ :

$$v_{l'=0}(\mathbf{g}) = \frac{1}{\pi^3 \hbar \Omega_{\text{WS}}} \int dq q^2 \sum_l (2l+1) I_{l,0,l}^2(q) \times \int d^3 k P_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta \left( \frac{\hbar^2 k q}{m_e} \sin \theta \cos(\varphi - \varphi') + \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e} - \Delta \epsilon_p \right). \quad (23)$$

Рассмотрим в (23) интеграл по  $d^3 k$ . Используя свойство дельта-функции

$$\delta(F(\xi)) = \sum_n \frac{\delta(\xi - \xi_n)}{|dF/d\xi|_{\xi_n}}, \quad F(\xi_n) = 0,$$

находим производную  $(-\hbar^2 k q / m_e) \sin \theta \sin(\varphi - \varphi')$  и корни аргумента  $\delta$ -функции относительно  $\varphi$

$$\varphi_{1,2} = \varphi' \pm \arccos \frac{2m_e \Delta \epsilon_p / \hbar^2 - q^2}{2kq \sin \theta}. \quad (24)$$

Введем обозначения  $x = q/k_F$ ,  $y = m_e \Delta \epsilon_p / (\hbar^2 k_F^2)$ ,  $k_F = (3\pi \bar{n}_e)^{1/3}$ ,  $\bar{n}_e$  — концентрация однородного электронного газа в объеме металла. Тогда интегрирование  $\delta$ -функции по  $\varphi$  дает

$$\frac{2m_e}{\hbar^2 k_F x k \sqrt{\sin^2 \theta - [(y/x - x/2)k_F/k]^2}}. \quad (25)$$

Из (24) и условия

$$1 \geq \sin \theta \geq |y/x - x/2|k_F/k$$

находим область определения угла  $\theta$  в интервале  $[0, \pi]$  и переменной  $k$

$$\theta_1 = \arcsin[(y/x - x/2)k_F/k], \quad \theta_2 = \pi - \theta_1, \quad (26)$$

$$k \geq k_F |y/x - x/2|. \quad (27)$$

Интегрирование выражения (25) по углу  $\theta$  с учетом (26) дает  $2\pi m_e / (\hbar^2 k q)$ , что позволяет перейти к окончательному интегрированию (23) по  $k$ .

При нулевой температуре ( $T = 0$ )

$$P_k = \Theta(k_F - k), \quad k \leq k_F, \quad (28)$$

$$P_{k'} = \Theta(|\mathbf{k}'| - k_F), \quad k \geq k_F \sqrt{1 - 2y}, \quad (29)$$

где  $\Theta$  — единичная ступенчатая функция. Пределы интегрирования по  $k$  выбираются из условий (27)–(29).

Если  $0 < y < x - x^2/2$ , то

$$\int_{k_F \sqrt{1-2y}}^{k_F} dk k = k_F^2 y. \quad (30)$$

Если  $|x - x^2/2| \leq y \leq x + x^2/2$ , то

$$\int_{k_F |y/x - x/2|}^{k_F} dk k = \frac{k_F^2}{2} [1 - (y/x - x/2)^2]. \quad (31)$$

Для  $T > 0$

$$P_k = \frac{1}{\exp[\alpha(k^2 - k_F^2)] + 1}, \quad (32)$$

$$P_{k'} = 1 - \frac{1}{\exp[\Delta \epsilon_p + \alpha(k^2 - k_F^2)] + 1}, \quad (33)$$

где  $\alpha = \hbar^2 / (2m_e k_B T)$ . Нижний предел интегрирования по  $k$  определяется условием (27).

Окончательно

$$\begin{aligned}
 \nu_0(g) = & \frac{2m_e^2}{\pi^2 \hbar^5 \Omega_{WS}} \int_0^\infty dq q \sum_0^\infty (2l+1) I_{l,0,l}^2(q) \\
 & \times \begin{cases} \begin{cases} 2y, & 0 \leq y \leq (x-x^2/2), \\ [1 - (y/x - x/2)^2], & |x-x^2/2| \leq y \leq (x+x^2/2), \\ 0, & y \text{ otherwise,} \end{cases} & T = 0, \\
 k_B T [1 + (A-1)^{-1}] \ln |1 + (1-A^{-1})/(B+A^{-1})|, & T > 0, \end{cases} \quad (34)
 \end{aligned}$$

где  $A = \exp[\Delta\varepsilon_p/(k_B T)]$ ,  $B = \exp[\alpha(k_0^2 - k_F^2)]$ ,  $k_0 = k_F |y/x - x/2|$ . В конкретных вычислениях мы ограничились значением  $l = 10$  в выражении (34).

Если перед захватом вакансиями позитроны термализованы, то для интерпретации экспериментальных данных необходимо оперировать усредненной величиной ( $\varepsilon_p = \hbar^2 g^2 / 2m_p$ )

$$\nu_0(T) = \frac{2}{\pi^{1/2} (k_B T)^{3/2}} \int_0^\infty d\varepsilon_p \sqrt{\varepsilon_p} \nu_0(\varepsilon_p) e^{-\varepsilon_p/k_B T}. \quad (35)$$

Уже для комнатных температур время термализации составляет всего несколько пикосекунд [14].

Формула скорости захвата позитрона (34) получена для процессов, в которых энергия позитрона теряется на возбуждение электрон-дырочных пар. Энергообмен может проходить также и по каналу возбуждения акустических фононов в том случае, если энергия и импульс передачи меньше дебаевских. Для Al энергия связи  $E^b$  позитрона в вакансии больше, чем температура Дебая  $T_D = 394 \text{ K} \approx 30 \text{ meV}$ .

2.2. Результаты вычислений. Эффективный потенциал для позитрона  $v_{\text{eff}}^p(r)$  состоит из компонент, одна из которых ( $E_0$ ) описывает неэлектростатическое позитрон-ионное взаимодействие в каждой из ячеек Вигнера–Зейтца радиуса  $R_{WS}$  ( $R_{WS} = (2.66, 2.99, 3.33)a_0$  для Cu, Al, Zn соответственно). Энергетическая диаграмма для позитронов на рис. 2 построена со значением  $E_0 = 4.77 \text{ eV}$ , которое использовалось нами ранее [17]. Величина энергии связи позитрона в вакансии  $E^b = -\varepsilon_0$  в данном приближении определяется положением энергии основного состояния  $\varepsilon_0 < 0$  позитрона в невозмущенной вакансии, ее значение приведено в таблице.

Из методических соображений при расчете скорости захвата позитрона в Al вычисления проведены также и со значением  $E_0 = 10 \text{ eV}$ . При таком большом значении  $E_0$  яма вполне может быть заменена прямоугольной, что соответствует модели работы [12]. Несмотря на то что такое увеличение  $E_0$  приведет к „катастрофическому“ расхождению с экспериментальным значением работы выхода квазисвободных позитронов  $W_\infty^p$ , представляется полезным сравнение с самосогласованными результатами работы [13], в которой авторы использовали значение  $E_0 = 7.2 \text{ eV}$ .

На рис. 3, *a* и *b* приведены рассчитанные по формуле (34) скорости захвата вакансией Al свободного позитрона в зависимости от его энергии при трех значениях температуры и двух значениях  $E_0$ . Тепловое расширение металла нами не учитывалось (среднее расстояние между атомами Al при изменении температуры от 300 K до температуры плавления  $T_m$  меняется примерно на 1%). Кривым на рис. 3, *a* соответствуют значения  $\varepsilon_0 = -4.16 \text{ eV}$  и  $\varepsilon_1 = +3.97 \text{ eV}$ , а рис. 3, *b* — значения из таблицы. Как следует из рисунков, основной вклад вносит  $p$ -компонента ( $l = 1$  в формуле (34)), которая формирует первый максимум зависимости  $\nu_0(\varepsilon_p)$  вблизи резонансной энергии. С уменьшением  $E_0$  этот максимум сдвигается в область больших энергий и расплывается. На рис. 3, *a* и *b* для  $T = 800 \text{ K}$  приведены вклады  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -компонент. Компоненты и их сумма на рис. 3, *a* и *b* даже при  $T = 0$  содержат флуктуации. Происхождение флуктуации связано со сложной зависимостью от энергии подинтегрального выражения в (20). В целом по форме кривые на рис. 3, *a* согласуются с аналогичными кривыми из работы [13] при  $T = 0$ , но наблюдаются различия в числовых значениях  $\nu_0(\varepsilon_p)$ , обусловленные различиями моделей.

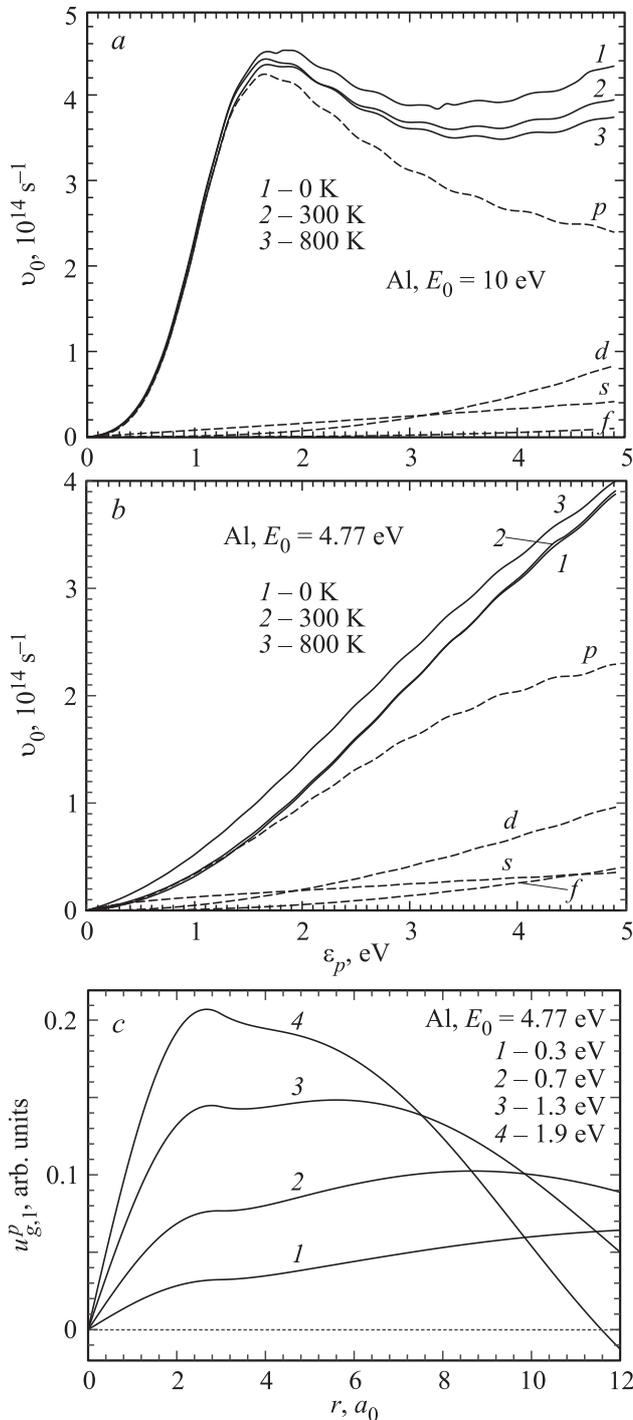
На рис. 3, *c* приведена радиальная  $p$ -компонента волновой функции для различных энергий рассеянного позитрона. С приближением к резонансу волновая функция все более локализуется в окрестности вакансии.

На рис. 4 представлены рассчитанные по (35) температурные зависимости скорости захвата  $\nu_0(T)$  термализованных позитронов вакансиями Al, Cu и Zn. Из них

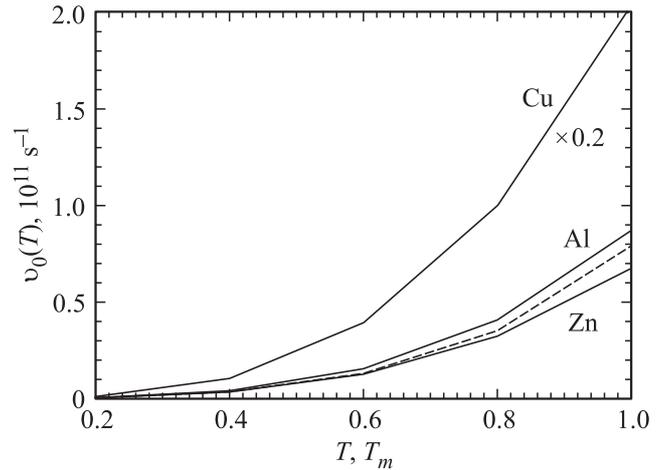
Самосогласованные значения энергий  $\varepsilon_{l'}$  основного ( $l' = 0$ ) и первого виртуального ( $l' = 1$ ) состояний позитрона в невозмущенной вакансии некоторых металлов (значения приведены в соответствии с отсчетом энергии на рис. 2)

Параметр	Al	Cu	Zn
$E_0, \text{eV}$	4.77	4.90	4.63
$\varepsilon_0, \text{eV}$	-0.74	-0.30	-0.56
$\varepsilon_1, \text{eV}$	1.86	1.22	1.71

самая сильная зависимость наблюдается для Cu (величина  $\nu_0$  на порядок превышает значения для Al). Для сравнения приведен также расчет для  $E_0 = 10 \text{ eV}$  (Al). На примере Al видно, что, несмотря на значительные



**Рис. 3.** Скорость захвата вакансией Al свободного позитрона в зависимости от его энергии при трех значениях температуры металла. Для  $T = 800 \text{ K}$  приведены вклады  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -компонент ( $a, b$ ).  $c$  — координатная зависимость радиальной волновой функции  $p$ -волны  $u_{g,1}^p(r)$  для различных энергий  $\varepsilon_p$  рассеянного позитрона.



**Рис. 4.** Температурная зависимость скорости локализации термализованных позитронов, рассчитанная на основе значений  $E_0$  из таблицы.  $T_m = 933, 1358, 693 \text{ K}$  для Al, Cu, Zn соответственно. Штриховая линия — расчет для Al ( $E_0 = 10 \text{ eV}$ ).

различия для кривых на рис. 3,  $a$  и  $b$ , при усреднении они фактически стираются (рис. 4). Основной вклад по-прежнему вносит  $p$ -компонента.

С помощью рассчитанных величин  $\nu_0(T)$  можно оценить температурную зависимость интенсивности  $I_2$  в (5). Для этого используем термодинамическое определение относительной равновесной концентрации вакансий в виде

$$c_v(T) = 10^{-2} e^{S_v/k_B} e^{-\varepsilon_v/k_B T}, \quad (36)$$

где  $S_v = 7k_B$  — величина энтропии,  $\varepsilon_v = 0.66 \text{ eV}$  — энтальпия (или энергия) образования вакансии в Al [11],  $c_v(T_m) \approx 3 \cdot 10^{-3}$ . Формула (36) и значения параметров дают примерно в 7 раз большие величины концентрации, чем те, которые использовались нами в [18]. Для Al  $I_2(T) = 9 \cdot 10^{-5}$  и 0.11 при  $T = 0.6T_m$  и  $T_m$  соответственно.

Наличие „пустых“ вакансий приводит к сдвигу дна зоны проводимости свободных позитронов [17]. Возникает вопрос: при каких условиях заряженные позитронами вакансии могут повлиять на энергию основного состояния свободных позитронов?

### 3. Оценка роли вакансий в энергетике позитрона

При инжекции в образец позитронов с энергией  $\sim 0.5 \text{ KeV}$  ими „замещается“ объем  $\Omega \sim r_0^2 d_p$ , где  $r_0 \sim 1 \text{ mm}$  — радиус пучка,  $d_p \sim 5 \text{ nm}$  — глубина проникновения позитронов. Таким образом,  $\Omega$  и является тем эффективным объемом, в котором разыгрывается сценарий аннигиляции.

Источник дает  $N_i = 10^8$  позитронов в импульсе длительностью  $\Delta t_i = 300 \text{ ns}$ . Тогда число позитронов, „гото-

вых“ к аннигиляции, оценивается как  $N_p = N_i / (\Delta t_i / \tau_b) \approx 10^5$  (для Al  $\tau_b = 163$  ps). Подставляя значения, убеждаемся в примерном равенстве числа равновесных вакансий и позитронов при температуре плавления  $T_m$ , поэтому

$$c_v(T)n_a\Omega \leq N_p. \quad (37)$$

Таким образом, можно предположить, что при любых температурах происходит насыщение вакансий позитронами и оставшиеся свободные позитроны при обратной эмиссии будут рассеиваться на заряженных вакансиях.

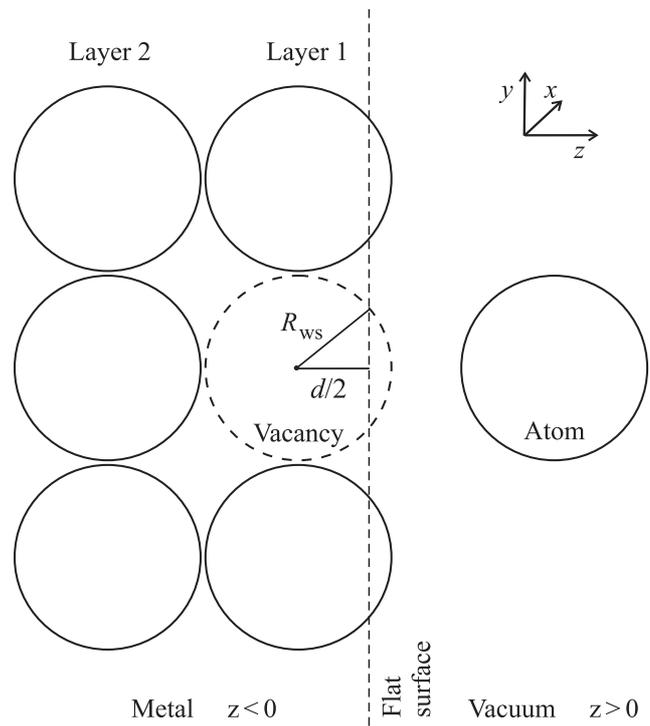
Термодинамика не дает указаний на механизм образования вакансий. Одним из источников вакансий принято считать свободную поверхность. Если представить 3D-образец в виде шара радиуса  $R$ , то мощность источника объемных вакансий будет определяться, с одной стороны, отношением поверхности к объему и будет стремиться к нулю (как  $R \rightarrow \infty$ ), а с другой — бесконечным временем установления равновесия. Образец в результате изготовления всегда имеет неравновесную (повышенную) концентрацию дефектов. В результате релаксации эта концентрация стремится к своему теоретическому пределу (36) в течение бесконечного промежутка времени.

Рассмотрим механизм образования вакансии как результат сублимации атомов кристалла в вакуум (рис. 5). Скорость сублимации атомов с единицы поверхности может быть вычислена как [19]

$$v_s(T) = \omega_a n_s v_s \exp[1 - (\bar{h} + k_B T_m) / k_B T], \quad (38)$$

где  $\omega_a$  — статистический вес частиц пара ( $\omega_a = 3$ ),  $n_s$  — поверхностная концентрация атомов ( $n_s = n_a^2/3$ ),  $v_s$  — колебательная частота атомов (рекомендуется в [19] как соответствующая димеру;  $v_s = 8.58 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  для Al<sub>2</sub> [20]),  $\bar{h}$  — энергия сублимации (табличная величина для Al  $\bar{h} = 3.32 \text{ eV}$ ). По аналогии с работой [21], в которой использован удачный геометрический прием, устанавливающий простую связь между удельными поверхностными энергиями идеально плоской поверхности  $\sigma_0$  и гофрированной поверхности с определенной кристаллографической упаковкой  $\sigma_{\text{face}}$ , проведем модернизацию формулы (38).

При удалении (испарении) атома из объема необходимо создать новую поверхность площадью  $A_0 = 4\pi R_{\text{ws}}^2$ , а при испарении с поверхности — площадь, меньшую на величину площади  $A_s$  шарового сегмента высотой  $R_{\text{ws}} - d/2$ ,  $d$  — расстояние между кристаллографическими плоскостями. Введем коэффициент  $\beta_{\text{face}} = 1 - A_s/A_0$ . Подставляя числовые значения, получим  $\beta_{\text{face}} = 0.756$  и  $0.672$  для ГЦК-плоскостей (111) и (100) соответственно. Теперь в формуле (38) сделаем замену  $\bar{h} \rightarrow h_{\text{face}} = \beta_{\text{face}} \bar{h}$ . Процесс возгонки атомов в вакуум с площади поверхности, равной площади пучка позитронов  $r_0^2$ , за время  $\tau_v = 248 \text{ ps}$  генерирует вблизи тройной точки  $r_0^2 \tau_v v_s(T_m) \approx 3 \cdot 10^3$  и  $9 \cdot 10^4$  неравновесных поверхностных вакансий для ГЦК-плоскостей (111) и (100) соответственно. Эти значения близки к числу



**Рис. 5.** Иллюстрация возгонки и образования поверхностной вакансии. Вертикальная штриховая линия — положение границы металл-вакуум в модели желе,  $d$  — расстояние вдоль оси  $z$  между кристаллографическими плоскостями, параллельными поверхности ( $xy$ ). Обозначенный штриховой линией круг-лунка (вакансия), образовавшаяся после испарения атома.

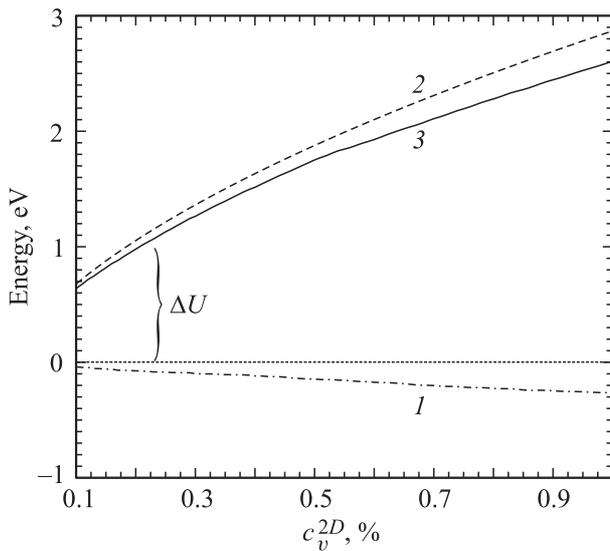
равновесных вакансий и позитронов  $N_p$  в объеме  $\Omega$ . Углы, ребра террас на поверхности будут источником повышенной возгонки, а следовательно, и источником неравновесных поверхностных вакансий [22]. Приведенные рассуждения указывают на канал повышения концентрации вакансий вблизи поверхности с ростом температуры.

Как следует из эксперимента [9], сдвиг распределения позитронов при обратной эмиссии  $\Delta U \approx 1 \text{ eV}$  для Al (рис. 2) и не зависит от температуры. С другой стороны, равновесная концентрация вакансий зависит экспоненциально от температуры, и поэтому использование выражения (36) в качестве рабочего не представляется возможным.

Предположим, что в образце имеется неравновесное распределение вакансий с ростом их концентрации на поверхности. Для оценки представим этот профиль в виде ступеньки

$$n_v(z) = \begin{cases} n_v^{3D}, & z \leq -L, \\ n_v^{2D}/L, & -L \leq z \leq 0 \end{cases} \quad (39)$$

в координатах рис. 5. В области  $z \leq -L$  вакансии формируют трехмерную, а в области  $-L \leq z \leq 0$  —



**Рис. 6.** Расчетные зависимости компонент  $\langle \delta v_{\text{эфф}} \rangle_v^{2D}$  (1),  $\langle e\delta\phi_+ \rangle_v^{2D}$  (2) и их суммы (3) от концентрации поверхностных вакансий Al.

двумерную решетку с радиусами сферической  $R_v^{3D}$  и цилиндрической  $R_v^{2D}$  ячеек соответственно:

$$\frac{4}{3} \pi (R_v^{3D})^3 n_v^{3D} = 1, \quad \pi (R_v^{2D})^2 n_v^{2D} = 1.$$

Тогда распределению (39) соответствует потенциальный профиль для свободных позитронов

$$U(z) = \begin{cases} \langle \delta v_{\text{эфф}} \rangle_v^{3D} + \langle e\delta\phi_+ \rangle_v^{3D}, & z \leq -L, \\ \langle \delta v_{\text{эфф}} \rangle_v^{2D} + \langle e\delta\phi_+ \rangle_v^{2D}, & -L \leq z \leq 0, \end{cases} \quad (40)$$

где  $\langle \delta v_{\text{эфф}} \rangle_v < 0$  — усредненный по объему сверхъядейки вклад от потенциала пустой вакансии;  $\langle e\delta\phi_+ \rangle_v > 0$  — электростатический вклад взаимодействия локализованного и свободного позитрона.

Случай 3D рассмотрен и оценен нами ранее [17,18], и при  $c_v^{3D} = (R_{\text{WS}}/R_v^{3D})^3 \approx 10^{-3}$  вклад его составляет +8 meV. В случае двумерной решетки

$$\langle \delta v_{\text{эфф}} \rangle_v^{2D} = 2\pi \frac{n_v^{2D}}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} dz \int_0^{\rho_z} d\rho \rho [v_{\text{эфф}}^p(r) - \bar{v}_{\text{эфф}}^p], \quad (41)$$

$$\langle e\delta\phi_+ \rangle_v^{2D} = \frac{n_v^{2D}}{L} \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{|\psi_f^p(r)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (42)$$

где  $\rho_z = \sqrt{(R_v^{2D})^2 - z^2}$ ,  $r = \sqrt{\rho^2 + z^2}$ ,  $\bar{v}_{\text{эфф}}^p$  — значение  $v_{\text{эфф}}^p(r)$  вдали от вакансии.

Выражения (41) и (42) являются функциями двумерной концентрации вакансий  $c_v^{2D} = n_v^{2D}/(Ln_a)$ . На рис. 6 приведены зависимости компонент (41), (42) и их суммы от  $c_v^{2D}$  при  $L = 2R_{\text{WS}}$ , т.е.  $c_v^{2D} = 1.5(R_{\text{WS}}/R_v^{2D})^3$ .

Из рисунка следует, что величина барьера в 1 eV достигается при  $c_v^{2D} \approx 0.2\%$ . Длина волны позитрона такой

энергии сравнима с  $R_v^{2D}$ . Таким образом, эффект отражения заряженными поверхностными вакансиями низкоэнергетических позитронов может быть причиной сдвига распределения по энергии позитронов при обратной эмиссии из металлов. Вблизи температуры плавления эффективная масса позитрона резко увеличивается [23], что делает решетку заряженных позитронами вакансий более устойчивой к распаду.

Следует отметить, что положение дна зон проводимости электронов и позитронов, а также их работы выхода  $W^{e,p}$  зависят от концентрации вакансий  $n_v^{3D}$  в металле и диэлектрической константы покрытия  $\epsilon$ :

$$W^e(n_v^{3D}, \epsilon) = W_\infty^e(\epsilon) + \delta W_v^e(n_v^{3D}), \quad (43)$$

$$W^p(n_v^{3D}, \epsilon) = W_\infty^p + \delta W_v^p(n_v^{3D}) - \Delta D(\epsilon), \quad (44)$$

$$\delta W_v^{e,p} = -T_0^{e,p} - \langle \delta v_{\text{эфф}} \rangle_v^{e,p}, \quad (45)$$

где  $T_0^{e,p}$  — энергия основного состояния электрона/позитрона в сверхъядейке Вигнера–Зейтца радиуса  $R_v^{3D}$ ,  $T_0^{e,p} > 0$ . В целом, для 3D-сверхрешетки  $W_v^{e,p}(n_v^{3D}) < 0$ .

Для идеального контакта величина  $\Delta D(\epsilon) \leq 0$  в (44) — это изменение поверхностного дипольного барьера вследствие покрытия,  $\Delta D(1) = 0$ . Для Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\epsilon = 9$ ,  $\Delta D(9) \approx -2$  eV [24]. Такое изменение может быть подавлено увеличением концентрации поверхностных одиночных вакансий и их кластеров, а также других дефектов, способствующих локализации позитронов [4,5].

В связи с перечисленными факторами диаграммы на рис. 2 будут „деформироваться“ по вертикали в зависимости от концентрации вакансий в металле и постоянной покрытия  $\epsilon$ .

Отметим также, что наличие вакансий не меняет концентрацию однородного электронного газа в металле, но меняет кинетическую энергию (член  $T_0^{e,p}$  в (45)), поэтому дипольный барьер на чистой внешней поверхности, а следовательно, и величины  $W_\infty^{e,p}$  для 3D-металла зависят от  $n_v^{3D}$ . Для небольших величин  $n_v^{3D}$  зависимостью  $W_\infty^{e,p}(n_v)$  мы пренебрегли.

#### 4. Заключение

Выполнен расчет зависимости вероятности локализации позитронов в вакансиях от энергии свободных позитронов и температуры металла. Эта задача решена с использованием рассчитанных ранее волновых функций и самосогласованных профилей вакансионных потенциалов для электронов и позитронов в Al, Cu и Zn. В широком интервале энергий значения вероятности  $\sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , а в тройной точке после усреднения  $\sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$ , что по порядку величины совпадает со скоростью аннигиляции.

Проведены оценки соотношения количества позитронов и вакансий. Вполне вероятен режим, когда свободные позитроны будут рассеиваться на вакансиях с уже локализованными позитронами. Такое взаимодействие

вносит существенный вклад в энергию основного состояния позитронов (их дно зоны проводимости). В случае повышенной концентрации вакансий вблизи поверхности и их зарядки поле вакансий у поверхности металла может создавать двумерный барьер. Этот барьер отражает низкоэнергетические позитроны обратно в объем, где они и аннигилируют. Такое качественное объяснение можно предложить при трактовке особенностей в энергетическом распределении позитронов обратной эмиссии, наблюдаемых в экспериментах.

## Приложение. Диэлектрическая функция

Диэлектрическая функция неоднородного взаимодействующего электронного газа может быть записана в виде [25]

$$\epsilon(q, r) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \Pi_{ee}(q, r).$$

Если через

$$\Pi_0(q) = -\frac{m_e k_F}{\pi^2 \hbar^2} \left( \frac{1}{2} + \frac{1 - \xi^2}{4\xi} \ln \left| \frac{1 + \xi}{1 - \xi} \right| \right),$$

где  $\xi = \frac{2q}{k_F}$ , обозначить поляризационную функцию в приближении хаотических фаз, то

$$\Pi_{ee}(q, r) = \frac{\Pi_0(q)}{1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} G_c(q, r) \Pi_0(q)},$$

где

$$G_c(q, r) = -\frac{q^2}{4\pi e^2} \left( 2 \frac{d\varepsilon_{xc}}{dn_e} + n_e \frac{d^2\varepsilon_{xc}}{dn_e^2} + g(n_e)q^2 \right)$$

описывает влияние электрон-электронных корреляций. В атомных единицах Хартри функция  $g(n_e)$  имеет вид

$$g(n_e) \approx r_s^4 \left( 0.0216 + \frac{0.01302}{r_s} + \frac{0.0349}{r_s^2} \right),$$

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3(r) n_e(r) = 1,$$

где  $\varepsilon_{xc}$  — обменно-корреляционная энергия на один электрон газа концентрации  $n_e(r)$ .

## Список литературы

- [1] M.J. Puska, R.M. Nieminen. Rev. Mod. Phys. **66**, 841 (1994).
- [2] F. Tuomisto, I. Makkonen. Rev. Mod. Phys. **85**, 1583 (2013).
- [3] S. Mukherjee, M.P. Nadesalingam, P. Guagliardo, A.D. Sergeant, B. Barbiellini, J.F. Williams, N.G. Fazleev, A.H. Weiss. Phys. Rev. Lett. **104**, 247 403 (2010).
- [4] Z. Wang, S. Su, F.C.-C. Ling, W. Anwand, A. Wagner. J. Appl. Phys. **116**, 033 508 (2014).
- [5] S. Hagiwara, C. Hu, K. Watanabe. Phys. Rev. B **91**, 115 409 (2015).
- [6] F.A. Selim, D. Solodovnikov, V.Y. Weber, K.G. Lynn. Appl. Phys. Lett. **91**, 104 105 (2007).
- [7] S.W.H. Eijt, A. van Veen, H. Schut, P.E. Mijnders, A.B. Denison, B. Barbiellini, A. Bansil. Nature Mater. **5**, 23 (2006).
- [8] J.R. Danielson, D.H.E. Dubin, R.G. Greaves, C.M. Surko. Rev. Mod. Phys. **87**, 247 (2015).
- [9] B. Nielsen, K.G. Lynn, Y.-C. Chen. Phys. Rev. Lett. **57**, 1789 (1986).
- [10] M. Jibaly, A. Weiss, A.R. Koymen, D. Mehl, L. Stiborek, C. Lei. Phys. Rev. B **44**, 12 166 (1991).
- [11] K.G. Lynn, T. McKay, B. Nielsen. Phys. Rev. B, **36**, 7107 (1987).
- [12] T. Mc Mullen, M.J. Stott. Phys. Rev. B **34**, 8985 (1986).
- [13] M.J. Puska, M.P. Manninen. J. Phys. F **17**, 2235 (1987).
- [14] K.O. Jensen, A.B. Walker. J. Phys.: Condens. Matter **2**, 9757 (1990).
- [15] I. Makkonen, M.J. Puska. Phys. Rev. B **76**, 054 119 (2007).
- [16] А.В. Бабич, П.В. Вакула, В.В. Погосов. ФТТ **56**, 841 (2014).
- [17] А.В. Бабич, П.В. Вакула, В.В. Погосов. ФТТ **56**, 1671 (2014).
- [18] А.В. Бабич, В.В. Погосов, В.И. Рева. Письма в ЖТФ, в печати.
- [19] J.D. Levine, E.P. Gyftopoulos. Surf. Sci. **1**, 225 (1964).
- [20] Z. Fu, G.W. Lemire, G.A. Bishea, M.D. Morse. J. Chem. Phys. **93**, 8420 (1990).
- [21] J.P. Perdew, Y. Wang, E. Engel. Phys. Rev. Lett. **66**, 508 (1991).
- [22] A. Pimpinelli, J. Villain. Physica A **204**, 521 (1994).
- [23] E. Gramsch, K.G. Lynn, J. Throwe, I. Kanazawa. Phys. Rev. B **59**, 14 282 (1999).
- [24] В.В. Погосов, А.В. Бабич, П.В. Вакула, А.Г. Кравцова. ЖТФ **81**, 11, 150 (2011).
- [25] I.T. Iakubov, A.G. Khrapak, V.V. Pogosov, S.A. Trigger. Phys. Status Solidi B **145**, 455 (1988).