

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  $\sim 50$  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  $\gamma$ -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  $\text{SiO}_2$  (с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 4$ ) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\epsilon = 9$ ), уменьшается в среднем на 1 и 1.3 eV соответственно [7]. Помимо этого размерные квантовые осцилляции составляют примерно  $\pm 0.25$  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  $\delta W_v^e$  и  $\delta W_v^p$  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  $\delta T_0^p$  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  $\lambda_{TF}$  — длина экранирования в приближении Томаса–Ферми. Соответствующий дополнительный вклад в работу выхода позитрона  $\delta W_v^p$  (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.

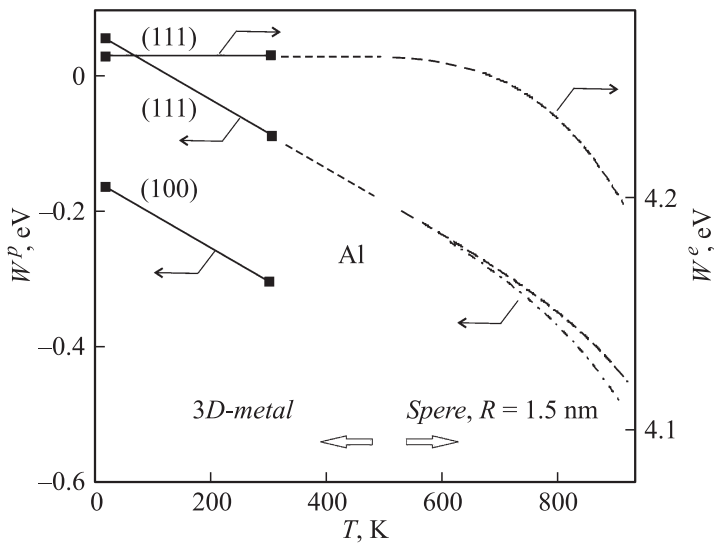
Для вычисления дополнительной величины  $\delta T_0^p$ , обусловленной рассеянием свободного позитрона на локализованном позитроне, в теорию необходимо ввести спин-поляризованный потенциал позитрон-позитронного взаимодействия. Используемое нами приближение потенциала нулевого радиуса при расчете величины  $T_0^p$  не позволяет достаточно простым способом квантово-механически [10] вычислить  $\delta T_0^p$ . Однако вследствие того, что слагаемые  $\langle e\delta\varphi_+ \rangle_v^p$  и  $\delta T_0^p$  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  $\pm 30$  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  $R = 1.5$  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  $R \geq 1.5$  nm. Энергия образования вакансии для кластера, состоящего из  $N = 10^3$  атомов ( $R = 1.5$  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.