

01;02

Оценка вакансионного вклада в работу выхода электронов и позитронов из металлов

© А.В. Бабич, В.В. Погосов, В.И. Рева

Запорожский национальный технический университет, Запорожье,
Украина
E-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

Поступило в Редакцию 18 февраля 2016 г.

В рамках предложенных ранее нами моделей на примере Al продемонстрирован вклад вакансий в работу выхода электронов и позитронов. Рассмотрены физические ситуации, где вакансионный эффект может проявляться.

Одним из весьма чувствительных методов диагностики объемных дефектов и состояния поверхности металлов является метод аннигиляции позитронов. Позитроны эмитируются в металл каким-либо радиоактивным изотопом, который испускает позитроны высоких энергий. На его пути устанавливают модератор-образец, в котором позитроны значительную часть энергии теряют в неупругих соударениях с атомами, а затем с энергией ~ 50 keV поступают уже в исследуемый образец. Далее, всего за несколько пикосекунд позитроны термализуются, рассеиваясь на фононах. Являясь античастицами, электрон металла и позитрон могут попарно аннигилировать с испусканием γ -квантов. Спектр аннигиляции позитронов является источником информации об электронной структуре [1–3], точечных дефектах материалов и их окислов [4,5], а также наноструктур [6].

Измеряемыми характеристиками являются время жизни и угловое распределение фотонов аннигиляции. Для некоторых металлов с отрицательной работой выхода позитрона (Al, Ti, Cr, Fe, Ni) наблюдается интенсивная обратная эмиссия позитронов. По измеренному энергетическому распределению этих позитронов устанавливается работа выхода $W_p \leq 0$. Работа выхода электронов W_e из металла всегда положительна (металл для электронов является потенциальной ямой). Для электронов проводимости вакансии в металле представляет собой

потенциальный барьер, а для инжектированных в металл позитронов — потенциальную яму.

Целью настоящей работы является учет особенностей рассеяния позитронов обратной эмиссии на пустых вакансиях и вакансиях, уже заряженных локализованными позитронами. Полагая распределение вакансий однородным, мы моделируем его 3D-сверхрешеткой. Эта решетка заряженных вакансий приводит к сдвигу энергии основного состояния позитронов обратной эмиссии. Проведена оценка вакансионного вклада в работу выхода позитронов для массивных металлов и нанокластеров.

Работы выхода электронов и позитронов из металла могут быть представлены в виде суммы

$$W^{e,p} = W_0^{e,p} + \delta W_v^{e,p},$$

где $W_0^{e,p}$ — традиционно рассчитываемая методом функционала плотности характеристика, содержащая объемный вклад и поверхностный дипольный барьер. В работах [7,8] были вычислены работы выхода нанопленок простых металлов (2D-электронный газ) в контакте с различными диэлектрическими подложками. Например, работа выхода электронов в вакуум W_0^e из нанопленок Al, нанесенных на подложки SiO₂ (с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 4$) и Al₂O₃ ($\epsilon = 9$), уменьшается в среднем на 1 и 1.3 eV соответственно [7]. Помимо этого размерные квантовые осцилляции составляют примерно ± 0.25 eV [8].

Величина $\delta W_v^{e,p}$ в (1) — это поправка к объемной компоненте работы выхода, обусловленная наличием вакансий в металле [9,10]. При условии $|\delta W_v^{e,p}| \ll |W_0^{e,p}|$ предполагается слабая зависимость дипольного барьера от концентрации вакансий n_v . В свою очередь, вакансионный вклад состоит из двух слагаемых

$$\delta W_v^{e,p} = -T_0^{e,p} - \langle \delta v_{eff} \rangle_v^{e,p},$$

где $T_0^{e,p}$ — энергия основного состояния позитрона в сверхъячейке Вигнера–Зейтца радиусом

$$R_v = \left(\frac{3}{4\pi n_v} \right)^{1/3},$$

вычисляемая в приближении потенциала нулевого радиуса, а $\langle \delta v_{eff} \rangle_v^{e,p}$ — усредненный по объему такой ячейки вклад потенциальной

энергии от электрон/позитрон-вакансионного потенциала. Выполненные для Al результаты вычислений в рамках подхода работ [9,10] могут быть аппроксимированы формулой

$$\delta W_v^{e,p} \approx -A_1^{e,p} c_v - A_2^{e,p} c_v^2, \quad (1)$$

где $A_1^e = 0.129 \text{ eV}/\%$, $A_2^e = 0.010 \text{ eV}/\%^2$ и $A_1^p = 0.055 \text{ eV}/\%$, $A_2^p = 0.148 \text{ eV}/\%^2$, c_v — относительная концентрация вакансий, выраженная в %. Формулы (1) соответственно для δW_v^e и δW_v^p справедливы при $c_v < 1\%$ и $c_v < 0.4\%$ [9,10].

Следует отметить, что даже при комнатной температуре время захвата позитронов вакансиями составляет всего несколько пикосекунд и все вакансии оказываются занятыми позитронами. Поэтому экспоненциальный температурный рост концентрации равновесных вакансий отчетливо прослеживается с ростом температуры, вплоть до температуры плавления. Спектры аннигиляции разделяются на пики, соответствующие каналам аннигиляции свободных электронов в однородном металле и на неоднородностях: вакансиях, примесях, дислокациях, трещинах и в поверхностных состояниях [11]. Например, время жизни в однородном Al $\tau_0 = 160 \text{ ps}$ и в вакансии $\tau_v = 240 \text{ ps}$. Металлам с отрицательной работой выхода позитрона соответствует наблюдаемая в экспериментах интенсивная обратная эмиссия позитронов, не успевших аннигилировать. Поэтому при обратной эмиссии позитроны рассеиваются не столько на пустых вакансиях (формула (1) соответствует именно этому режиму), но и на вакансиях, уже заряженных локализованными позитронами. Для такого режима рассеяния в формуле (1) для позитронов появятся дополнительные слагаемые δT_0^p и $\langle e\delta\phi_+ \rangle_v^p$, соответствующие величинам T_0^p и $\langle \delta v_{eff} \rangle_v^p$.

Используя для оценки потенциал экранированного заряда позитрона, локализованного в центре вакансии, электростатическая поправка к потенциальной энергии свободного позитрона выглядит следующим образом:

$$\langle e\delta\phi_+ \rangle_v^p = n_v \int_0^{R_v} dr 4\pi r^2 \left(\frac{e^2}{r} e^{-r/\lambda_{TF}} \right), \quad (2)$$

где λ_{TF} — длина экранирования в приближении Томаса–Ферми. Соответствующий дополнительный вклад в работу выхода позитрона δW_v^p (1)

имеет вид

$$-\langle e\delta\varphi_+ \rangle_v^p \approx -A_3^p c_v - A_4^p c_v^2, \quad (3)$$

где $A_3^p = 0.089 \text{ eV}/\%$, $A_4^p = 0.001 \text{ eV}/\%^2$. Отметим, что в (4) не учитывается „размазанность“ позитрона по области, примерно вдвое превышающей объем вакансии, поэтому в дальнейшем и оценка (3) должна быть уточнена.

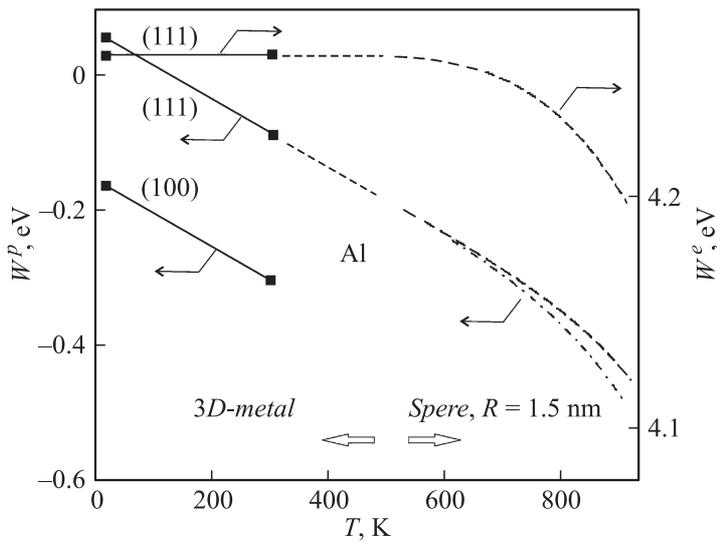
Для вычисления дополнительной величины δT_0^p , обусловленной рассеянием свободного позитрона на локализованном позитроне, в теорию необходимо ввести спин-поляризованный потенциал позитрон-позитронного взаимодействия. Используемое нами приближение потенциала нулевого радиуса при расчете величины T_0^p не позволяет достаточно простым способом квантово-механически [10] вычислить δT_0^p . Однако вследствие того, что слагаемые $\langle e\delta\varphi_+ \rangle_v^p$ и δT_0^p одного знака, выражение (3) дает нижнюю оценку рассеяния свободного позитрона на вакансии с локализованным позитроном.

Концентрация вакансий, образующихся в результате радиационных повреждений в металлах, может составлять десятки процентов [12,13]. Используя формулы (1) в качестве оценочных для значений $c_v = 3\%$, сдвиги работ выхода составляют значительные величины: $\delta W^e \approx -0.5 \text{ eV}$ и $\delta W^p \approx -1.5 \text{ eV}$, а с учетом (3) $\delta W^p \approx -1.77 \text{ eV}$. Как мы видим, вакансионный эффект дает значительно больший вклад для позитронов, чем для электронов.

В [14] проведены измерения работ выхода электронов и позитронов для некоторых кристаллографических граней 3D-монокристалла Al. В частности, подтверждено неравенство $W_{(111)}^e > W_{(100)}^e > W_{(110)}^e$, тестирующее результаты. Работы выхода позитрона W^p и электрона W^e измерены соответственно с точностью ± 30 и $\pm 50 \text{ meV}$ при двух значениях температур 20 и 300 К (см. рисунок). Для Al(111) в пределах точности измерений наблюдается знакопеременное поведение работы выхода позитрона. Оценивая концентрацию равновесных вакансий в виде

$$c_v(T) = (B \cdot 100\%)e^{-\varepsilon_v/k_B T}, \quad (4)$$

где $B = 1.67$ [12], $\varepsilon_v = 0.66 \text{ eV}$ [13], используя формулы (1), легко проследить зависимости $W^{e,p}(T)$ вплоть до температуры плавления T_m . Вследствие того что $c_v(T_m) = 0.05\%$, вакансионный вклад в работы выхода практически незаметен для плоской поверхности (значения температурных градиентов dW^e/dT большого числа металлов представ-



Температурная зависимость работы выхода электронов и позитронов для граней 3D-алюминия (сплошная линия, точки — эксперимент [14]); расчет для сферы радиуса $R = 1.5 \text{ nm}$ по формулам (1), (4), (5) (пунктирная линия) и с учетом поправки (3) (штрихпунктирная линия).

лены в работе [15]). Оценим теперь наличие равновесных вакансий в островках и пленках.

Следуя выводам работы [16], концентрация вакансий в кластерах/островках металлов повышена по сравнению с 3D-состоянием и может быть учтена с помощью размерной зависимости энергии образования вакансии [17]

$$\varepsilon_v(R) = \varepsilon_v \left(1 - 3 \frac{r_{WS}}{R} \right), \quad (5)$$

где r_{WS} — радиус ячейки Вигнера–Зейтца (радиус вакансии), R — радиус кластера ($R = N^{1/3} r_{WS}$, N — число атомов в кластере). При применимость выражения (5) ограничивается радиусами $R \geq 1.5 \text{ nm}$. Энергия образования вакансии для кластера, состоящего из $N = 10^3$ атомов ($R = 1.5 \text{ nm}$), уменьшается примерно на 30%. Используя формулы (1)–(5), на рисунке на фоне опытных данных [14] построен соот-

ветствующий вклад вакансий в работы выхода электронов и позитронов для кластера с $R = 1.5 \text{ nm}$. Этот вклад, несмотря на условность такого построения, значительно превышает погрешность измерения и может быть обнаружен в эксперименте.

В работе [18] (см. также [19]) дано объяснение аномально высокой эмиссии электронов из островковых металлических пленок, нанесенных на различные подложки, при протекании через них электрического тока. Потенциал ионизации IP свободного кластера атомов металла или островка на подложке может быть представлен в виде двух слагаемых

$$IP = W^e + e^2/2C, \quad (6)$$

где $e^2/2C$ — электростатическая энергия зарядки, C — электрическая емкость кластера [1]. Ток эмиссии

$$I \sim e^{-IP/k_B T^e}, \quad (7)$$

где T^e — неравновесная температура нагретого электронного газа. Наши оценки в [20] указывают, что температура T^e может достигать тысяч кельвинов при равновесной комнатной температуре T ионной подсистемы кластера. Если включить теперь в формулу (7) зависимость W^e от n_v (4), то эффект эмиссии будет еще более усилен в $e^{-\delta W_v^e/k_B T^e}$ раз. Некоторого усиления эмиссии можно ожидать и от зависимости емкости $C(n_v)$ для островков или свободных кластеров металла в формуле (6) (для сплошных протяженных пленок емкость $C = \infty$). Оценивая емкость как для сферического конденсатора с радиусами обкладок R и R_1 , в атомных единицах имеем

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}, \quad R_1 < R.$$

Например, для кластера Al с $R = 1.5 \text{ nm} \approx 10r_{WS}$ и одной вакансией в его центре ($R_1 = r_{WS}$) емкость уменьшается примерно на 10%. Наличие кластеров атомов, содержащих кластеры вакансий, возможно по аналогии с наблюдаемыми микрокапельками гелия с пузырьком внутри.

И наконец, вопрос о влиянии квантования спектра электронов в нанопленках металла на энергию образования вакансий до сих пор не исследован. Этот вакансионный эффект должен включать в себя квантовые размерные осцилляции наряду с монотонной зависимостью

вида (5) и соответственно определять концентрацию вакансий в пленках, кластерах и их температуру плавления.

Таким образом, в работе исследован сдвиг энергии основного состояния квазисвободных позитронов (обратной эмиссии), обусловленный наличием пустых и заряженных позитронами вакансий. Оценена температурная зависимость работы выхода электронов и позитронов для граней 3D-алюминия и наносферы, содержащей примерно 10^3 атомов. Обсуждается влияние вакансий на электронные эмиссионные свойства островковых пленок на диэлектрических подложках.

Список литературы

- [1] *de Heer W.A.* // Rev. Mod. Phys. 1993. V. 65. N 3. P. 611–676.
- [2] *Mukherjee S., Nadesalingam M.P., Guagliardo P.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. N 24. P. 247403.
- [3] *Tuomisto F., Makkonen I.* // Rev. Mod. Phys. 2013. V. 85. N 4. P. 1583–1631.
- [4] *Wang Z., Su S., Ling F.C.-C.* et al. // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. N 3. P. 033508.
- [5] *Hagiwara S., Hu C., Watanabe K.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. N 11. P. 115409.
- [6] *Eijt S.W.H., van Veen A., Schut H.* et al. // Nature Mater. 2006. V. 5. N 1. P. 23–26.
- [7] *Бабич А.В., Погосов В.В.* // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 1. С. 177–185.
- [8] *Погосов В.В., Бабич А.В., Вакула П.В.* // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 10. С. 2004–2007.
- [9] *Бабич А.В., Вакула П.В., Погосов В.В.* // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 5. С. 841–847.
- [10] *Бабич А.В., Вакула П.В., Погосов В.В.* // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 9. С. 1671–1679.
- [11] *Schaefer H.-E.* // Phys. Status Solidi. A. 1987. V. 102. N 1. P. 47–65.
- [12] *Штремель М.В.* Прочность сплавов. Дефекты решетки. М.: Металлургия, 1982. 278 с.
- [13] *Орлов А.Н., Трушин Ю.В.* Энергии точечных дефектов. М.: Энергоатомиздат, 1983. 81 с.
- [14] *Gullikson E.M., Mills A.P., Jr.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 16. P. 8759–8762.
- [15] *Durakiewicz T., Arko A.J., Joyce J.J.* et al. // Surf. Sci. 2001. N 1. V. 478. P. 72–82.
- [16] *Гладких Н.Т., Крышталъ А.П., Богатыренко С.И.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. В. 11. С. 111–114.
- [17] *Qi W.H., Wang M.P.* // J. Mat. Sci. 2004. V. 39. N 7. P. 2529–2530.
- [18] *Томчук П.М., Федорович Р.Д.* // ФТТ. 1966. Т. 8. В. 2. С. 276–281.
- [19] *Fedorovich R.D., Naumovets A.G., Tomchuk P.M.* // Phys. Rep. 2000. V. 328. P. 73–179.
- [20] *Babich A.V., Pogosov V.V.* // Surf. Sci. 2010. V. 604. N 2. P. 210–216.