

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии
для изучения строения вещества

В.И. Графутин, Е.П. Прокопьев

Рассмотрен сравнительно новый метод изучения строения вещества — метод позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС), включающий измерения времен жизни позитронов, методы определения вероятностей 3γ - и 2γ -аннигиляций позитронов, влияние на основные характеристики аннигиляции различных внешних факторов. Проанализированы особенности процесса аннигиляции позитронов в ионных кристаллах, полупроводниках, металлах и некоторых конденсированных средах, возможности и перспективы ПАС для изучения их электронной и дефектной структуры. Представлены примеры применения ПАС в радиационной физике и химии различных веществ, в физике и химии растворов.

PACS numbers: 71.60. + z, 78.70.Bj, 82.55. + e

Содержание

1. Введение (67).
2. Экспериментальные методы позитронной спектроскопии материалов (68).
 - 2.1. Теория методов. 2.2. Измерение времени жизни позитронов в веществе. 2.3. Методы определения вероятности 3γ -аннигиляции позитронов. 2.4. Определение вероятности 2γ -аннигиляции позитронов. 2.5. Доплеровское уширение аннигиляционной линии.
3. Аннигиляция позитронов в металлах (73).
 - 3.1. Методика, теория и результаты экспериментов. 3.2. Особенности спектров УРАФ исследованных металлов. 3.3. Определение концентрации электронов n_F в зоне проводимости металла.
4. Исследование полупроводников и ионных кристаллов методом позитронной аннигиляции. Эффективные заряды и массы позитронных поляронов (76).
5. Применение метода позитронной аннигиляции для исследования дефектов структуры кристаллов (77).
6. Позитронная томография как неразрушающий метод контроля качества материалов (78).
 - 6.1. Позитронная микротомография слоистых структур. 6.2. Определение энтальпий образования вакансий в технически важных материалах.
7. Применение позитронной спектроскопии для исследования жидких сред (79).
 - 7.1. Позитроний в радиационной химии жидкостей. 7.2. Исследование свойств и строения поверхностных слоев жидкости.

8. Заключение (82).

Список литературы (82).

1. Введение

В последние годы наблюдается интенсивное развитие позитроники различных веществ и их состояний [1–61]. Интерес к изучению позитроники не случаен. С одной стороны, он связан с фундаментальными проблемами физики: рождением и эволюцией Вселенной и/или вселенных [11], позитронной астрофизикой [11, 20, 54], взаимодействием вещества и антивещества [11, 15], изучением новых модификаций комплексов Уилера в веществе [14, 16, 17, 19, 21–23, 46, 52, 53, 55–58].

С другой стороны, интерес к позитронике связан с поиском новых уникальных методов исследования электронной структуры и некоторых физико-химических характеристик вещества [1–12, 25–27, 34–68] (в том числе и твердых тел) в дополнение к уже существующим (оптическим, электрическим, магнитным и др.), а также возможностей построения приборов и устройств, работающих на основе эффектов взаимодействия излучения с веществом.

В настоящее время выполнены экспериментальные исследования позитронной аннигиляции в металлах, сплавах, конденсированных средах ионного типа (в щелочно-галогенидных кристаллах, гидридах и окислах металлов и других веществах ионного типа), элементарных полупроводниках (Si, Ge, Se, A^3B^5 и A^2B^6), полимерах и т.д. Обнаружена высокая чувствительность позитронного метода (аннигиляционных характеристик) к электронной и дефектной структуре этих веществ.

Таким образом, можно говорить о позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) как методе исследования электронной структуры, определения структуры, природы и концентраций точечных и протяженных дефектов, изучения нарушенных поверхностных

В.И. Графутин, Е.П. Прокопьев. Институт теоретической и экспериментальной физики,
117218 Москва, Б. Черемушкинская ул. 25, Российская Федерация
Тел. (095) 123-63-97
Факс (095) 127-08-33
E-mail: grafutin@vitep5.itep.ru; pep@vitep1.itep.ru

Статья поступила 16 марта 2001 г.,
после доработки 10 июля 2001 г.

слоев и поверхностных состояний в металлах, сплавах, полупроводниках, ионных кристаллах и других веществах, прочно вошедших в арсенал физики и химии твердого тела [14–44].

Исследования, проведенные в полупроводниках, ионных кристаллах, металлах и конденсированных средах за последние годы, не отраженные в полной мере в современной научной литературе, выявили ряд новых эффектов в позитронных аннигиляционных спектрах этих веществ: существование нескольких времен жизни позитронов, тонкую структуру кривых углового распределения аннигиляционных фотонов, повышенную вероятность трехквантовой аннигиляции, наличие магнитного тушения некоторых основных характеристик позитронных аннигиляционных спектров (тушения ортопозитрониевых состояний) и т.д. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в полупроводниках, ионных кристаллах, металлах и в ряде других конденсированных сред наблюдается широкий спектр позитронных и позитрониевых состояний.

Полученные результаты усиливают интерес к дальнейшим экспериментальным и теоретическим исследованиям и к анализу позитронных состояний, позитронных процессов и позитронной аннигиляции в кристаллах и других конденсированных средах в целях систематизации уже накопленного материала, классификации позитронных и позитрониевых состояний, описания их свойств, влияния на них различных внешних факторов (магнитного поля, температуры, давления и т.д.), а также более четкого выяснения возможных применений позитронного метода.

Данный обзор посвящен в основном исследованиям российских ученых в области применения позитронной аннигиляции в различных веществах, не отраженным в публикациях и трудах конференций (см., например, [7, 8], обзоры [3–6, 9, 10, 43, 44]), а также новым измерениям методом позитронной аннигиляционной спектроскопии. В качестве примера проанализированы особенности процесса аннигиляции позитронов в металлах, полупроводниках, ионных кристаллах и некоторых конденсированных средах (аморфные вещества, растворы).

Наряду с этим рассмотрены особенности спектров углового распределения аннигиляционных фотонов для аннигиляции позитронов в ряде исследованных металлов, связанные с новым механизмом аннигиляции (через образование в металлах комплексов Уилера, имеющих состав $e_2^-e^+$) и определением концентрации электронов n_p в зоне проводимости металла [11], а также возможности применения метода позитронной аннигиляции для исследования полупроводников и ионных кристаллов [11, 12] (например, определение эффективных зарядов атомов и эффективных масс позитронных поляронов в средах ионного типа, исследование дефектов структуры кристаллов).

Особое внимание уделено применениям позитронной томографии для неразрушающего контроля качества технически важных материалов и определения энталпий образования вакансий (H_V) в кристаллах, развитию позитронной микротомографии слоистых структур [11, 12].

Большое значение имеют работы по применениям позитронной спектроскопии для изучения жидких сред, использованию позитрония в радиационной физике и химии, исследованиям свойств и строения поверхност-

ных слоев жидкости [12]. В связи с этим в обзоре обсуждаются новые возможности и перспективы применения позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения электронной и дефектной структуры этих веществ, в радиационной физике и химии различных веществ, физике и химии растворов.

Установление механизма образования позитрония в конденсированных диэлектрических средах делает метод позитронной аннигиляционной спектроскопии весьма эффективным инструментом для изучения первичных стадий внутритрековых процессов и определения физико-химических характеристик первичных продуктов радиолиза.

Использование позитронной спектроскопии для изучения свойств поверхностей и структуры жидких сред только начинается, и можно надеяться на получение здесь интересных результатов.

2. Экспериментальные методы позитронной спектроскопии материалов

2.1. Теория методов

Аннигиляция позитронов при столкновениях с электронами сопровождается испусканием одного, двух или более γ -квантов. Однофотонная аннигиляция электрон-позитронной пары возможна лишь в присутствии третьего тела (ядра, электронов), воспринимающего импульс отдачи. При аннигиляции свободных позитрона и электрона должно появиться минимум два γ -кванта.

Сечение аннигиляции позитронов быстро уменьшается с увеличением числа испускаемых γ -квантов. При увеличении числа испускаемых γ -квантов на единицу сечение аннигиляции умножается на постоянную тонкой структуры $\alpha = 1/137$, т.е. вероятность процесса аннигиляции уменьшается более чем на два порядка.

Сечение 2γ -аннигиляции свободных позитрона и электрона было рассчитано Дираком. В нерелятивистском приближении указанное сечение возрастает с уменьшением относительной скорости v сталкивающихся частиц [1, 4]:

$$\sigma_{2\gamma} = \sigma_D = \pi r_0^2 \frac{c}{v}, \quad (1)$$

где r_0 — классический радиус электрона, c — скорость света.

При $v \rightarrow 0$ сечение σ_D становится бесконечно большим. Однако скорость аннигиляции λ_D позитрона стремится к конечному пределу

$$\lambda_D = \sigma_D v n_e = \pi r_0^2 c n_e, \quad (2)$$

в котором n_e — концентрация электронов.

При аннигиляции электрон-позитронной пары выполняются законы сохранения импульса и энергии, которые при 2γ -аннигиляции имеют вид

$$k_1 + k_2 = p = 2mv, \quad (3)$$

$$k_1 c + k_2 c = E = 2mc^2. \quad (4)$$

Здесь $m = m_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$, m_0 — масса покоя электрона, k_1 и k_2 — импульсы γ -квантов, E — энергия e^+e^- -пары, v — скорость движения центра масс пары в лабораторной системе отсчета.

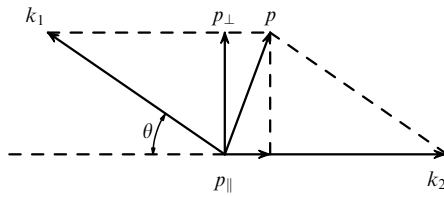


Рис. 1. Схема разлета γ -квантов при двухквантовой аннигиляции электрон-позитронной пары.

Из (3) и (4) следует, что если центр масс пары в лабораторной системе отсчета неподвижен ($v = 0$), то оба γ -кванта разлетаются в противоположных направлениях (угол $\theta = 0$) с одинаковой энергией: $k_1 c = k_2 c = m_0 c^2 = 0,511$ МэВ.

При $v \neq 0$ угол между направлениями разлета γ -квантов отличается от 180° , а их энергия уже не равна $0,511$ МэВ. Если импульс пары $p \ll m_0 c$, то угол θ (рис. 1) определяется соотношением

$$\sin \theta \approx \frac{p_{\perp}}{m_0 c}, \quad (5)$$

а изменение энергии γ -кванта (доплеровский сдвиг) дается выражением

$$\Delta E_{\gamma} \approx \frac{p_{\parallel} c}{2}. \quad (6)$$

Таким образом, в случае 2γ -аннигиляции измерение отклонения θ угла разлета γ -квантов от 180° или доплеровского смещения аннигиляционной линии ($0,511$ МэВ) ΔE_{γ} позволяет в принципе определить импульс e^+e^- -пары в лабораторной системе отсчета.

В случае 3γ -аннигиляции законы сохранения не определяют однозначно импульсы и энергии γ -квантов. При $v = 0$ все три γ -кванта испускаются в одной плоскости. Отклонение углов разлета (при $v \neq 0$) от этой плоскости порядка v/c . В отличие от 2γ -аннигиляции γ -кванты, возникающие при 3γ -аннигиляции, имеют непрерывное распределение по энергии от 0 до $0,511$ МэВ.

Во многих веществах процесс аннигиляции позитронов протекает через связанные состояния позитронов с электронами, атомами, молекулами и различными дефектами (см. ниже). Простейшая связанная двухчастичная система e^+e^- получила название "позитроний" (символ Ps).

Оказалось, что энергии связи атома позитрония вдвое меньше, а радиусы орбит вдвое больше, чем у атома водорода:

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{4\hbar^2 n^2}, \quad (7)$$

$$r_n = \frac{2\hbar^2 n^2}{m_0 e^2}. \quad (8)$$

В основном состоянии атома позитрония ($n = 1$) энергия связи $E_{Ps} = -E_1 = 6,77$ эВ, а боровский радиус $a_{Ps} = 2a_0 = 0,106$ нм (где a_0 — первый боровский радиус атома водорода).

В нерелятивистском приближении волновые функции позитрония с поправкой на приведенную массу те же, что и для атома водорода. Так, для основного состояния

волновая функция позитрония имеет вид

$$\psi_1(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_{Ps}^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_{Ps}}\right). \quad (9)$$

В зависимости от взаимной ориентации спинов e^+ и e^- различают два основных состояния атома позитрония: синглетное состояние 1S_0 (парапозитроний p-Ps), когда спины e^- и e^+ антипараллельны (суммарный спин равен нулю), и триплетное состояние 3S_1 (ортопозитроний o-Ps), когда спины e^- и e^+ параллельны (суммарный спин равен единице).

Для ортопозитрония возможны три подсостояния, различающиеся магнитными квантовыми числами m : $+1, 0, -1$; для парапозитрония $m = 0$. Поэтому относительный статистический вес ортопозитрония равен $3/4$, а парапозитрония — $1/4$.

Сечение и характер аннигиляции зависят от взаимной ориентации спинов аннигилирующих частиц. Так, парапозитроний испытывает 2γ -аннигиляцию, а ортопозитроний — 3γ -аннигиляцию. Различными оказываются и вероятности спонтанной аннигиляции атомов p-Ps и o-Ps.

Скорость аннигиляции λ_s^0 и среднее время жизни относительно спонтанной аннигиляции τ_s^0 парапозитрония в основном состоянии связаны соотношением

$$\lambda_s^0 = \frac{1}{\tau_s^0} = 4\pi r_0^2 c |\psi_1(0)|^2, \quad (10)$$

где $|\psi_1(0)|^2$ — вероятность нахождения электрона в области расположения позитрона. Подставляя (9) в (10), получаем

$$\lambda_s^0 = 8 \times 10^9 \text{ с}^{-1}, \quad \tau_s^0 = 1,25 \times 10^{-10} \text{ с}. \quad (11)$$

С учетом отношения $\sigma_{3\gamma}/\sigma_{2\gamma} = 1/372$, а также веса триплетного состояния скорость аннигиляции ортопозитрония в основном состоянии

$$\lambda_t^0 = \frac{1}{\tau_t^0} = \frac{\lambda_s^0}{1115} = 7,14 \times 10^6 \text{ с}^{-1}, \quad \tau_t^0 = 1,4 \times 10^{-7} \text{ с}. \quad (12)$$

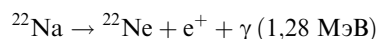
Внешнее магнитное поле приводит к расщеплению уровней атома позитрония (эффект Зеемана) и так называемому магнитному тушению [1, 4, 12].

Наиболее распространенными экспериментальными методами наблюдения аннигиляции позитронов в веществе являются измерение среднего времени жизни позитронов, наблюдение угловой корреляции аннигиляционных γ -квантов, определение скорости 3γ -аннигиляции позитронов. Существуют и другие методы: измерение энергетического спектра аннигиляционного излучения (в частности, доплеровского сдвига), сочетание измерения времени жизни позитронов и угловой корреляции аннигиляционных γ -квантов (комбинированный метод) и др. Рассмотрим ряд основных из перечисленных методов.

2.2. Измерение времени жизни позитронов в веществе

Для измерения времени жизни позитронов в веществе используется нуклид ^{22}Na (с периодом полураспада $T_{1/2} = 2,6$ года). Суть метода определения времени жизни позитронов заключается в измерении скорости

счета запаздывающих совпадений между ядерным γ -квантом с энергией 1,28 МэВ (старт — начало отсчета времени) перехода



и одним из γ -квантов с энергией 0,511 МэВ, испущенных при аннигиляции позитрона (стоп-сигнал). Позитрон и ядерный γ -квант (1,28 МэВ) испускаются практически одновременно (интервал времени не больше 10^{-11} с). Таким образом, регистрация ядерного γ -кванта (1,28 МэВ) служит сигналом попадания позитрона в среду, а γ -квант (0,511 МэВ) свидетельствует о его гибели.

Схема установки для измерения времени жизни позитронов приведена на рис. 2. Радиоактивный источник 1 с активностью $(1-2) \times 10^6$ Бк испускает позитроны, которые попадают в исследуемое вещество 2 и аннигилируют в нем. При помощи сцинтилляционных детекторов 3 и 4 регистрируются стартовый и стоповый γ -кванты. Оба детектора генерируют сигналы S_1 и S_2 , привязанные во времени к испусканию соответствующих γ -квантов.

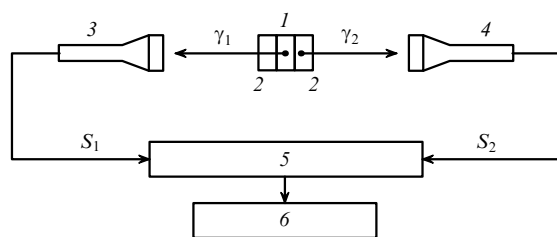


Рис. 2. Схема установки для измерения времени жизни позитронов.

Интервал времени между событиями измеряется с помощью системы блоков наносекундной электроники, которая включает детекторы нуля во временных каналах, блоки амплитудного анализа и конвертор 5, преобразующий интервал времени в амплитуду сигнала. Спектр временного распределения аннигиляционных фотонов регистрируется многоканальным анализатором импульсов 6.

Пример спектра времени жизни позитронов в полиметилметакрилате, показанный на рис. 3, демонстрирует, что в полимерных материалах позитроны живут очень долго (до 16 нс и более), в то время как время жизни позитронов в кремнии лежит в диапазоне 0,2–0,3 нс.

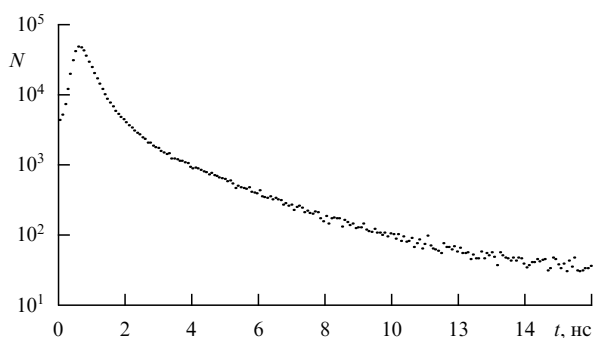


Рис. 3. Спектр времени жизни позитронов в полиметилметакрилате.

Наблюдаемый спектр представляет собой суперпозицию нескольких спектров с различными временами жизни:

$$N(t) = \int R(t, t_1) \sum_{i=1}^n A_i \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_i}\right) dt_1. \quad (13)$$

Здесь $R(t, t_1)$ — приборная функция установки временного распределения аннигиляционных фотонов, n — число компонент в спектре, τ_i — время жизни позитронов в веществе, A_i — доля позитронов с временем жизни τ_i .

Полуширина (ширина на половине высоты) приборной функции в (13) для большинства современных установок лежит в диапазоне 0,2–0,3 нс. Обработка спектров на ЭВМ (как правило, используют программу RATFIT) позволяет определить времена жизни позитронов в веществе, лежащие в диапазоне 0,1–30 нс, и вероятности различных каналов аннигиляции позитронов: o-Ps, p-Ps, e^+ и т.д.

Время жизни позитронов в веществе зависит от пространственной плотности электронов в районе аннигиляции позитронов. При наличии свободного объема (поры) в веществе время жизни позитронов определяется размером поры [24]:

$$\tau = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right)^{-1}, \quad (14)$$

где R — радиус поры, ΔR — толщина электронного слоя ($\Delta R = 0,166$ нм).

Как видно из (14), метод временного распределения аннигиляционных фотонов позволяет получать информацию о дефектности вещества. Вообще, измерение параметров временных аннигиляционных спектров (средних времен жизни τ_j и интенсивностей I_j) дает возможность судить о природе позитронных состояний, механизме аннигиляции позитронов в среде и тем самым о свойствах самой среды.

2.3. Методы определения вероятности 3γ -аннигиляции позитронов

В отсутствие образования позитрония относительная вероятность 3γ -аннигиляции позитронов $P_{3\gamma}^0 = 1/372$. При образовании в веществе позитрония за счет 3γ -аннигиляции ортопозитрония относительная вероятность 3γ -аннигиляции позитронов возрастает: $P_{3\gamma} > P_{3\gamma}^0$. Поэтому измерение относительной вероятности $P_{3\gamma}$ позволяет непосредственно судить об образовании позитрония в веществе.

Структурная схема установки для наблюдения 3γ -аннигиляции показана на рис. 4. Три сцинтилляционных детектора размещены в одной плоскости под углом 120° друг к другу на одинаковом расстоянии от образца с источником. Такое расположение детекторов отвечает регистрации трех γ -квантов от одного акта 3γ -аннигиляции с одинаковой энергией (по $(2/3)m_0c^2 = 340$ кэВ). Измерение вероятности $P_{3\gamma}$ обычно проводят относительно алюминия, в котором позитроний заведомо не образуется; поэтому $P_{3\gamma}^{\text{Al}} \approx P_{3\gamma}^0 = 0,27\%$. Подробное описание схемы, установки и методики приведено в работах [1, 25].

Наряду с прямыми методами определения относительной вероятности 3γ -аннигиляции $P_{3\gamma}$ по скорости

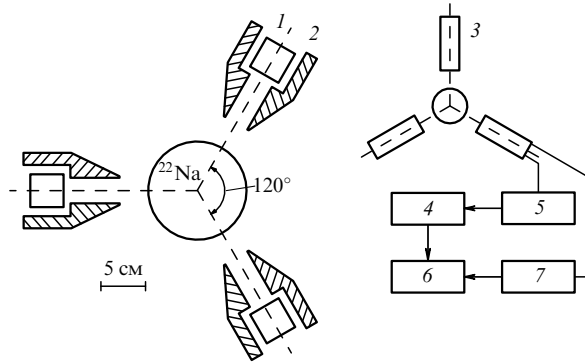


Рис. 4. Схема установки для наблюдения трехфотонной аннигиляции: 1 — кристалл, 2 — Pb-коллиматор, 3 — ФЭУ, 4 — схема быстрых совпадений (10 нс), 5 — триггер, 6 — схема медленных совпадений (1 мкс), 7 — амплитудный анализатор.

счета совпадений трех γ -квантов существуют косвенные методы. Одним из таких методов является измерение энергетического спектра аннигиляционного излучения (применяется один детектор, импульсы с выхода детектора подаются на амплитудный анализатор). Этот метод применялся в работах [1, 25]. И наконец, относительную вероятность 3γ -аннигиляции можно определить по росту скорости счета совпадений двух γ -квантов при уменьшении вероятности 3γ -аннигиляции, например из-за магнитного тушения позитрония.

2.4. Определение вероятности 2γ -аннигиляции позитронов

Метод определения вероятности 2γ -аннигиляции позитронов основан на измерении углового распределения аннигиляционных фотонов [1–6, 10]. При аннигиляции электрон-позитронной пары выполняется закон сохранения зарядовой четности. Из этого следует, что при 2γ -аннигиляции покоящейся позитрон-электронной пары оба γ -кванта разлетаются в противоположных направлениях (угол разлета равен 180°) с одинаковой энергией γ -квантов $m_0c^2 = 0,511$ МэВ. Если импульс пары p не равен нулю, то углы (см. рис. 5) между направлениями разлета γ -квантов отличаются от 180° на величину θ (в лабораторной системе координат), а их энергия уже не равна 0,511 МэВ.

Диапазон изменения угла θ очень мал (меньше 1°), поэтому углом разлета обычно называют не сам угол θ , а его отклонение от 180° . Распределение по углам θ называют угловым распределением аннигиляционных фотонов (УРАФ). Если импульс пары $p \ll m_0c$, то угол θ определяется соотношением

$$\theta = \frac{p_\perp}{m_0c}. \quad (15)$$

Доплеровское уширение ΔE аннигиляционной линии дается выражением

$$\Delta E_\gamma = \frac{p_\parallel c}{2}, \quad (16)$$

где p_\perp и p_\parallel — поперечная и продольная составляющие импульса \mathbf{p} соответственно (см. рис. 1).

Таким образом, измерение скорости счета совпадений γ -квантов при 2γ -аннигиляции в зависимости от

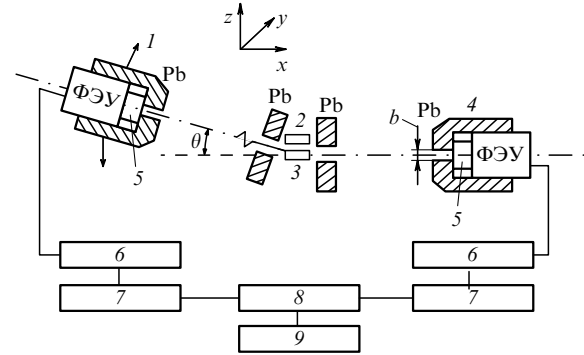


Рис. 5. Схема установки для наблюдения угловой корреляции аннигиляционных γ -квантов: 1 — подвижный детектор, 2 — источник позитронов, 3 — образец, 4 — неподвижный детектор, 5 — сцинтиллятор, 6 — усилитель, 7 — дискриминатор, 8 — схема совпадений, 9 — счетчик.

угла θ (отклонение угла разлета γ -квантов от 180°) или доплеровского уширения аннигиляционной линии (0,511 МэВ) ΔE_γ позволяет определить импульс e^+e^- -пар (или электронов, если импульс позитрона мал по сравнению с импульсом электрона).

Схема установки для измерения угловых распределений аннигиляционных фотонов представлена на рис. 5 [1–6]. Позитроны из радиоактивного источника 2 попадают в исследуемое вещество 3 и аннигилируют там с испусканием двух γ -квантов. Эти кванты разлетаются в разные стороны под некоторым углом друг к другу и регистрируются детекторами. Сигналы с детекторов 1 и 4 через усилитель 6, дискриминатор 7, схему совпадений 8 попадают на счетчик 9, регистрирующий события, связанные с одновременным попаданием аннигиляционных γ -квантов в оба детектора. Входные окна детекторов γ -квантов представляют собой щели с угловыми размерами θ_y и θ_z , расположенные параллельно друг другу и плоскости образца по разные стороны от образца (такая схема эксперимента называется параллельно-щелевая).

Условия, налагаемые на угловые размеры θ_y и θ_z , имеют вид

$$\theta_y = \frac{\Delta p_y}{m_e c} \gg 2 \frac{p_{\max}}{m_e c}, \quad \theta_z = \frac{\Delta p_z}{m_e c} \ll \frac{p_{\max}}{m_e c}. \quad (17)$$

Здесь Δp_y и Δp_z — разрешения установки по проекциям p_y и p_z импульса, m_e — масса электрона, c — скорость света, p_{\max} — максимальное значение импульса электрона в веществе.

Число γ -квантов, регистрируемых одновременно двумя детекторами (отбор таких случаев осуществляется схемой совпадений 8), описывается выражением

$$N_c(\theta) = A \int_{p_z - \Delta p_z/2}^{p_z + \Delta p_z/2} dp_z \int_{-\Delta p_y}^{+\Delta p_y} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x n_e(p_x, p_y, p_z), \quad (18)$$

где A — нормировочная константа, $n_e(p_x, p_y, p_z)$ — плотность распределения электронов по импульсам в исследуемом веществе. Учитывая условия (17), выражение (18) можно переписать в виде

$$N_c(\theta) = A \Delta p_z \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y n_e(p_x, p_y, p_z). \quad (19)$$

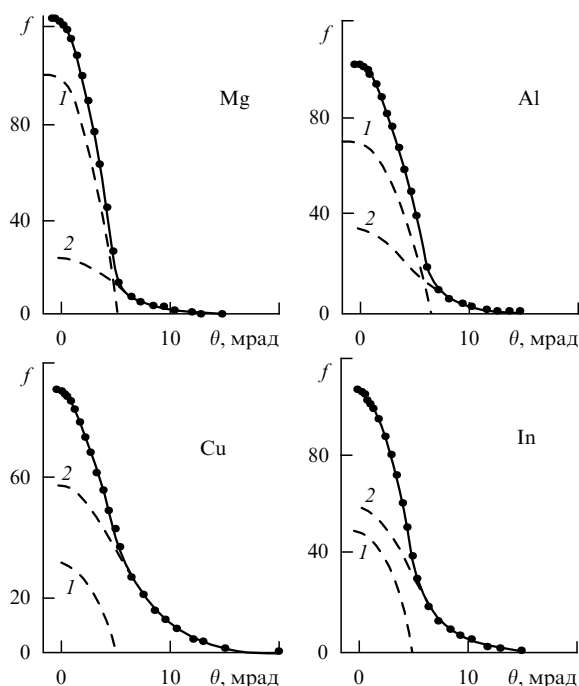


Рис. 6. Угловые распределения аннигиляционных фотонов в образцах магния, алюминия, меди и индия. Штриховые кривые — их разложение на параболическую (1) и гауссову (2) компоненты; сплошная кривая — сумма компонент 1 и 2; точки — экспериментальные значения.

Обычно в качестве УРАФ используется не число совпадений $N_c(\theta)$, а вероятность $f(\theta)$. При этом нормировочная константа A в (18) и (19) выбирается так, чтобы выполнялось условие нормировки

$$\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} f(\theta) d\theta = 1. \quad (20)$$

Примеры УРАФ некоторых металлов приведены на рис. 6.

Таким образом, в параллельно-щелевой геометрии эксперимента число совпадений γ -квантов представляет собой интеграл от плотности распределения электронов по проекциям импульса электрона, параллельным плоскости исследуемого образца. Это дает возможность проводить исследования третьей проекции импульса электрона, перпендикулярной плоскости образца.

В случае сферической симметрии импульсного распределения электронов из результатов экспериментов с параллельно-щелевой геометрией можно найти плотность распределения электронов по импульсам [1]:

$$n_e(p) = \frac{A}{\theta} \frac{\partial f(\theta)}{\partial \theta}, \quad (21)$$

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

Угловое разрешение современных установок достигает 0,3 мрад при хорошей статистике (10^4 – 10^5 импульсов на точку в максимуме кривой $f(\theta)$), что позволяет получить детальную структуру корреляционных кривых (см., например, [1, 6–8]). Кривые угловой корреляции могут содержать узкую и широкую компоненты (рис. 7).

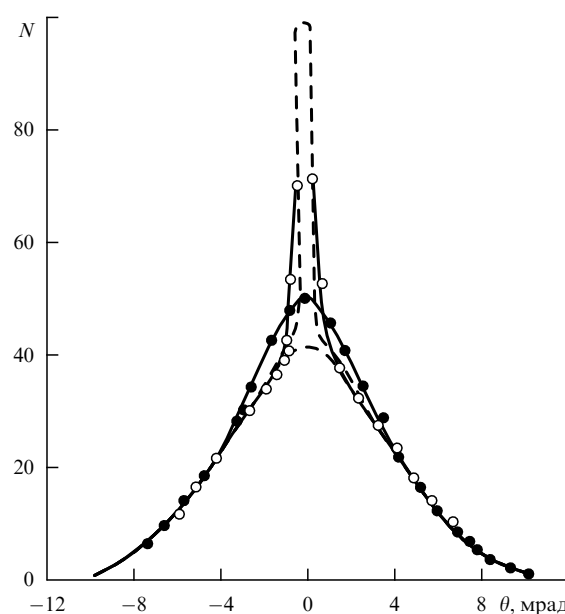


Рис. 7. Угловое распределение аннигиляционных γ -квантов: светлые кружки — для чистого льда при -40°C , темные кружки — для чистой воды при 20°C , штриховая кривая — исправленное угловое распределение [1].

Своим происхождением узкая компонента обычно обязана медленным атомам парапозитрония, а широкая — аннигиляции свободных позитронов или позитрона ортопозитрония на электронах среды. При аннигиляции полностью термализованных атомов парапозитрония при комнатной температуре отклонение угла двух аннигиляционных γ -квантов от 180° для узкой компоненты составляет всего $\theta \approx 0,5$ мрад, а для широкой — $\theta \approx 10$ мрад.

Экспериментальные спектры хорошо описываются суперпозицией нескольких гауссовых функций, а в случае металлов к ним добавляется параболическая составляющая. Каждая функция описывает определенный канал аннигиляции позитронов и характеризуется интенсивностью (вероятностью аннигиляции) и дисперсией, однозначно связанной с энергией аннигилирующей пары.

2.5. Доплеровское уширение аннигиляционной линии

Движение центра масс аннигилирующей пары относительно лабораторной системы координат обуславливает не только отклонение угла разлета двух γ -квантов при 2γ -аннигиляции от 180° , но и доплеровское уширение аннигиляционной линии 0,511 МэВ. Развитию метода наблюдения доплеровского уширения аннигиляционной линии препятствовало отсутствие эффективных детекторов с достаточным разрешением по энергии. Благодаря созданию полупроводниковых Ge(Li)-детекторов этот метод начинают применять наряду с методом угловой корреляции (см., например, [1, 2]).

Для наблюдения доплеровского уширения аннигиляционной линии используется Ge(Li)-детектор (обычно планарного типа объемом 2–3 см³), импульсы с которого подаются на многоканальный амплитудный анализатор. Достижимое в настоящее время разрешение невелико: 1,3–2,3 кэВ, что соответствует угловому

разрешению установок для наблюдения угловой корреляции γ -квантов ($\Delta\theta = 4-9$ мрад). Тем не менее линия аннигиляционного излучения оказывается значительно шире кривой энергетического разрешения. Результаты измерения доплеровского уширения аннигиляционной линии в некоторых металлах и других веществах хорошо согласуются с данными по угловой корреляции аннигиляционных γ -квантов [1, 2].

Несмотря на сравнительно невысокое разрешение, наблюдение доплеровского уширения имеет ряд преимуществ по сравнению с методом угловой корреляции. Метод угловой корреляции требует сложной механической системы для фиксации угла разлета γ -квантов и мощного источника позитронов для получения хорошей статистики. При изучении же формы аннигиляционной линии эти требования отпадают.

В качестве иллюстрации возможностей метода позитронной аннигиляционной спектроскопии рассмотрим некоторые результаты работ, выполненных в последние годы.

3. Аннигиляция позитронов в металлах

Позитронная аннигиляция интенсивно исследуется в металлах [1–12, 25–27]. Это связано с тем, что метод позитронной аннигиляции позволяет определять такие важные характеристики металлов, как распределение электронов по импульсам, энергию уровня Ферми ε_F [эВ], число свободных электронов Z_c , приходящихся на один атом металла, и их концентрацию n_p [см $^{-3}$] в зоне проводимости. Эти характеристики, как известно, во многом определяют механические, электрические и магнитные свойства металлов.

В кристаллической решетке металла не все валентные электроны связаны со своими атомами. Некоторая их часть ($Z_c \geq 1$ на атом) подвижна в объеме металла и образует электронный газ, в который как бы погружен каркас из положительных ионов. Электронный газ, в свою очередь, компенсирует силы электростатического отталкивания между ионами и связывает их в твердое тело (металлическая связь).

Для идеальных и реальных (например, поликристаллических образцов) металлов числа электронов Z_c и их концентрация n_p , несомненно, различаются. Поэтому в данном обзоре представлены результаты экспериментальных исследований позитронной аннигиляции УРАФ для ряда поликристаллических образцов металлов в целях выяснения особенностей механизма аннигиляции, определения параметров ε_F , Z_c , n_p и их зависимостей от природы металлов.

3.1. Методика, теория и результаты экспериментов

Измерения УРАФ проводились на установке с параллельно-щелевой геометрией регистрации аннигиляционных фотонов (см. рис. 5). Источником позитронов служил радиоактивный изотоп ^{22}Na активностью $3,7 \times 10^9$ Бк. Число совпадений в максимуме составляло примерно 2×10^4 . Исследуемые образцы размером $10 \times 20 \times 10$ мм 3 вырезались из целых кусков металла и не подвергались никакой специальной обработке. В качестве примера результатов проведенных исследований выбраны Mg, Al, Cu, Zn, In, Sn, Pb и Bi.

В металлах валентные электроны обычно разделяют на две группы: электроны проводимости (свободные

электроны) и электроны, находящиеся на ионных остовах атомов (связанные электроны). Электроны проводимости имеют импульсное распределение

$$n_e(p) = \left(\exp \frac{p^2/2m - \varepsilon_F}{k_B T} + 1 \right)^{-1}, \quad (22)$$

где ε_F — энергия Ферми, k_B — постоянная Больцмана, T — термодинамическая температура.

Для низких температур импульсное распределение электронов проводимости близко к прямоугольному. Отсюда следует, что спектры УРАФ поликристаллических металлов должны иметь параболическую компоненту

$$f_p(\theta) = \begin{cases} \frac{3I_p}{4\theta_p^3}(\theta_p^2 - \theta^2), & |\theta| \leq \theta_p, \\ 0, & |\theta| > \theta_p. \end{cases} \quad (23)$$

Действительно, компонента (23) хорошо проявляется для всех металлов даже при комнатной температуре.

На рисунке 6 приведены спектры УРАФ ряда поликристаллических металлов, полученные в наших экспериментах. Оставшаяся после вычитания параболической компоненты зависимость $f_g(\theta)$ достаточно хорошо описывается гауссовой кривой:

$$f_g(\theta) = \frac{I_g}{\sqrt{2\pi} \theta_g} \exp \left(-\frac{\theta^2}{2\theta_g^2} \right). \quad (24)$$

Здесь интенсивности I_p и I_g параболической и гауссовой компонент численно равны относительной площади каждой из компонент в спектре УРАФ, причем $I_p + I_g = 1$, θ_g — дисперсия гауссовой кривой, θ_p — угол пересечения параболической кривой с осью абсцисс θ .

Далее, используя параметр θ_p (угол отсечки параболической оси абсцисс θ ; см. рис. 6), определяемый из эксперимента, можно оценить импульс Ферми p_F и энергию Ферми ε_F исследуемого металла:

$$p_F = \theta_p m c, \quad (25)$$

$$\varepsilon_F = \theta_p^2 \frac{m c^2}{2}. \quad (26)$$

В приближении модели свободного электронного газа параметр θ_p определяет число свободных электронов Z_c (число электронов проводимости), приходящихся на один атом металла, и их концентрацию $n_p(\theta)$:

$$Z_c = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{m c^2}{h} \right)^3 \frac{A}{\rho N_A} \theta_p^3, \quad (27)$$

$$n_p(\theta) = Z_c n_A = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{m c^2}{h} \right)^3 \theta_p^3, \quad (28)$$

а также энергию электронов ионных остовов (т.е. электронов, для которых спектры УРАФ имеют гауссово распределение):

$$\varepsilon_g = \frac{3}{2} \frac{m c^2}{2} \theta_g^2, \quad (29)$$

где N_A — постоянная Авогадро, h — постоянная Планка, A — атомная масса металла, ρ — его плотность.

Экспериментально получаемые значения параметров Z_c , ε_F , n_p принято сопоставлять с аналогичными параметрами для идеального металла. Будем считать идеальным такой металл, в котором все валентные электроны находятся в зоне проводимости. В этом случае число электронов проводимости Z_c , приходящихся на один атом металла, определяется номером группы Периодической системы элементов Менделеева. При этом в рамках модели свободного электронного газа энергия Ферми ε_F и концентрация электронов проводимости n_p являются его константами:

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} n_A Z_c \right)^{2/3}, \quad (30)$$

$$n_p = Z_c n_A = \frac{N_A \rho}{A} Z_c, \quad (31)$$

где n_A — число атомов в единице объема металла [28].

3.2. Особенности спектров УРАФ исследованных металлов

Измеренные спектры УРАФ в магнии, алюминии, меди и индии и их разложение на параболическую и гауссову компоненты (штриховые кривые) показаны на рис. 6. Сплошная кривая является суммой этих компонент и хорошо описывает эксперимент. Параметры разложения УРАФ исследованных металлов, а также алюминия и меди из работы [37] приведены в табл. 1 (значения интенсивности I_g не приведены, так как $I_g = 1 - I_p$).

Из таблицы 1 видно, что значения интенсивностей гауссовой (I_g) и параболической (I_p) компонент сопоставимы, т.е. позитроны с достаточно высокой вероятностью взаимодействуют как с валентными электронами ионных остовов, так и с электронами зоны проводимости. Высокое значение интенсивности I_p обусловлено, по-видимому, тем обстоятельством, что позитрон в металле окружен своеобразной "шубой" электронов (за счет кулоновского притяжения позитроном электронов проводимости), приводящей к его экранировке. Согласно

Ферранте [29] в металлах не исключено даже образование трехчастичной лептонной системы Уилера [30] (имеющей состав $e^-e^+e^-$) — иона позитрония.

В общем случае будем считать, что в металле образуется отрицательно заряженный комплекс типа комплекса Уилера $Ps^{-\eta}$, эффективный заряд η ($-e$) которого зависит от природы металла. Здесь $\eta(-e)$ — эффективный заряд иона в долях заряда электрона. Такого рода комплекс и валентные электроны ионных остовов могут достаточно сильно взаимодействовать с образованием релаксирующих метастабильных квазиатомных систем $Ps^{-\eta}$, включая валентные электроны в области ионного остова и ионный остов, по аналогии с образованием квазиатомных систем позитрон-анион в ионных кристаллах, что и обуславливает высокие значения гауссовой компоненты I_g (см. табл. 1).

В области ионных остовов электронные волновые функции комплекса $Ps^{-\eta}$ трансформируются в электронные атомные волновые функции внешних валентных электронов, а позитронную волновую функцию слабосвязанного позитрона (если исключить нахождение позитрона на ядре иона металла) можно выбрать в виде волновой функции слабосвязанного оптического позитрона [13].

В приближении слейтеровских орбиталей электронных волновых функций [13] и позитронной волновой функции этого типа полуширину Γ_g на полувысоте кривых УРАФ (см. рис. 6) можно вычислить по формуле [13]

$$\Gamma_g = \frac{1}{2} C_{n(s,p,d)} \beta_{n(s,p,d)}, \quad (32)$$

где $C_{n(s,p,d)}$ — переводной множитель:

$$C_{2(s,p)} = 3,52, \quad C_{3(s,p)} = 2,86, \quad C_{4(s,p)} = 2,52, \\ C_{5(s,p)} = 2,48, \quad C_{6(s,p)} \approx 2,$$

$\beta_{n(s,p,d)}$ — слейтеровские параметры электронных $n(s, p, d)$ -орбиталей атомов. Ширина θ_g , соответствующая

Таблица 1. Основные характеристики металлов и параметры аннигиляции позитронов

Характеристика	Mg	Al	Cu	Zn	In	Sn	Pb	Bi
Z_c	2,00	3,00	1,00	2,00	3,00	4,00	4,00	5,00
$n_A, 10^{22} \text{ см}^{-3}$	4,30	6,00	8,40	6,50	3,80	3,60	3,30	2,80
$\lambda_{\text{exp}}, \text{нс}^{-1}$	4,44	6,13	8,80	6,76	5,08	4,98	5,15	4,27
$\theta_p^{\text{exp}}, \text{мрад}$	5,41	6,83	5,50	5,85	5,77	6,15	5,62	6,01
$\theta_g^{\text{exp}}, \text{мрад}$	4,63	4,46	4,84	4,85	4,43	5,02	4,63	4,72
		6,40 [37]	6,31 [37]					
$\theta_g^{\text{theor}}, \text{мрад}$ (32)	3,50	4,30	2,80	3,50	4,00	4,70	3,80	4,30
I_p	0,72	0,69	0,38	0,45	0,56	0,64	0,41	0,55
$n_p(\tau), 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (38)	43,10	57,20	45,90	41,10	38,50	43,40	28,60	31,50
$n_p(\theta), 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (33)	9,40	18,80	10,30	11,90	11,40	13,80	10,50	12,90
$n_p, 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (31)	8,60	18,10	8,45	13,10	11,50	14,50	13,20	14,10
φ	2,15	2,85	2,30	2,05	1,93	2,17	1,40	1,50
f	4,60	3,10	4,50	3,50	3,40	3,20	2,70	2,50
$\varepsilon_F^{\text{exp}}, \text{эВ}$ (26)	7,50	11,60	8,00	8,70	8,50	9,60	8,00	9,20
$\varepsilon_g^{\text{exp}}, \text{эВ}$ (29)	8,20	7,60	8,90	9,00	7,50	9,60	8,20	8,40
		15,60	15,2					
$\varepsilon_F, \text{эВ}$ (30)	7,10	11,60	7,00	9,40	8,60	10,00	9,40	9,90

Погрешности определения θ_p , θ_g и I_p , I_g не превышают 0,5 и 5 % соответственно.

щая дисперсии гауссовой кривой, равна

$$\theta_g = \frac{\Gamma_g}{\sqrt{2 \ln 2}} = 0,85 \Gamma_g.$$

В таблице 1 приведены рассчитанные по формуле (32) и экспериментальные значения $\theta_g(n(s, p))$ для исследованного ряда металлов. Совпадение рассчитанных и экспериментальных значений θ_g вполне удовлетворительное, что указывает на разумный характер выбранного механизма аннигиляции в металлах.

3.3. Определение концентрации электронов n_p в зоне проводимости металла

Как отмечалось, концентрация электронов проводимости n_p является важнейшей характеристикой металлического состояния. Для определения значений n_p используются разнообразные методы: электрические, оптические, гальваномангнитные (например, эффект Холла), измерения электронной части теплоемкости металла и поверхностного импеданса на радиочастотах. Температурные зависимости n_p позволяют определять значения ρ_F , ε_F и концентрацию электронов свободного электронного газа ($n_p = N/V$, где N — общее число электронов, V — объем).

Метод аннигиляции позитронов является прямым методом определения концентрации n_p в металлах. Исходя из факта, что все позитроны в металлах аннигилируют в свободных соударениях, можно записать выражение для определения значений $n_p(\theta)$ из спектров УРАФ (см. табл. 1 и рис. 6):

$$n_p(\theta) = 5,942 \times 10^{20} \theta_p^3 [\text{см}^{-3}]. \quad (33)$$

Концентрацию электронов в зоне проводимости можно также найти, измеряя скорость аннигиляции позитронов в металлах. Действительно, в этом случае позитроний не образуется и скорость аннигиляции позитронов определяется концентрацией электронов, с которыми они испытывают соударения:

$$\lambda_d = \sigma_d v n_e. \quad (34)$$

Здесь $\sigma_d = \pi r_0^2 / \beta = (\pi r_0^2 / v) c$ — дираковское сечение 2γ -аннигиляции, v — скорость позитрона, r_0 — классический радиус электрона.

Понимая под n_e сумму концентраций электронов проводимости n_p и остовных электронов n_g , выражение (34) можно записать в виде

$$\lambda_d = \lambda_p + \lambda_g, \quad (35)$$

где λ_p и λ_g — скорости аннигиляции позитронов на электронах проводимости и остовных электронах соответственно. Тогда вероятности аннигиляции по каждому из перечисленных каналов определяются как

$$I_p = \frac{\lambda_p}{\lambda_p + \lambda_g}, \quad (36)$$

$$I_g = \frac{\lambda_g}{\lambda_p + \lambda_g}. \quad (37)$$

Выражения (33), (36) и (37) позволяют найти связь между измеряемой скоростью аннигиляции позитронов

в металле $\lambda_{\text{изм}} = \lambda_d$, концентрациями электронов проводимости n_p и остовных электронов n_g и соответствующими вероятностями аннигиляции I_p и I_g , определяемых в угловых экспериментах:

$$n_p(\tau) = \frac{\lambda_{\text{изм}} I_p}{\pi r_0^2 c} = 1,354 \times 10^{23} \lambda_{\text{изм}} I_p [\text{см}^{-3}], \quad (38)$$

$$n_g(\tau) = \frac{\lambda_{\text{изм}} I_g}{\pi r_0^2 c} = 1,354 \times 10^{23} \lambda_{\text{изм}} I_g [\text{см}^{-3}]. \quad (39)$$

Здесь $\lambda_{\text{изм}} = 1/\tau_{\text{изм}}$ — суммарная скорость аннигиляции позитронов, $\tau_{\text{изм}}$ — измеряемое время жизни, I_p и I_g — относительные площади под параболой и гауссианами в спектрах УРАФ (см. рис. 6).

Отметим, что в формулах (33), (38) и (39) параметры θ_p и θ_g имеют размерность мрад, а $\lambda_{\text{изм}}$ — нс^{-1} . Таким образом, выражения (33) и (38), так же как и выражение (31), позволяют оценить концентрацию электронов проводимости n_p , но уже с использованием результатов измерения параметров аннигиляции позитронов.

В таблице 1 приведены концентрации электронов проводимости, определенные по данным УРАФ из (33), измерениям скорости аннигиляции позитронов в (38) и концентрациям для идеальных металлов (31): $n_p(\theta)$, $n_p(\tau)$ и n_p . Сравнение этих концентраций указывает на близость значений $n_p(\theta)$ и n_p и существенное отличие их от значений $n_p(\tau)$. В связи с этим фактор

$$f = \frac{n_p(\tau)}{n_p(\theta)} = \frac{Z_c(\tau)}{Z_c(\theta_p)} \quad (40)$$

характеризует, по нашему мнению, увеличение электронной плотности в области нахождения позитрона по сравнению с электронной плотностью свободного электронного газа. Как видно из табл. 1, значения параметра f для исследованных металлов лежат в интервале 2,5–4,6.

Таким образом, взаимодействие позитронов с электронным газом приводит к локальному повышению концентрации электронов и, как следствие, к увеличению скорости аннигиляции позитронов. В то же время увеличение электронной плотности, по-видимому, не сказывается заметным образом на значениях импульсов и энергий электронов (а следовательно, и θ_p), входящих в состав комплекса $\text{Ps}^{-\eta}$, так как спектр УРАФ, описывающий аннигиляцию из этого комплекса хорошо аппроксимируется параболой, а экспериментально определенное значение энергии Ферми вполне удовлетворительно согласуется с теоретическим. Следовательно, можно думать, что значения концентрации электронов, определяемые по формуле (33) с использованием только данных УРАФ, наиболее достоверно отражают значения концентрации n_p свободного электронного газа. Это действительно имеет место (см. табл. 1).

Эффективный заряд η комплекса Уилера $\text{Ps}^{-\eta}$ можно оценить, сравнивая концентрацию $n_p(\tau)$ электронов в области нахождения позитрона с концентрацией

$$n(\text{Ps}) = \frac{3}{4\pi} r_{\text{Ps}}^{-3} = 2 \times 10^{23} \text{ см}^{-3} \quad (41)$$

в свободном атоме позитрония ($r_{\text{Ps}} = 1,06 \times 10^{-8} \text{ см}$ — радиус боровской орбиты позитрония). Отношение этих величин $\varphi = n_p(\tau)/n(\text{Ps})$ приведено в табл. 1. Значение

параметра φ , усредненное по всем исследованным металлам, оказалось равным 2,04. Очевидно, что эффективный заряд η связан с параметром φ формальным соотношением $\eta = \varphi - 1$, т.е. $\eta \approx 1$, как и должно быть в комплексе Уилера.

Таким образом, механизм аннигиляции позитронов в металлах через образование комплексов Уилера, по-видимому, находит экспериментальное подтверждение.

В заключение отметим, что метод углового распределения аннигиляционных фотонов дает возможность определять параметры электронного газа в металлах (n_p , ε_F , Z_c), достаточно хорошо согласующиеся с аналогичными параметрами, получаемыми из теории свободного ферми-газа. В то же время комбинация методов углового и временного распределения аннигиляционных фотонов позволяет получать информацию об увеличении электронной плотности в месте нахождения позитрона.

4. Исследование полупроводников и ионных кристаллов методом позитронной аннигиляции. Эффективные заряды и массы позитронных поляронов

Применение метода позитронной аннигиляции для изучения электронной и дефектной структуры полупроводников и ионных кристаллов стало возможным благодаря теоретическим и экспериментальным исследованиям процесса аннигиляции в этих материалах, позволившим выяснить природу позитронных состояний и их последующего аннигиляционного распада.

Действительно, с помощью теоретического анализа позитронных процессов и состояний в полупроводниках и ионных кристаллах в работе [11] была установлена связь между основными характеристиками аннигиляционных спектров (форма и полуширина кривых УРАФ, временные спектры аннигиляции, относительная скорость счета совпадений 3γ -квантов) и константами скоростей образования и распада этих состояний, что дало возможность получить полезную информацию о свойствах исследуемых образцов (монокристаллических и поликристаллических).

Как было установлено, наиболее важными задачами, которые решаются и могут быть решены с помощью метода аннигиляции позитронов, представляющего собой метод неразрушающего контроля, являются: исследование анизотропии электронной плотности в монокристаллах полупроводников и ионных кристаллов для различных кристаллографических ориентаций; определение зарядовых состояний атомов в полупроводниковых соединениях и ионных кристаллах; изучение полуметаллов и фазовых переходов металл–полупроводник; определение подвижности позитронов в полупроводниках; изучение природы и плотности дислокаций в полупроводниках; исследование аморфных полупроводников и стекол, а также ионных систем с развитой поверхностью; выявление радиационных и других дефектов в полупроводниках и ионных кристаллах; исследование полупроводников и ионных кристаллов, облученных светом, рентгеновским излучением, заряженными частицами и нейтронами; анализ состояния поверхности и приповерхностных слоев полупроводников и ионных кристаллов.

Наряду с перечисленными, возможны и другие применения метода аннигиляции. Особенно важным является метод позитронной эмиссионной томографии. Ниже мы подробнее остановимся на возможном зондировании природы химической связи в полупроводниковых соединениях ионного типа и ионных кристаллах и их дефектной структуры с помощью метода позитронной аннигиляции.

В средах ионного типа процесс аннигиляции во многом зависит от типа химической связи, характеризующейся эффективными зарядами анионов. Поэтому метод ПАС успешно применяется для определения эффективных зарядов η ($-e$) анионов в средах ионного типа.

В работах [34, 35] измерены значения Γ как в монокристаллах, так и в поликристаллах и водных растворах галогенидов (NaF, NaCl, NaBr, NaI). На основании экспериментальных данных оценены эффективные заряды анионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- в исследованных средах. В ряду монокристалл–поликристалл–водный раствор значения Γ и η оказались близкими. Близость значений Γ позволила сделать вывод об одинаковом механизме аннигиляции позитронов в этих средах — через образование связанных состояний позитрона с анионами $X^{-\eta}$ галогена (комплекс $X^{-\eta}e^+ \leftrightarrow X^{-\eta+1}Ps$). На сегодняшний день методом ПАС определены эффективные заряды η анионов в более чем 100 соединениях ионного типа, удовлетворительно согласующиеся с имеющимися в литературе значениями, определенными другими методами.

Для описания движения позитрона в квазиатомных системах позитрон–анион в работе [11] предложена модифицированная модель оптического позитрона, основанная на потенциале Ландау–Лифшица. Волновая функция позитрона для этого случая имеет вид

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} Ar \exp(-\alpha r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{4\alpha^5}{3} \right)^{1/2} r \exp(-\alpha r), \quad (42)$$

где α — параметр модели. Электронные волновые функции квазиатомных систем позитрон–анион выбирались в виде слейтеровских экспонент [11, 34].

Времена жизни, вычисленные на волновых функциях позитрона вида (42) и электронов слейтеровского типа в отношении 2γ -аннигиляции на внешних ns - и np -электронах приведены на рис. 8, а расчетные значения параметров кривых УРАФ (полная ширина кривых на их полувысоте) — на рис. 9.

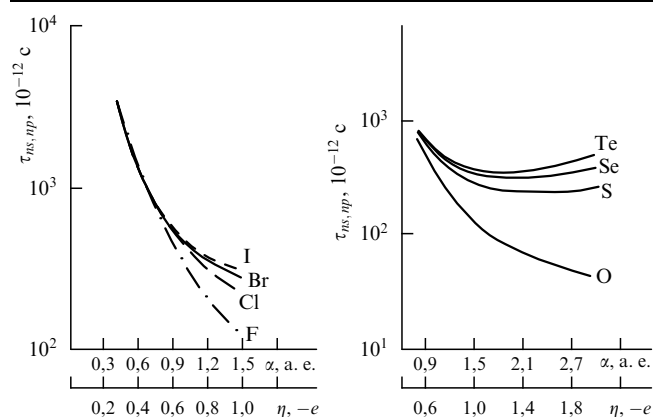


Рис. 8. Зависимость времен жизни $\tau_{ns,np}$ от параметра α .

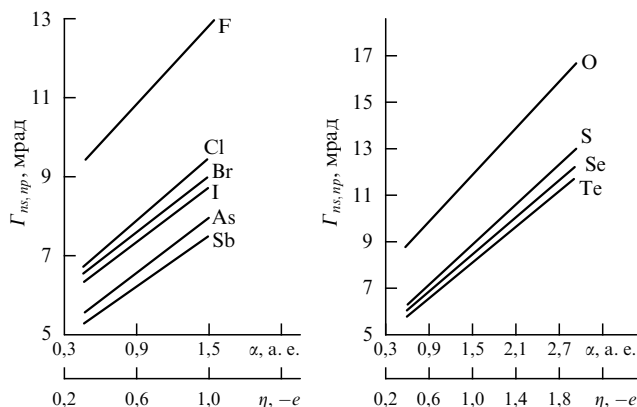


Рис. 9. Зависимость полуширин $\Gamma_{ns,pp}$ кривых УРАФ от параметра α .

Расчетные формулы, определяющие эффективные заряды η для ряда квазиатомных систем позитрон–отрицательный ион приведены в табл. 2. В свою очередь, в табл. 3 даны рассчитанные по этим формулам эффективные заряды анионов в некоторых веществах ионного типа. Для сравнения представлены эффективные заряды аниона η в тех же веществах, определенные непозитронными методами [25].

Таблица 2. Основные параметры квазиатомных систем позитрон–отрицательный ион и расчетные формулы для определения эффективных зарядов ионов

Система	n	n^*	$\beta_{ns,p}$	Формула для расчета η
e^+B^-	2	2	1,125	$\eta(B) = 0,189\Gamma - 0,75$
e^+C^-	2	2	1,45	$\eta(C) = 0,189\Gamma - 0,967$
e^+N^-	2	2	1,775	$\eta(N) = 0,189\Gamma - 0,183$
e^+O^{2-}	2	2	1,925	$\eta(O) = 0,189\Gamma - 1,283$
e^+F^-	2	2	2,425	$\eta(F) = 0,189\Gamma - 1,617$
e^+Si^-	3	3	1,267	$\eta(Si) = 0,233\Gamma - 0,845$
e^+P^-	3	3	1,483	$\eta(P) = 0,233\Gamma - 0,989$
e^+S^{2-}	3	3	1,583	$\eta(S) = 0,233\Gamma - 1,056$
e^+Cl^-	3	3	1,917	$\eta(Cl) = 0,233\Gamma - 1,278$
e^+Ge^-	4	3,7	1,027	$\eta(Ge) = 0,257\Gamma - 0,685$
e^+As^-	4	3,7	1,203	$\eta(As) = 0,257\Gamma - 0,802$
e^+Se^{2-}	4	3,7	1,284	$\eta(Se) = 0,257\Gamma - 0,856$
e^+Br^-	4	3,7	1,554	$\eta(Br) = 0,257\Gamma - 1,036$
e^+Sn^-	5	4	0,95	$\eta(Sn) = 0,269\Gamma - 0,633$
e^+Sb^-	5	4	1,113	$\eta(Sb) = 0,269\Gamma - 0,742$
e^+Te^{2-}	5	4	1,188	$\eta(Te) = 0,269\Gamma - 0,792$
e^+I^-	5	4	1,438	$\eta(I) = 0,269\Gamma - 0,959$

Из данных табл. 3 следует, что значения позитронных эффективных зарядов η близки к значениям η , определенным непозитронными методами. Наблюдаемые расхождения значений η , вероятнее всего, обусловлены вкладом ковалентных составляющих химической связи в некоторых полупроводниковых соединениях.

Интересные результаты по определению эффективных зарядов η и эффективных масс m_p поляронов в рамках оптической модели [11] в монокристаллах галогенидов металлов (KCl, KBr) и галогенидов аммония (NH₄Cl, NH₄Br, NH₄I) получены в работах индийских физиков (см. [39]). Их данные по значениям η и m_p в образцах NaCl, KCl, KBr для различных кристаллогра-

Таблица 3. Эффективные заряды анионов в некоторых веществах ионного типа

Анион	Вещество	Полуширина кривой УРАФ Γ , мрад	Эффективный заряд анионов η , $-e$	
			Позитронный метод	Другие методы [44, 125]
N^-	AlN	11,1	0,915	1,20–1,32
O^{2-}	MgO	12,8	1,136	1,0–1,76
	CaO	14,4	1,439	1,18–1,62
	SrO	14,2	1,401	1,16–1,60
	BaO	12,0	0,995	0,91–1,44
F^-	LiF	12,0	0,65	0,67–0,87
	NaF	10,5	0,368	0,58–0,94
P^-	GaP	10,2	1,388	0,45
	InP	9,4	1,201	0,49
S^{2-}	Na ₂ S	8,3	0,879	0,96
	FeS	10,3	1,344	0,71–0,96
	CdS	10,4	1,367	0,73–0,90
Cl^-	LiCl	9,2	0,866	0,67–0,72
	NaCl	8,6	0,726	0,64–0,92
	KCl	8,3	0,656	0,79–0,83
	RbCl	8,6	0,726	0,83–0,87
	CsCl	8,9	0,796	0,84–0,87
As^-	GaAs	9,8	1,521	0,46
	InAs	9,0	1,331	0,49
Se^{2-}	ZnSe	9,9	1,688	0,70
	CdSe	9,9	1,688	0,56–0,68
Br^-	NaBr	7,4	0,866	0,60–0,86
Sb^-	InSb	8,4	1,518	0,49
Te^{2-}	CdTe	8,8	1,575	0,70
I^-	NaI	6,8	0,870	0,54–0,71
	KI	7,1	0,951	0,69–0,90

фических ориентаций монокристаллов и в NH₄Cl, NH₄Br, NH₄I представлены в табл. 4. Очевидно, что значения η и m_p зависят как от природы кристаллов, так и от кристаллографических ориентаций, что согласуется с данными непозитронных методов [25].

Таким образом, метод позитронной аннигиляции является новым независимым методом определения эффективных зарядов анионов в средах ионного типа, имеющим достаточно серьезное теоретическое обоснование в рамках рассмотренной модифицированной оптической модели позитрона.

5. Применение метода позитронной аннигиляции для исследования дефектов структуры кристаллов

Наиболее важными вопросами, которые можно решать с помощью метода позитронной аннигиляции, являются, пожалуй, исследования механизмов и динамики возникновения, превращения и аннигиляции дефектов в полупроводниковых материалах на различных стадиях технологического процесса их получения.

Как уже упоминалось, в экспериментах по аннигиляции используются радиоактивные β^+ -изотопы (^{22}Na , ^{64}Cu и т.д.), испускающие позитроны в интервале энергий от нуля до 700 кэВ; поэтому средние пробеги позитронов в различных материалах, как правило, не

Таблица 4. Эффективные заряды η анионов и эффективные массы m_p позитронных поляронов в ионных средах

Вещество	Эффективная проницаемость	Ориентация	Γ , мрад	$\eta, -e$	$m_p, m_p^*/m$
NaCl	0,257	100	$8,78 \pm 0,07$	$0,766 \pm 0,016$	$2,979 \pm 0,062$
		110	$8,92 \pm 0,07$	$0,798 \pm 0,014$	$3,107 \pm 0,066$
		111	$9,06 \pm 0,09$	$0,831 \pm 0,014$	$3,234 \pm 0,054$
		Поликристалл	$9,06 \pm 0,09$	$0,831 \pm 0,014$	$3,234 \pm 0,034$
KCl	0,251	100	$8,08 \pm 0,05$	$0,603 \pm 0,011$	$3,401 \pm 0,44$
		110	$8,44 \pm 0,07$	$0,687 \pm 0,016$	$2,735 \pm 0,064$
		111	$8,92 \pm 0,08$	$0,798 \pm 0,017$	$3,181 \pm 0,068$
		120	$8,65 \pm 0,07$	$0,735 \pm 0,017$	$2,928 \pm 0,068$
		Поликристалл	$8,50 \pm 0,06$	$0,701 \pm 0,013$	$2,791 \pm 0,052$
KBr	0,217	100	$8,09 \pm 0,08$	$0,742 \pm 0,021$	$3,421 \pm 0,084$
NH ₄ Cl			9,48	0,939	—
NH ₄ Br			8,92	0,998	—
NH ₄ I			7,25	0,758	—

превышают значения 150 мкм. Это означает, что подавляющая часть позитронов аннигилирует в приповерхностных слоях исследуемых материалов [11].

Предположим для простоты, что основными видами позитронных состояний являются термализованные позитроны в объеме и позитроны, захваченные точечными протяженными дефектами, причем последние имеют преимущественно отрицательные заряды (назовем их позитрон-чувствительными дефектами).

Элементарное рассмотрение кинетики процесса аннигиляции позволяет получить формулы для определения средних значений концентраций позитрон-чувствительных дефектов и их размеров по основным характеристикам аннигиляционных спектров:

$$I_N = \frac{k_d}{\lambda_1 + k_d}, \quad 1 - I_N = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + k_d}, \quad \lambda_1 = \frac{1}{\tau_1}, \quad (43)$$

где I_N — интенсивность узкой компоненты в кривых УРАФ, k_d — константа скорости захвата позитронов дефектами, τ_1 — время жизни позитронов в объеме кристалла, обратное скорости аннигиляции λ_1 .

Из выражений (43) имеем

$$k_d = \frac{I_N}{1 - I_N} \lambda_1. \quad (44)$$

В свою очередь, в рамках одиночного центра захвата позитронов константу скорости захвата позитронов дефектами k_d можно записать в виде

$$k_d = \sigma_+ v \bar{N}_d = 4\pi D_+ \bar{R}_d \bar{N}_d. \quad (45)$$

Здесь σ_+ — сечение захвата позитронов, v — скорость термализованных позитронов, \bar{N}_d и \bar{R}_d — средние концентрации и радиусы дефектов в области кристалла, соответствующей пробегаем позитронов, D_+ — коэффициент диффузии позитронов. Таким образом, из выражений (43)–(45) можно определить значения k_d , \bar{N}_d и \bar{R}_d , если известны такие параметры, как λ_1 , σ_+ , v и D_+ .

Проведенные исследования аннигиляции позитронов в монокристаллах кремния [12], полупроводниковых соединениях A^3B^5 и A^2B^6 , халькогенидных полупроводниках, щелочно-галогидных кристаллах и окислах, а также в эпитаксиальных структурах различной природы показали довольно высокую чувствительность метода позитронной аннигиляции к электронной и дефектной структуре этих материалов, наличие дислокаций,

состоянию приповерхностных слоев. Открытый эффект "тяготения" позитрона к глубоким акцепторным атомам переходных элементов в фосфиде и арсениде галлия [11] позволил исследовать методом позитронной аннигиляции природу, состав и зарядовые состояния этих глубоких акцепторов.

Выделяя узкую компоненту I_N из кривых УРАФ, по формулам (44) и (45) можно оценить чувствительность метода ПАС в отношении содержания позитрон-чувствительных дефектов ($N_d \geq 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Так, средняя концентрация позитрон-чувствительных дефектов в автоэпитаксиальных структурах кремния n - и p -типов оказалась порядка 10^{16} см^{-3} , а их размер — около 1 нм.

6. Позитронная томография как неразрушающий метод контроля качества материалов

6.1. Позитронная микротомография слоистых структур

Как отмечалось выше, в микроэлектронике особую роль играют слоистые структуры. Метод ПАС оказался весьма информативным для исследования свойств подобных структур. Наиболее эффективно для этих целей использовать пучки медленных монохроматических позитронов. Это связано с малым пробегом в веществе позитронов, имеющих энергии в несколько килоэлектронвольт, и с простой регулировкой пробега путем изменения энергии позитронов. Работы по созданию установок для получения таких пучков ведутся в ОИЯИ (Дубна).

Применение традиционных методов (УРАФ, ВРАФ) для исследования тонких приповерхностных слоев твердого тела до недавнего времени сдерживалось сложностью интерпретации экспериментальных результатов. Планомерные исследования в этом направлении стали возможными после создания аддитивной модели аннигиляции позитронов в слоистых структурах [36–38] и применения ее для анализа угловых распределений аннигиляционных фотонов. Согласно этой модели УРАФ слоистой структуры $f(\theta)$ можно представить в виде аддитивной суммы УРАФ отдельных слоев $f_i(\theta)$:

$$f(\theta) = \sum_{i=1}^m \beta_i f_i(\theta), \quad (46)$$

где β_i — вероятность аннигиляции позитронов в i -слое, а m — число слоев. При этом должно выполняться условие нормировки

$$\int f_i(\theta) d\theta = 1, \quad \sum_{i=1}^m \beta_i = 1.$$

Экспериментальная проверка модели проводилась на двухслойной среде — пленках меди (6 и 2 мкм), нанесенных на подложку монокремния. В работе [38] показано, что использование аддитивной модели с хорошей точностью позволяет выделять из суммарных спектров УРАФ слоистых структур спектры, характеризующие аннигиляцию позитронов в меди и кремнии, т.е. получать информацию о свойствах каждого слоя. Определенные для меди массовый коэффициент μ поглощения позитронов с энергией 0,54 МэВ, длины поглощения l и диффузии L оказались равными $\mu = 42,4 \pm 1,3 \text{ см}^2 \text{ г}^{-1}$, $l = 26,5 \pm 0,8 \text{ мкм}$, $L = 0,084 \pm 0,017 \text{ мкм}$ соответственно.

В работе [12] рассмотрена задача позитронной микро-томографии слоистых структур и ее отличие от позитронной томографии, используемой в медицинских исследованиях, показано, что с помощью метода измерения угловых распределений аннигиляционных фотонов удастся определить структуру и свойства материала, из которого изготовлены слои, и толщину этих слоев с разрешением 0,1 мкм, обсуждена возможность построения трехмерного позитронного микро-томографа для применения в микроэлектронике.

Таким образом, метод позитронной аннигиляции является перспективным методом неразрушающего контроля структуры технически важных материалов, используемых в самых различных областях науки и техники. Дальнейшее его совершенствование позволит выявить возможные корреляции, например, между основными характеристиками аннигиляционных спектров, электрофизическими параметрами и особенностями получения монокристаллов и эпитаксиальных структур.

Особую роль метод позитронной аннигиляции может играть в изучении когерентного поведения сложных систем. Позитроны могут зондировать атомы, молекулы и дефекты в атмосфере дефектов твердых тел, концентрации которых испытывают неравновесные фазовые переходы различного рода при обмене потоками энергии, вещества и информации с окружающей средой.

6.2. Определение энтальпий образования вакансий в технически важных материалах

В работе [11] была выдвинута идея нового метода исследования дефектов структуры технически важных материалов — позитронной томографии. Позитроны, образующиеся в процессе β^+ -радиоактивного распада, в объеме материала замедляются до тепловых скоростей за время порядка 10^{-12} с. В свою очередь, термализованные позитроны могут, во-первых, аннигилировать двух-квантовым образом на валентных электронах кристалла (материала) и, во-вторых, захватываться отрицательно заряженными точечными и протяженными дефектами (от которых зависит качество материала), а затем аннигилировать из связанных состояний с испусканием двух аннигиляционных фотонов. Анализировались возможности позитронной томографии в целях исследова-

ния основных параметров (энтальпий образования вакансий H_{IV}) точечных дефектов материалов, служащих ловушками позитронов [11].

Были получены энтальпии образования вакансий H_{IV} . Для наиболее простой модели, когда $F_f = \text{const}$, при увеличении температуры от 320 до 593 К значение $H_{IV} = 0,51$ эВ; для свинца, когда $F_f = F_f(T)$, где F_f — доплеровское уширение аннигиляционного спектра, в температурном интервале выше 150 К значение $H_{IV} = 0,60$ эВ. Учет влияния возникновения дивакансий и метастабильных связанных состояний позитрона на энтальпию образования моновакансий проиллюстрирован в ряде работ (см., например, [11]). Оказалось, что в свинце $H_{IV} = 0,56$ эВ. В полупроводниках, насколько нам известно, строгие расчеты значения H_{IV} с учетом образования метастабильных связанных состояний не проводились.

В качестве примера применения метода позитронной томографии могут служить исследования дефектов структуры конструкционных материалов, используемых в технике (металлы, сплавы, полимеры и др.), материалов ядерной и термоядерной техники, материалов, используемых в космической технике, материалов электронной техники и т.д.

Достоинством метода позитронной томографии является возможность следить за качеством наиболее важных конструкционных узлов современной техники (в том числе и электронной) длительное время, так как период полураспада, например, изотопа ^{22}Na равен 2,58 года и аннигиляционные томограммы могут сниматься в процессе работы того или иного узла различных технических устройств, а также при их ремонте.

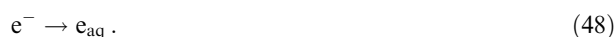
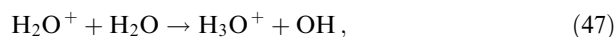
7. Применение позитронной спектроскопии для исследования жидких сред

7.1. Позитроний в радиационной химии жидкостей

Позитрон в жидкой среде выступает как акцептор квазисвободного ("сухого") электрона, а продуктом акцептирования является атом позитрония. Подобно сольватированному электрону позитроний является донором электрона по отношению ко многим растворенным в жидкостях веществам.

Указанные особенности поведения позитрона и позитрония позволяют изучать реакции "сухого" и сольватированного электронов — двух важных проблем радиационной химии.

Общность механизмов образования радиолитического водорода и позитрония в воде. В конденсированных средах вдоль трека заряженных частиц (в том числе и позитрона) возникает последовательность микрообластей с высокой концентрацией первичных продуктов радиолитиза. В воде — это в основном катион-радикалы ("дырки") H_2O^+ и "неионизирующие" электроны с начальной энергией меньше 8 эВ. Они крайне нестабильны и за доли пикосекунды трансформируются в гораздо более долгоживущие ОН-радикалы, ионы гидроксония и локализованные в "пузырьках" сольватированные (гидратированные) электроны e_s^- (e_{aq}^-) [69]:



Принято считать, что реакции рекомбинации этих частиц приводят к формированию конечных продуктов радиолиза H_2 и H_2O_2 за время порядка 10 нс [70]:

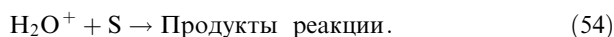
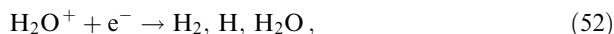


Экспериментальные наблюдения внутритрековых процессов представляют собой сложную задачу. До недавнего времени сведения об этих процессах получали только с помощью немногочисленных установок нано- и пикосекундного импульсного радиолиза. Но уже четверть века назад для объяснения механизма образования радиолитического водорода было предложено привлечь позитронную спектроскопию [71–73].

Развитый в Институте теоретической и экспериментальной физики подход основывался на новом механизме образования позитрония в конденсированной среде. Суть его состоит в том, что позитроний образуется на конечном участке трека позитрона посредством рекомбинации позитрона с одним из термализовавшихся электронов позитронного трека:



Эта реакция должна конкурировать с ион-электронной рекомбинацией, приводящей к образованию водорода, а также с реакциями электронов и дырок с растворенным веществом S:



Из приведенной схемы видно, что реакции образования радиолитического водорода и позитрония очень похожи. Действительно, захват электронов (53) растворенным веществом, а также их сольватация (48) должны приводить к подавлению реакций (52) и (51) образования H_2 и Ps. Однако между ними есть и различие. Добавление веществ — акцепторов дырок (глицина, ацетона) должно уменьшать выход H_2 , но увеличивать выход Ps. Эти качественные следствия наблюдаются экспериментально.

Обычно сведения о механизме протекающих реакций получают из зависимости выходов радиолитических продуктов от концентрации растворенных веществ. В случае использования электронных акцепторов мерой их реакционной способности в отношении подавления выхода водорода G_{H_2} (число молекул H_2 , образующихся на 100 эВ поглощенной энергии) и выхода позитрония P_{Ps} (доли позитронов, образующих Ps) служит концентрация акцепторов, при которой наблюдаемые выходы падают в два раза. Эта величина носит название константы ингибирования.

На рисунке 10 сопоставлены константы ингибирования радиолитического водорода K_{H_2} и позитрония K_{Ps} . Видно, что за редкими исключениями, имеющими естественное объяснение, между ними наблюдается примерное равенство [74, 75], что отражает общность механизмов образования Ps и H_2 .

Более подробный анализ этих и других экспериментальных данных привел к выводу о том, что образование

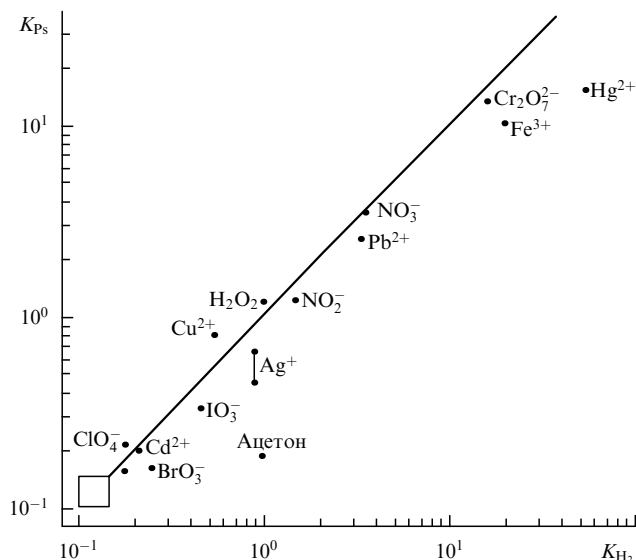


Рис. 10. Сопоставление констант ингибирования водорода K_{H_2} и позитрония K_{Ps} растворенными в воде веществами. Константы ингибирования Tl^+ , Zn^{2+} и H^+ лантаноидами, SO_4^{2-} и Cl^- находятся внутри квадрата.

позитрония, равно как и радиолитического водорода, происходит путем рекомбинации с участием квазисвободного электрона до его гидратации $H_2O^+ + e^- \rightarrow H_2 + 2OH$ в каждой шпоре трека ионизирующей частицы и $e^+ + e^- \rightarrow Ps$ на конечном участке позитронного трека [76].

В настоящее время имеется большое количество экспериментальных данных по влиянию растворенных веществ, характеризующихся различной реакционной способностью в отношении электронов (квазисвободных и сольватированных) и дырок, на выходы основных продуктов радиолиза и позитрония в воде.

Экспериментально выявлены различные типы закономерностей, связывающих выходы основных продуктов радиолиза воды с концентрацией растворенных веществ. Так, выход сольватированного электрона с повышением концентрации C_S растворенного вещества всегда убывает экспоненциально, а выход H_2 при $C_S \rightarrow \infty$ ведет себя двояко: $G_{H_2} \rightarrow 0$ или $G_{H_2} \rightarrow \text{const} > 0$, т.е. наблюдается полное или частичное ингибирование.

Установлено пять концентрационных зависимостей $P_{Ps} = f(C_S)$, две из которых аналогичны зависимостям для H_2 , а три свойственны только Ps (выход Ps с ростом концентрации C_S может возрастать, убывать и проходить через минимум) [77]. Сопоставление влияния растворенных веществ на выходы Ps и радиолитических продуктов позволяет получать информацию о реакционной способности этих веществ и механизме реакций с их участием.

Количественная модель образования позитрония и радиолитического водорода в воде. Задачей теории является создание количественной модели, описывающей с единых позиций образование продуктов радиолиза и позитрония. Такая модель была создана [70] и получила название рекомбинационно-диффузионной. В этой модели внутритрековые процессы описываются системой уравнений, учитывающих химическую кинетику и диффузию реагирующих частиц.

В работе [78] предложена усовершенствованная модель, позволяющая воспроизвести перечисленные выше типы концентрационных зависимостей. Модернизация свелась к некоторому уточнению схемы внутри трековых процессов, ставшему возможным благодаря сопоставлению радиационно-химических и позитронных данных.

В уточненной модели все внутритрековые электроны, принимающие участие в химических реакциях, подразделяются на две энергетические группы. Первая группа состоит из неионизирующих электронов e^{-*} с энергиями, превышающими энергию E^* нижнего резонансного уровня захвата, которые реагируют только с растворенными веществами: $e^{-*} + S \rightarrow S^-$. Во вторую группу входят надтепловые и тепловые электроны, принимающие участие как в реакциях с растворенным веществом, так и в реакциях с позитроном и "дырками", что приводит к образованию Ps и H_2 соответственно. Избежавшие рекомбинации электроны сольватируются.

Полученные из модели количественные соотношения описывают все перечисленные типы концентрационных зависимостей выходов H_2 , Ps и сольватированного электрона и придают физический смысл фигурирующим в них эмпирическим коэффициентам, которые выражаются через константы скоростей реакций термализованных электронов и "дырок", сечения захвата неионизирующих электронов и геометрические параметры трека первичной частицы.

Знание модели образования Ps делает позитронную спектроскопию полезным и эффективным инструментом для определения физико-химических характеристик первичных продуктов радиолиза и исследования процессов с их участием. В качестве примера приведем некоторые из полученных результатов [79–83].

Время образования позитрония. Экспериментально установлено время τ_p образования Ps в полярных средах [76]. Оно оказалось соизмеримым со временем сольватации электронов в этих средах: порядка 10^{-12} с. Знание времени образования Ps позволяет использовать его в качестве временного репера. Можно утверждать, что все внутритрековые процессы, конкурирующие с образованием Ps и приводящие к изменению его выхода, имеют характерное время, соизмеримое со временем образования Ps. В частности, ион-молекулярная реакция переноса протона $RH^+ + RH \rightarrow RH_2^+ + R$ протекает за время порядка 10^{-12} с, а не 10^{-14} с, как утверждалось рядом авторов.

Механизм сольватации электронов. На примере смесей углеводород–спирт установлен механизм сольватации электронов [81–83]:

сольватирующими ловушками служат не отдельные молекулы спирта, а спиртовые полимеры — ассоциаты, состоящие из нескольких молекул спирта;

эффективная сольватация начинается только при концентрациях спирта, превышающих некоторое критическое значение; последнее характеризуется минимальным корреляционным параметром Кирквуда, т.е. максимально возможной компенсацией дипольных моментов молекул, образующих полимер;

бимолекулярная константа реакции сольватации электрона превышает $10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

Структура конечного участка трека позитрона (электрона). Образование Ps происходит на сравнительно протяженном конечном участке его трека, когда движе-

ние позитрона приобретает диффузионный характер. Под этим понимается, что на данном участке среднее расстояние между актами ионизации l_i много больше транспортной длины λ_i рассеяния электрона: $l_i \gg \lambda_i$. Это условие начинает выполняться, когда энергия позитрона еще достаточно велика: 100–500 эВ.

В жидкостях, таких как гексан, циклогексан, с длиной термализации электрона l_{th} , малой по сравнению с l_i , конечный участок позитронного (электронного) трека представляет собой совокупность изолированных ион-электронных пар, размер которых много меньше расстояния между ними. В этих жидкостях парная рекомбинация предшествует реакции образования Ps. В жидкостях типа изоктана, тетраметилсилана с длиной термализации позитрона l_{th} , большей расстояния между актами ионизации l_i , ионы и электроны из разных пар перемешаны [79].

Выявленные особенности позволяют заключить, что использование таких понятий, как "blob" и "short track" для характеристики структуры трека электрона, оправдано только для жидкостей с большой длиной термализации: $l_{th} > l_i$.

7.2. Исследование свойств и строения поверхностных слоев жидкости

Изучение свойств и структуры поверхностных слоев жидкости было и остается одним из фундаментальных направлений физической химии. В работах Института теоретической и экспериментальной физики, проведенных методами позитронной спектроскопии, удалось впервые получить количественную информацию о толщине поверхностного слоя жидкости, характере ориентации в нем молекул, подтвердить теоретически предсказанную зависимость поверхностного натяжения жидкости от радиуса кривизны границы раздела фаз.

Зависимость поверхностного натяжения жидкости от радиуса кривизны границы раздела фаз. Толщина поверхностного слоя. Проблема, связанная с явлениями образования пузырьков, капель и микрокристаллов, играющих ключевую роль в теориях кипения, конденсации и кристаллизации, была поставлена еще Гиббсом. Теоретически предсказанная зависимость поверхностного натяжения σ от радиуса кривизны поверхности R имеет вид [84]

$$\sigma(R) = \frac{\sigma_\infty}{1 + d/R}. \quad (55)$$

Малость толщины поверхностного слоя d (от долей до нескольких нанометров) в сравнении с радиусом кривизны поверхности R , типичным для традиционных методов, сильно осложняет экспериментальное изучение зависимости поверхностного натяжения $\sigma(R)$.

В работе [85] предложен принципиально новый подход к экспериментальному определению $\sigma(R)$. Для поставленной цели использовалось явление аннигиляции атома позитрония. Эта гидрофобная частица как нельзя лучше подходит для выявления зависимости $\sigma(R)$. Дело в том, что, оказавшись в жидкости, позитроний формирует вокруг себя нанопузырек, такой что его равновесный радиус, вычисленный из условия равенства механического давления, оказываемого атомом Ps на поверхность раздела фаз, и капиллярного давления $2\sigma/R$, стягивающего пузырек, получается вполне соизме-

римым с ожидаемым значением толщины поверхностного слоя d .

В указанной работе развит метод определения реального радиуса позитрониевого пузырька исходя из измерений времени жизни o -Ps и углового распределения аннигиляционных γ -квантов. Эксперименты со многими жидкостями по измерению в них аннигиляционных характеристик позитронов показали, что для каждой из исследованных жидкостей совпадение теоретического радиуса позитрониевого пузырька с найденным экспериментально имеет место, если только принять во внимание, что поверхностное натяжение описывается формулой (55), учитывающей радиус пузырька. При этом толщину поверхностного слоя d конкретной жидкости необходимо положить равной соответствующему радиусу ячейки Вигнера – Зейтца.

Выявление структуры жидких смесей. В какой мере смесь жидкостей представляет собой истинный раствор, а не микрогетерогенную структуру? Этот вопрос, зачастую остающийся открытым в современной химии, может быть решен с помощью позитронной спектроскопии. Нанокластеры более полярного компонента выступают как ловушки квазисвободных электронов, возникающих в позитронном треке, и препятствуют образованию Ps. Возможность такого перехвата связана с более глубоким положением дна зоны проводимости квазисвободных электронов в полярной микрофазе. Образование микрогетерогенной структуры наблюдается при добавлении воды к диоксану и проявляется в резком падении выхода Ps [86].

8. Заключение

Таким образом, метод позитронной аннигиляции является перспективным методом неразрушающего контроля структуры технически важных материалов, используемых в самых различных областях науки и техники. Дальнейшее его совершенствование позволит выявить возможные корреляции, например, между основными характеристиками аннигиляционных спектров, электрофизическими параметрами и особенностями получения монокристаллов и эпитаксиальных структур.

Особую роль метод позитронной аннигиляции может играть в изучении когерентного поведения сложных систем [61–68]. Позитроны могут зондировать атомы, молекулы и дефекты в атмосфере дефектов твердых тел, концентрации которых испытывают неравновесные фазовые переходы различного рода при обмене потоками энергии, вещества и информации с окружающей средой.

Установление механизма образования Ps в конденсированных диэлектрических средах делает позитронную спектроскопию весьма эффективным инструментом для изучения первичных стадий внутритрековых процессов и определения физико-химических характеристик первичных продуктов радиолиза.

Использование позитронной спектроскопии для изучения свойств поверхностей и структуры жидких сред только начинается, и можно надеяться на получение здесь интересных результатов.

Авторы искренне признательны Л.И. Гладневой за ценные замечания и помощь в редактировании текста обзора.

Список литературы

1. Гольдманский В И *Физическая химия позитрона и позитрония* (М.: Наука, 1968)
2. Арифов У А, Арифов П У *Физика медленных позитронов* (Ташкент: ФАН, 1971)
3. Седов В Л *УФН* **94** 3 (1968)
4. West R N *Adv. Phys.* **22** 3 (1973)
5. Dekhtyar I Ya *Phys. Rep.* **9** 5 (1974)
6. Hautojarvi P (Ed.) *Positrons in Solids* (Topics in Current Physics, Vol. 12) (Berlin: Springer-Verlag, 1979)
7. Jain P C, Singru R M, Gopinathan K P (Eds) *Proc. 7th Intern. Conf. on Positron Annihilation, India, 1985* (Singapore: World Scientific, 1985)
8. Dorikens-Vanpraet L, Dorikens M, Segers D (Eds) *Proc. 8th Intern. Conf. on Positron Annihilation, Belgium, 1988* (Singapore: World Scientific, 1988)
9. Schultz P J, Lynn K G *Rev. Mod. Phys.* **60** 701 (1988)
10. Brandt W *Appl. Phys.* **5** 1 (1974)
11. Прокопьев Е П и др. *Позитроника ионных кристаллов, полупроводников и металлов* (М.: Ред.-изд. отдел МИЭТ, 1999)
12. Фирсов В Г и др., в сб. *Современные проблемы ядерной физики, физики и химии конденсированных сред. Тр. Первой Моск. междунар. школы физики ИТЭФ, г. Звенигород Моск. обл., 17–26 февр. 1998 г.* (Под ред. Ю Г Абоба, А Л Суворова, В Г Фирсова) (М.: Ред. журн. "Успехи физических наук", 1999) с. 187; Графутин В И, Новиков Ю А, там же с. 209; Бяков В М, Степанов С В, Степанова О П, там же с. 213; Бяков В М, Графутин В И, Гришкин В Л, там же с. 219; Илюхина О В, Фунтиков Ю В, там же с. 235
13. Прокопьев Е П *ФТТ* **34** 1671 (1992)
14. Прокопьев Е П *ФТП* **26** 1681 (1992)
15. Прокопьев Е П *Электрон. техн. Сер. Микроэлектроника* **4** 65 (1992)
16. Прокопьев Е П *Хим. выс. энерг.* **26** 395 (1992)
17. Прокопьев Е П *Хим. выс. энерг.* **28** 366 (1994)
18. Прокопьев Е П *Поверхность* (10) 91 (1993)
19. Прокопьев Е П *Хим. выс. энерг.* **28** 286 (1994)
20. Прокопьев Е П *Астрон. журн.* **70** 906 (1994)
21. Прокопьев Е П *ФТП* **27** 1569 (1993)
22. Mills A P (Jr.) *Phys. Rev. Lett.* **41** 1828 (1978)
23. Nielsen B et al. *Phys. Rev. B* **32** 2296 (1985)
24. Deng Q, Jean Y *Macromolecules* **26** 30 (1993)
25. Арефьев К П, Воробьев С А, Прокопьев Е П *Позитроника в радиационном материаловедении ионных структур и полупроводников* (М.: Энергоатомиздат, 1983)
26. Графутин В И и др. *ФТТ* **40** 600 (1998)
27. Графутин В И и др. *ФТТ* **41** 929 (1999)
28. Киттель Ч *Введение в физику твердого тела* (М.: Наука, 1978)
29. Ferrante G *Phys. Rev.* **170** 76 (1968)
30. Wheeler J A *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **48** 219 (1946)
31. Фриш С Э *Оптические спектры атомов* (М.-Л.: Физматгиз, 1963)
32. Арефьев К П, Прокопьев Е П *Изв. вузов. Сер. Физ.* (5) 52 (1990)
33. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика* (М.: Физматгиз, 1963)
34. Графутин В И и др. *Хим. физ.* **19** 4 (2000)
35. Графутин В И и др. *Хим. выс. энерг.* **34** 6 (2000)
36. Goldanskii V I et al. *Struct. Chem.* **2** 135 (1991)
37. Новиков Ю А, Раков А В, Шантарович В П *Поверхность* (6) 34 (1991); *ФТТ* **36** 1710 (1994)
38. Графутин В И и др. *Изв. РАН. Сер. Физ.* **58** 4 (1994)
39. Ramasamy P, Nagarajan T *Physica B* **81** 305 (1976); *Phys. Status Solidi* **35** K105 (1976)
40. Арифов П У и др. *Квантовые свойства атомов и ионов и позитронная диагностика* (Ташкент: ФАН, 1975)
41. Арефьев К П и др. *Позитронсодержащие системы и позитронная диагностика* (Ташкент: ФАН, 1978)
42. Воробьев С А *Прохождение бета-частиц через кристаллы* (М.: Атомиздат, 1975)
43. Seeger A *Appl. Phys.* **4** 183 (1974)
44. De Benedetti S *Nuovo Cimento (Suppl.)* **4** 1209 (1956)

45. Прокопьев Е П и др. *Хим. выс. энерг.* **29** 66 (1995)
46. Прокопьев Е П *Хим. выс. энерг.* **29** 394 (1995)
47. Прокопьев Е П *Поверхность* (4) 117 (1994)
48. Прокопьев Е П *Поверхность* (5) 5 (1994)
49. Арефьев К П, Прокопьев Е П *Изв. вузов. Сер. Физ.* (5) 52 (1990)
50. Прокопьев Е П *Хим. выс. энерг.* **24** 278 (1990)
51. Прокопьев Е П *Письма в ЖТФ* **16** 6 (1990)
52. Прокопьев Е П *Хим. выс. энерг.* **28** 426 (1994)
53. Prokor'ev E P, in *10th Intern. Conf. on Positron Annihilation, Beijing, China, May 23–29, 1994* (Abstracts) p. 2
54. Prokor'ev E P, in *10th Intern. Conf. on Positron Annihilation, Beijing, China, May 23–29, 1994* (Abstracts) p. 24
55. Прокопьев Е П *Поверхность* (12) 54 (1994)
56. Прокопьев Е П *Поверхность* (7–8) 5 (1995)
57. Прокопьев Е П *Хим. выс. энерг.* **30** 141 (1996)
58. Прокопьев Е П, Шантарович В П *Хим. выс. энерг.* **30** 300 (1996)
59. Прокопьев Е П *Хим. физ.* **16** 65 (1997)
60. Прокопьев Е П *Хим. выс. энерг.* **31** 158 (1997)
61. Прокопьев Е П *Изв. вузов. Сер. Физ.* (2) 23 (1997)
62. Прокопьев Е П *Физ. и хим. обработки матер.* **4** 107 (1992)
63. Прокопьев Е П *Письма в ЖТФ* **18** 80 (1992)
64. Прокопьев Е П *ЖПХ* **66** 1242 (1993)
65. Прокопьев Е П *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технол.* **36** 22 (1993)
66. Прокопьев Е П *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технол.* **37** 18 (1994)
67. Прокопьев Е П *Высокочистые вещества* **5** 24 (1995)
68. Прокопьев Е П *Хим. физ.* **15** 107 (1996)
69. Пикаев А К *Хим. выс. энерг.* **25** 4 (1991)
70. Бяков В М, Ничипоров Ф Г *Внутримолекулярные химические процессы* (М.: Энергоатомиздат, 1985)
71. Mogensen O *Chem. Phys.* **64** 998 (1974)
72. Бяков В М, Бугаенко Л Т, Калязин Е П, в кн. *Тез. докл. симпозиума по радиационной химии водных систем* (М.: Наука, 1973) с. 5
73. Вуаков В М *Int. J. Radiat. Chem.* **8** 283 (1976)
74. Бяков В М, Графутин В И *Хим. выс. энерг.* **14** 263 (1980)
75. Вуаков В М et al. *Radiat. Phys. Chem.* **28** 1 (1986)
76. Вуаков В М et al. *Radiat. Phys. Chem.* **10** 239 (1977)
77. Abbe J Ch, Duplatre G, Maddock A G *Inorg. Nucl. Chem.* **43** 2603 (1981)
78. Бяков В М *Изв. РАН. Сер. Физ.* **58** 4 (1994)
79. Бяков В М и др. *Хим. выс. энерг.* **17** 506 (1983)
80. Вуаков В М et al. *J. Phys. Chem.* **84** 1864 (1980)
81. Вугаенко В Л et al. *Radiat. Phys. Chem.* **11** 145 (1978)
82. Бяков В М и др. *Теор. экп. хим.* **15** 453 (1979)
83. Вуаков В М et al. *Radiochem. Radioanal. Lett.* **54** 283 (1982)
84. Tolman R C *J. Chem. Phys.* **17** 333 (1949)
85. Бяков В М и др. *Хим. физ.* **18** (4) 75 (1999)
86. Вуаков В М, Графутин В И, Илукхина О В *Chem. Pap. (Chem. Zvesti)* **50** (2) 45 (1996)

Positronic annihilation spectroscopy in material structure studies

V.I. Grafutin, E.P. Prokop'ev

*Institute of Theoretical and Experimental Physics,
B. Cheremushkinskaya ul. 25, 117218 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 123-63 97
Fax (7-095) 127-08 33
E-mail: grafutin@vitep5.itep.ru; pep@vitep1.itep.ru*

A relatively new method of material structure analysis, — positronic annihilation spectroscopy (PAS) — is reviewed. The ways in which the positron annihilation process operates in metals, semiconductors and some condensed matter systems are analyzed. The scope of PAS is described and its prospects for the study of electronic and defect structure are discussed. The value of positronic spectroscopy as a tool for understanding the physics and chemistry of condensed matter is that it gives extensive and unique information on such things as the electronic structure of a material, the production of crystal lattice defects in it (in particular, by radiation damage), the evolution of the defects, and the mechanisms and kinetics of physical and chemical processes involving hydrogen atom analogues.

PACS numbers: **71.60. + z**, **78.70.Bj**, **82.55. + e**

Bibliography — 86 references

Received 16 March 2001, revised 10 July 2001