

Современные проблемы физики наноструктурных материалов

Часть 3

Методы аттестации структуры наноматериалов

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АТТЕСТАЦИИ СТРУКТУРЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ

1. Просвечивающая электронная микроскопия
2. Методы, основанные на дифракции рентгеновских лучей
(рентгеноструктурный анализ)
3. EXAFS
4. Мессбауэровская спектроскопия
5. Спектроскопия аннигиляции позитронов

ПО ОСЕ ПЕРВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИЯ.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ЭЛЕКТРОННОГО

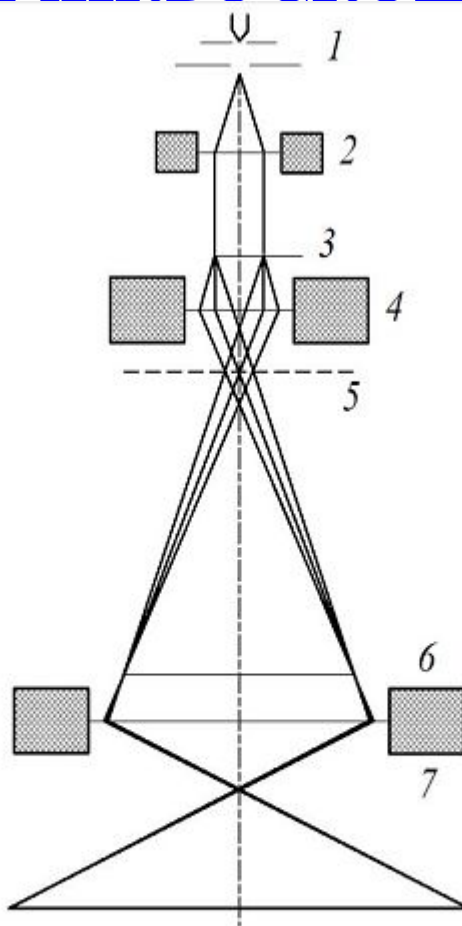
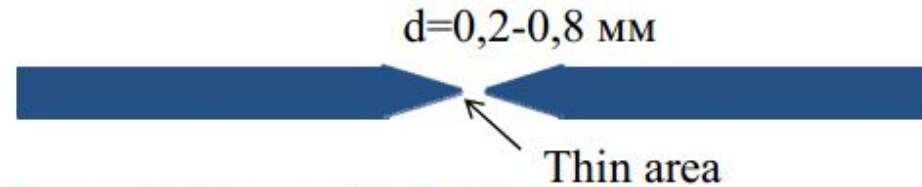


Рис. 1.7. Принципиальная оптическая схема ПЭМ:

- 1 – катод; 2 – двухступенчатая электромагнитная линза (конденсор);
3 – объект; 4 – объективная линза; 5 – первичное изображение;
6 – промежуточное изображение; 7 – проекционная линза

ТРЕБОВАНИЯ К ОБРАЗЦАМ НА ПЭМ

- Реплики (слепки) с поверхности хорошо отполированных и протравленных микрошлифов (косвенный метод)
- Металлические фольги, полученные путем утонения исследуемых массивных образцов (прямой метод)

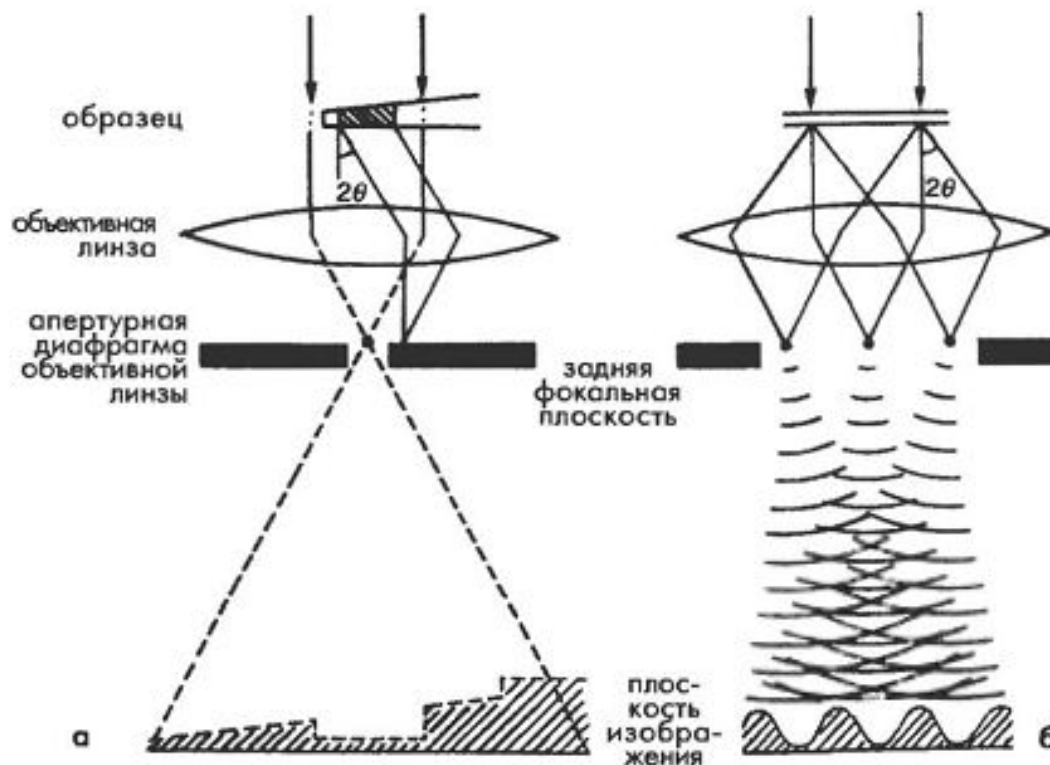


0,2-0,3 мм –толщина исходной фольги ($d=3$ мм)
0,1-0,15 мм – толщина после шлифования

Толщина: 0,2-0,4 мкм $E=100-200$ кВ

Предельная толщина зависит от ускоряющего напряжения и атомной массы материала

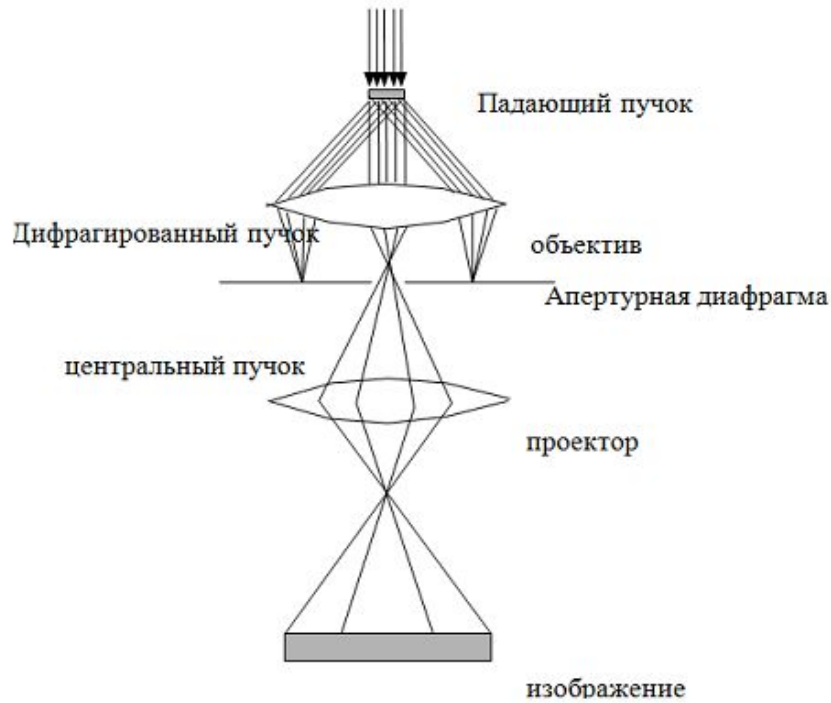
АМПЛИТУДНЫЙ И ФАЗОВЫЙ КОНТРАСТЫ В ПЭМ



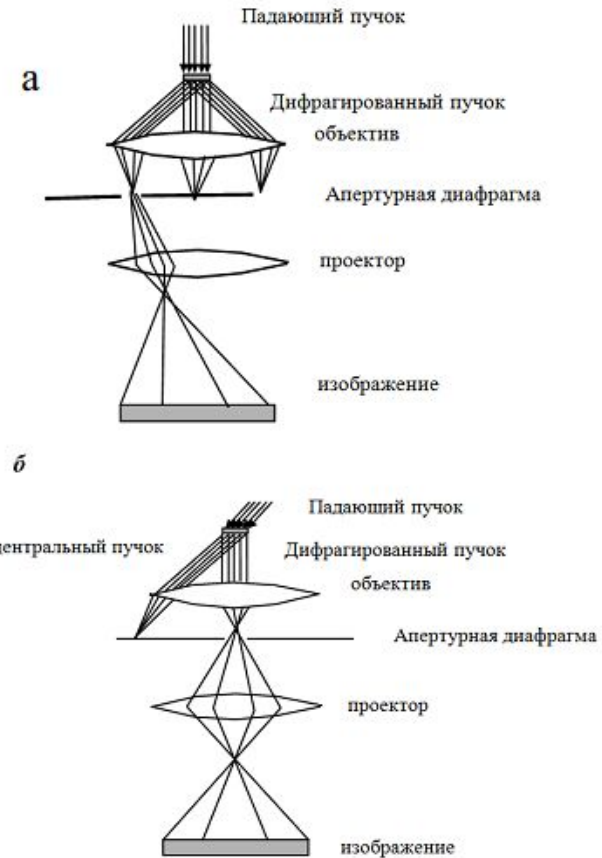
При формировании изображения амплитудным контрастом некоторые из продифрагированных на образце лучей убирается апертурной диафрагмой. Изображение определяется амплитудой прошедших через образец лучей. Дефекты меняют амплитуду и видны на изображении.

Фазовый контраст формируется путем сложения прошедших и рассеянных электронов с учетом разности фаз. Используется при прямом разрешении плоскостей решетки

ВИДЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ, ФОРМИРУЕМОГО АМПЛИТУДНЫМ КОНТРАСТОМ

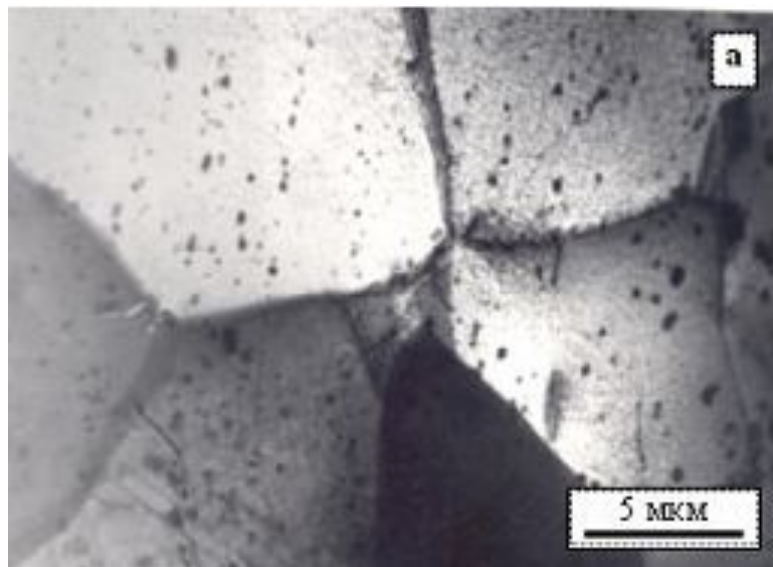


Светлопольное изображение: через апертурную диафрагму проходит прямой луч

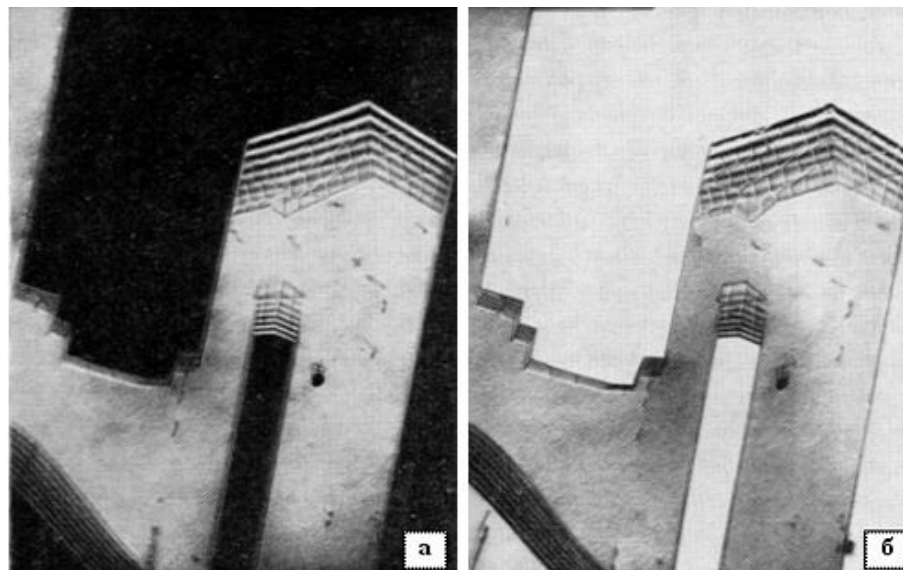


Нецентрированное и центрированное темнопольное изображение: проходит продифрагированный луч; наклоном луча, а не диафрагмы получают центрированное темнопольное изображение

ПРИМЕРЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ В ПЭМ

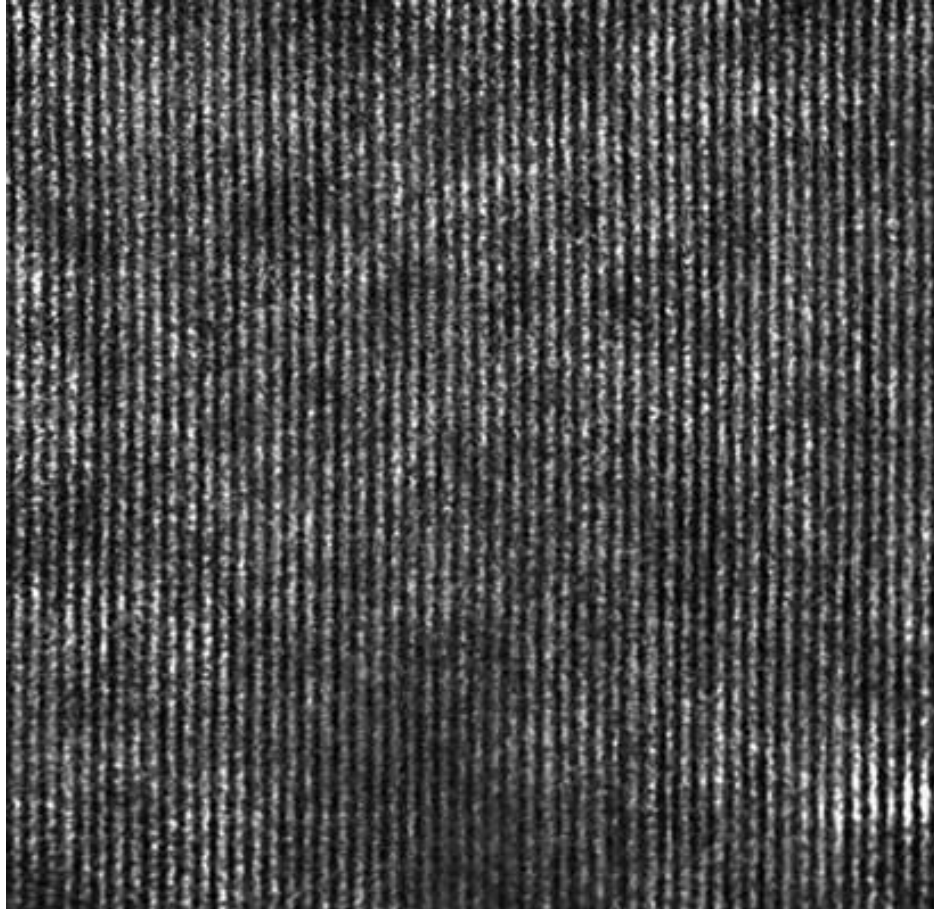


Сплав Э100.
Видны частицы второй фазы и ГЗ.
Светлопольное изображение



Нерж. сталь. Видны двойники и дислокации
Светлопольное и темнопольное
изображения

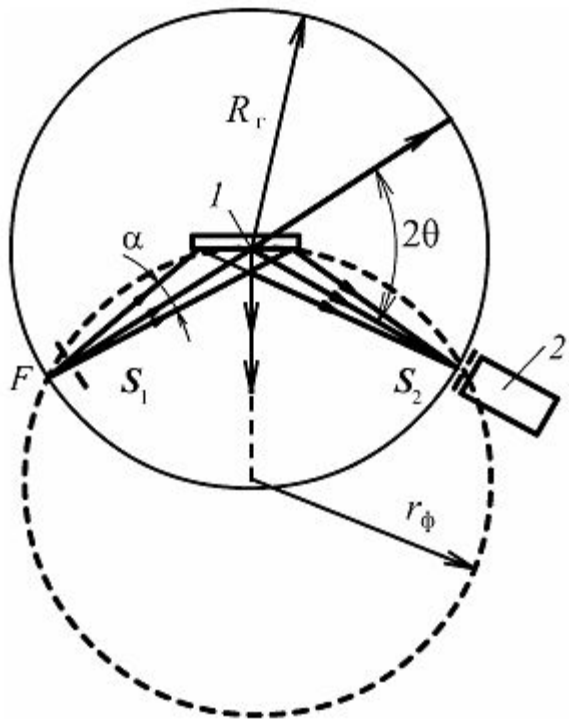
ПРЯМОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ (ФАЗОВЫЙ КОНТРАСТ)



Тонкая пленка золота

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ (РСА)

Схема фокусировки пучка по
Бреггу-Брентано



1 – образец

2 – детектор

3 – фокус источника

Пунктир – фокусирующая

Окружность

Детектор движется с угловой скоростью, в два раза
превышающей скорость вращения образца

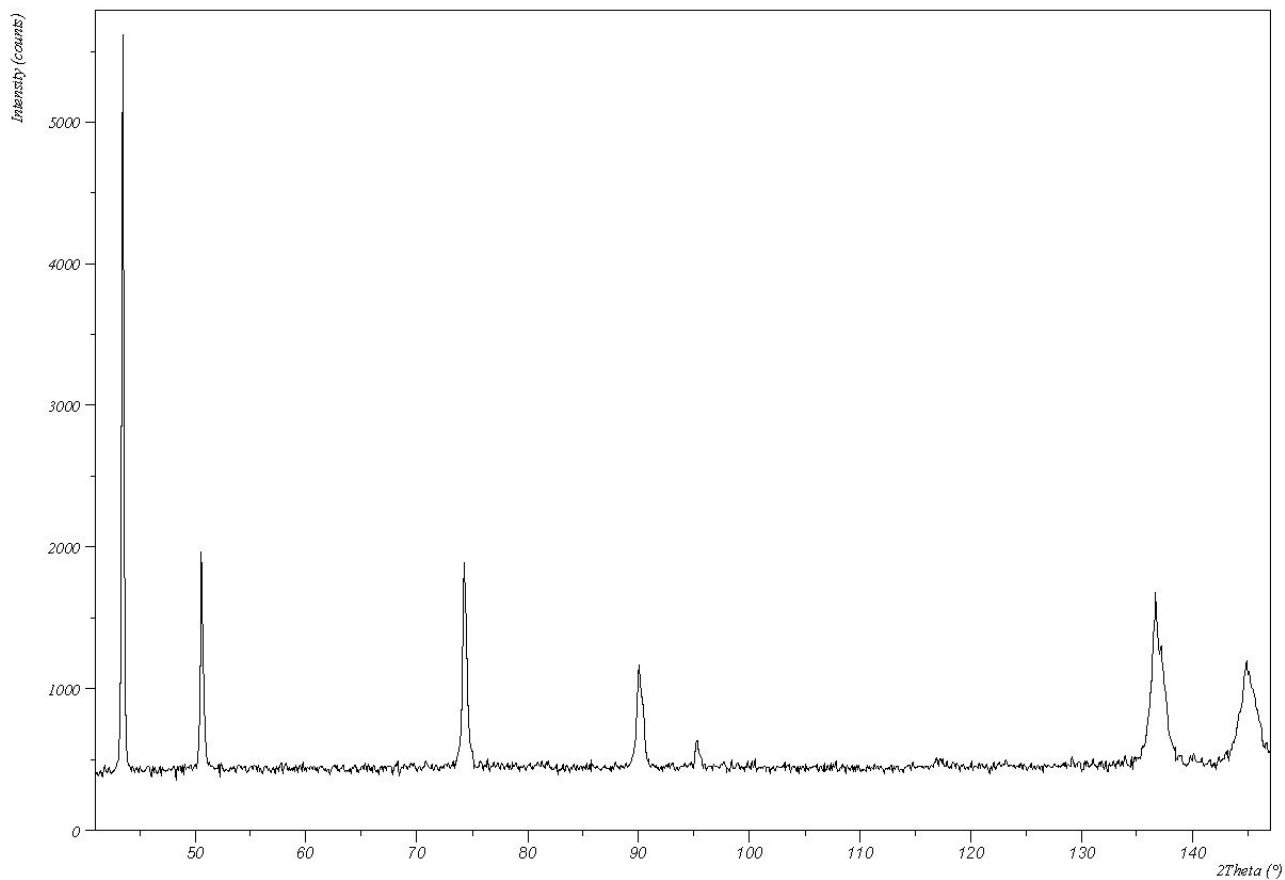
На дифрактограмме появляются пики,
соответствующие плоскостям (hkl) , когда выполняется
условие дифракции:

$$2d_{hkl} \sin \theta = m\lambda$$

В эти пики вносят вклад плоскости отдельных зерен,
параллельные плоскости поверхности образца

В дифрактометре с дисперсией по углам используется характеристическое излучение, то есть монохроматический луч, длина волны которого известна с точностью около 0.004%. Производится сканирование по углам отражения и строится дифрактограмма, на которой имеются пики, соответствующие условию дифракции Вульфа-Бреггов.

ПРИМЕР ДИФРАКТОГРАММЫ



Параметры дифрактограммы, дающие информацию о структуре материала: диффузный фон, положения пиков, высота пиков, форма пиков, ширина пиков

ИНДЕКСИРОВАНИЕ ДИФРАКТОГРАММ. РЕШЕТКИ КУБИЧЕСКОГО ТИПА

$$2d_{hkl} \sin \theta = m\lambda$$

$$2d_{HKL} \sin \theta = \lambda, \quad H = mh, K = mk, L = ml \quad (HKL) - \text{индексы интерференции}$$

Например, (200) – линия отражения 2-го порядка от плоскостей (100), (420) – линия второго порядка от плоскости (210) и т.д.

Для кубических кристаллов:

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2}$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2)$$

Задача индексирования состоит в определении индексов отражений и, соответственно, индексов плоскостей, соответствующих всем отражениям, с учетом типа решетки

1. О.ц.к. – линии, для которых сумма индексов $H+K+L$ – четное число. $H^2+K^2+L^2=2,4,8,10,12,14,\dots$; $HKL = 110, 200, 211, 220, 310, 222, 321, 400, 411, 330, 420,\dots$

2. Г.ц.к. – линии, для которых индексы H, K, L имеют одинаковую четность. $H^2+K^2+L^2=3,4,8,11,12,16,19,\dots$; $HKL = 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420, 422, 333, 511,\dots$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА РЕШЕТКИ

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2)$$

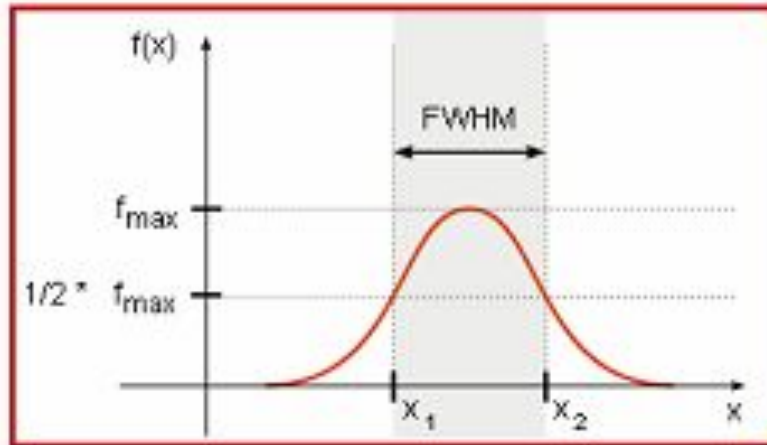
$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$$

Погрешность определения a : $\Delta a = a \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta$

После индирования рентгенограммы параметр решетки определяется по линии с максимальным углом θ , или как среднее значений, определенных по двум линиям с $\theta > 70^\circ$

Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Работа 7

ШИРИНА РЕНТГЕНОВСКОЙ ЛИНИИ



Для количественной характеристики ширины линий используются полуширина пика или интегральная ширина пика

Полуширина (full width at half maximum, FWHM, Γ) – ширина пика на половине его высоты

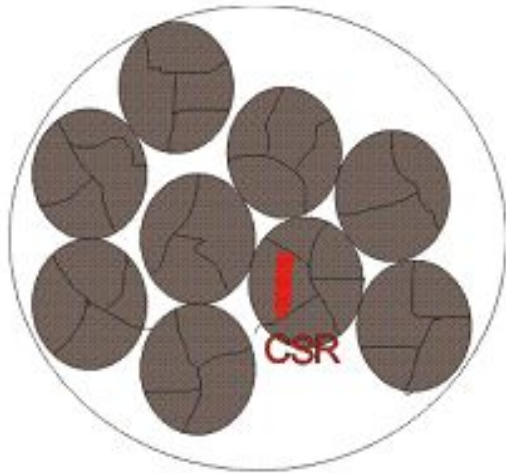
Интегральная ширина (integral breadth, β) – ширина прямоугольника той же высоты и той же площади, что и пик, или площадь пика, деленная на высоту

Связь между двумя параметрами для разных форм пиков

Лоренцова: $\beta = (\pi/2)\Gamma$, Гауссова: $\beta = \{ \pi/(4\ln 2) \} \Gamma$

ПРИЧИНЫ ФИЗИЧЕСКОГО УШИРЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ПИКОВ

1. КОНЕЧНОСТЬ РАЗМЕРОВ ОКР



При малом размере кристаллитов линия уширяется, инт. ширина равна (Шеррер, 1918)

$$\beta_s = \frac{\lambda}{D \cos \theta}$$

Если кристаллиты в порошках или поликристалле разбиты на разориентированные участки (блоки мозаики, ячейки, субзерна), от областями когерентного рассеяния являются эти элементы структуры.

В нанокристаллах могут иметься структуры с непрерывно меняющейся ориентацией решетки, тогда размер ОКР – это некоторый характерный размер модуляции таких структур, не подлежащий точному определению

Причины физического уширения рентгеновских пиков

2. Микроискажения кристаллической решетки

Stokes A. R., Wilson A. J. C. The Diffraction of X-rays by Distorted Crystal Aggregates-I // Proc. Phys. Soc. Lond. 1944. V. 56. P. 174–181

Микродеформации (вариации межплоскостных расстояний) в кристаллах приводят также к уширению линий. Если есть микродеформации (например, как следствие пластической деформации), можно считать, что кристалл разбит на блоки, каждый из которых характеризуется в выбранном направлении (hkl) своим значением межплоскостного расстояния, лежащим в пределах от $d - \Delta d$ до $d + \Delta d$. В этом приближении каждый блок рассеивает лучи независимо от других блоков и дает максимум в положении, отличающемся от максимума, который дает недеформированная решетка. В итоге суммарный максимум окажется размытым.

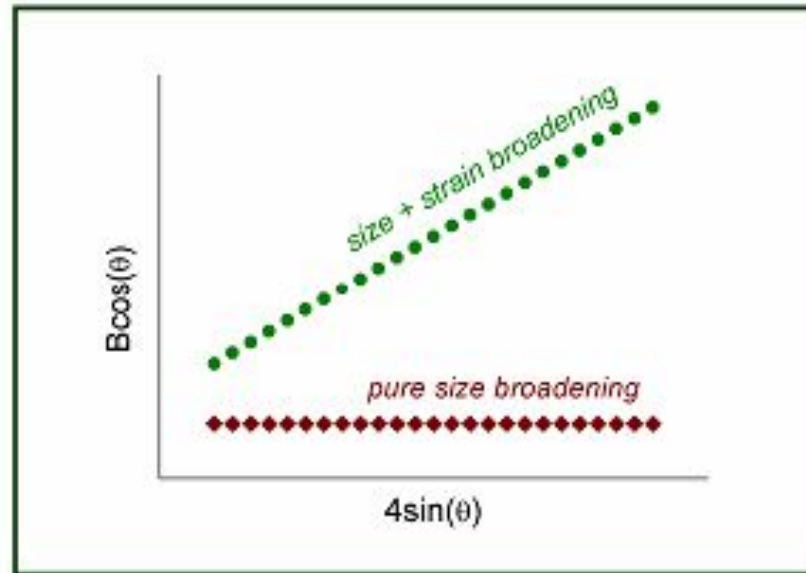
$$2d \sin \theta = m\lambda \quad \Delta d \sin \theta + d \cos \theta \Delta \theta = 0 \quad \Delta \theta = -\frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta$$

$$\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{\Delta d}{d} \quad \beta_D = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \operatorname{tg} \theta = 2\varepsilon \operatorname{tg} \theta$$

РАЗДЕЛЕНИЕ ВКЛАДОВ КОНЕЧНОСТИ РАЗМЕРОВ ОКР И МИКРОИСКАЖЕНИЯ. МЕТОД ВИЛЬЯМСОНА-ХОЛЛА

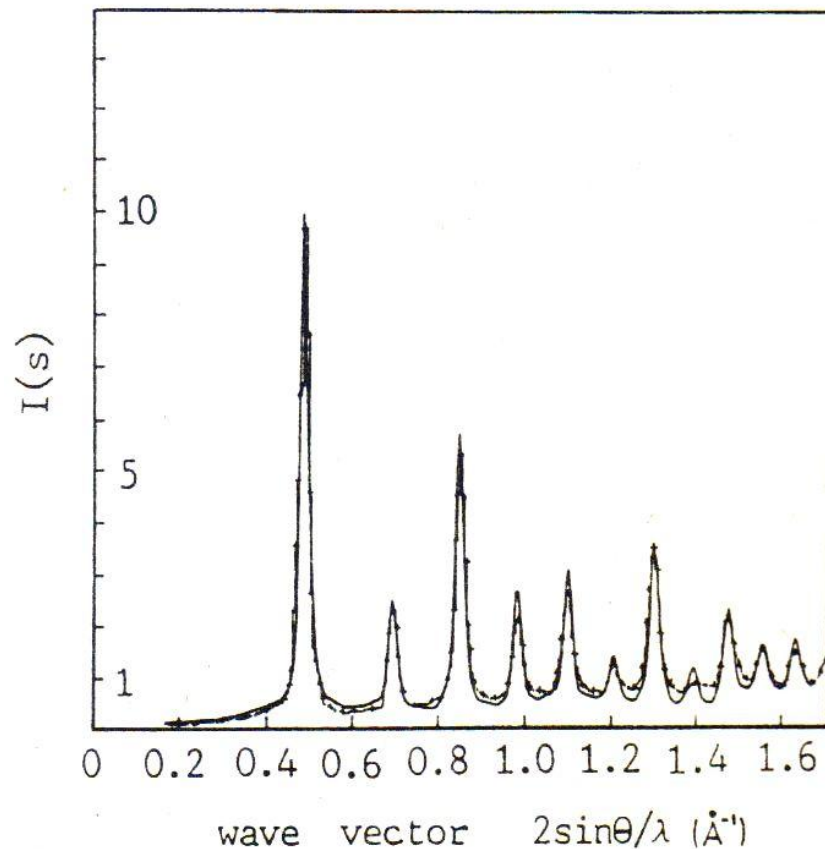
$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} + 2\varepsilon \operatorname{tg} \theta$$

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta$$



Разделение вкладов основано на разной зависимости уширений, вызванных размерами ОКР и микродеформациями, от угла.

ДИФРАКТОГРАММА НАНОКРИСТАЛЛОВ. ДИФFUЗНЫЙ ФОН РАССЕЙЯНИЯ



В нанокристаллах, когда большое относительное число атомов находится не в кристаллической решетке, появляется значительный диффузный фон рассеяния (дискуссионный вопрос – подлежит обсуждению при анализе структуры границ в нанокристаллах)

МЕТОД EXAFS-EXTENDED X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE

(ПРОТЯЖЕННАЯ ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ)

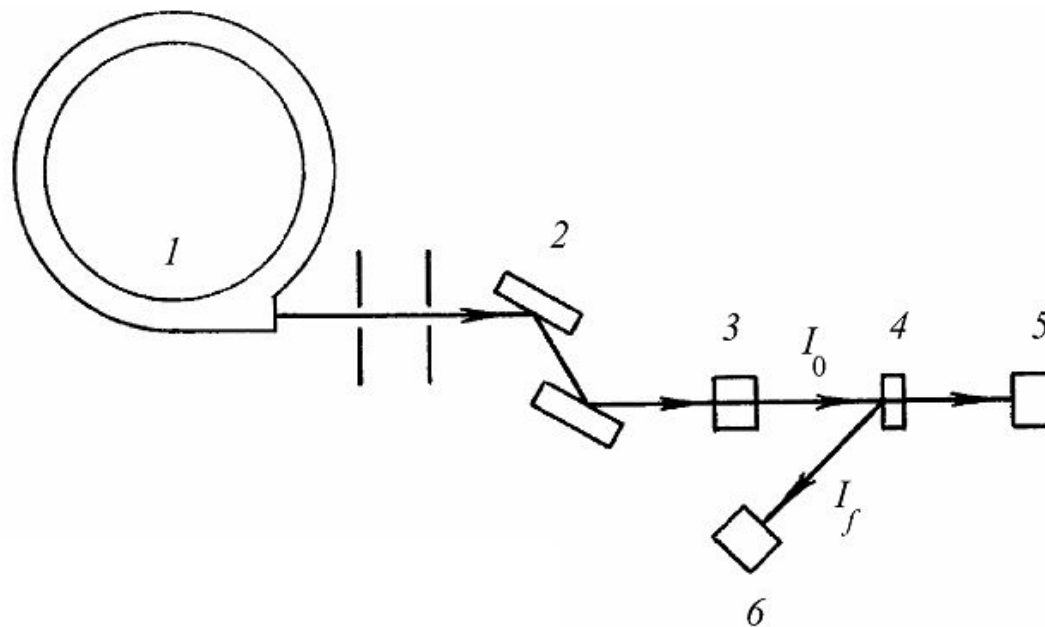


Схема установки EXAFS. 1 – источник рентгеновского синхротронного излучения; 2 – двухкристальный монохроматор; 3 – пролетный детектор-монитор падающего излучения; 4 – исследуемый образец; 5 – детектор полного поглощения, измеряющий интенсивность при съемке на прохождение; 6 – детектор, измеряющий флуоресцентное излучение или выход вторичных частиц при съемке SEXAFS

ПОГЛОЩЕНИЕ РЕНГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ЧЕРЕЗ ВЕЩЕСТВО

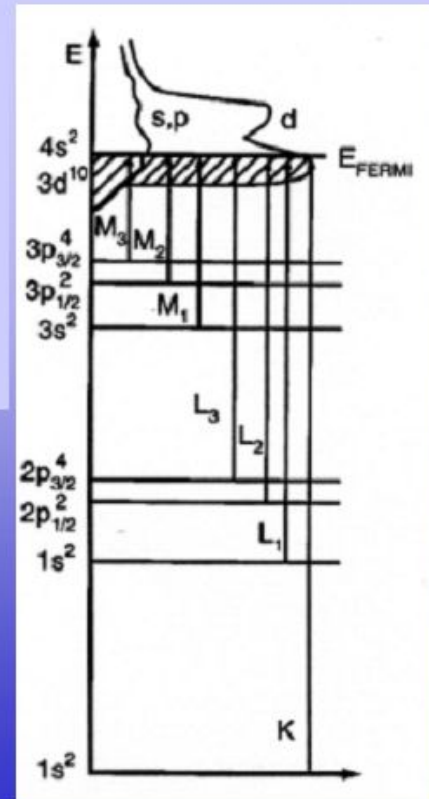
$$I_x = I_0 e^{-\mu x}$$

I_x — Интенсивность прошедшего пучка
 I_0 — Интенсивность входящего пучка
 μ — Толщина образца

Ведринский Р.В. EXAFS-спектроскопия – новый метод структурного анализа.
Соросовский образовательный журнал. 1996. № 5. с. 79

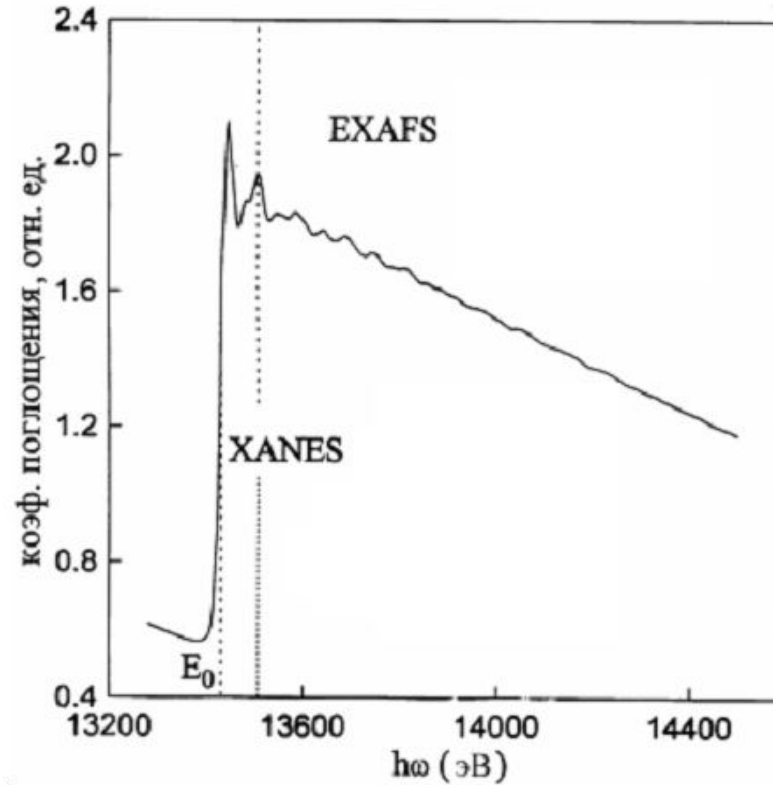
АТОМНЫЙ МЕХАНИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Схема возбуждения фотоэлектронов с глубоких остовных уровней при поглощении рентгеновских квантов



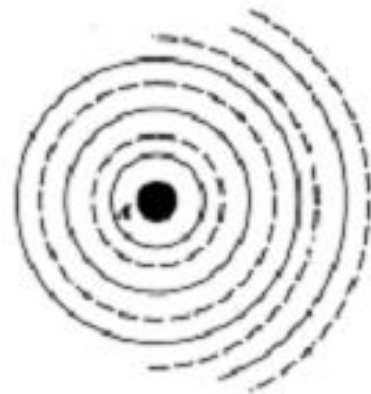
Когда энергия фотона равна энергии связи глубокого внутреннего уровня атома, происходит ионизация атомов путем вырывания электронов с этого уровня – происходит поглощение фотонов

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ ОТ ЧАСТОТЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

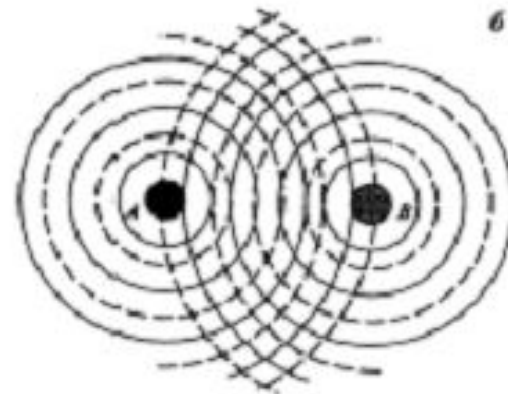
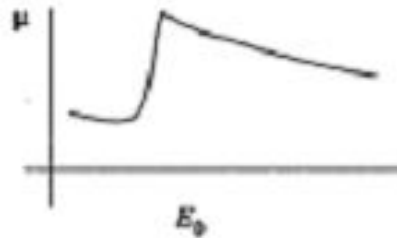


При достижении частоты, соответствующей энергии ионизации уровня, происходит резкое повышение коэффициента поглощения. Далее при повышении частоты для изолированного атома коэф-т поглощения убывает монотонно. В конденсированных средах в интервале 1-1,5 кЭв от края поглощения наблюдаются осцилляции коэф-та поглощения

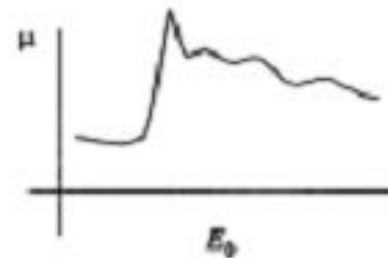
ПРОИСХОЖДЕНИЕ ОСЦИЛЛЯЦИЙ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ



Выходящая волна
 $|f_0\rangle$



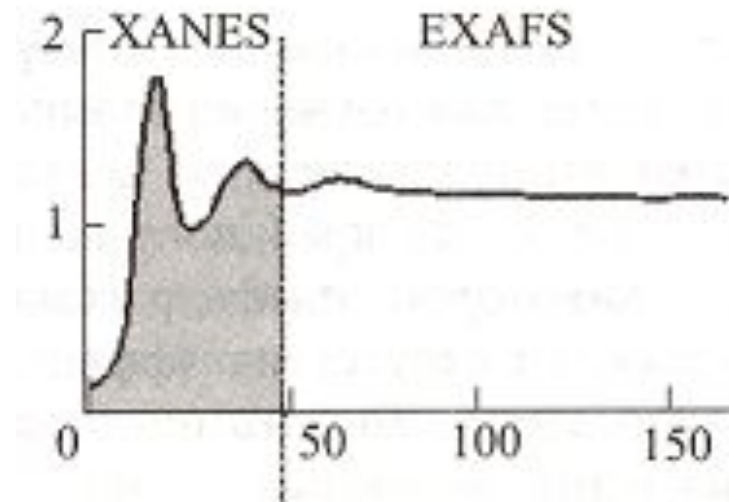
Выходящая и обратно рассеянная волна
 $|f\rangle = |f_0\rangle + |g\rangle$



Физической причиной тонкой осциллирующей структуры является интерференция первичной волны фотоэлектрона со вторичными волнами, возникающими при ее рассеянии на атомах окружения.

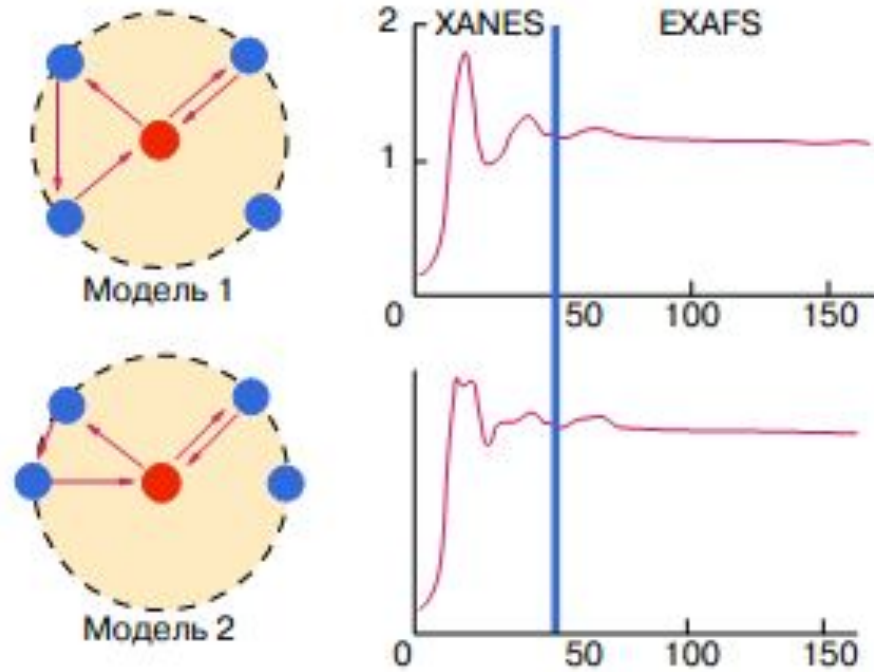
Низкоэнергетические электроны имеют большую длину пробега, испытывают многократное отражение; высокоэнергетические электроны испытывают однократное отражение от соседей ионизированного атома.

ОБЛАСТИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ



Различие поведения фотоэлектронов с разной энергией в процессе рассеяния является причиной того, что тонкую структуру спектров поглощения приходится делить на две части (рис. 8): 1. низкоэнергетическую область, называемую ближней, или околопороговой, тонкой структурой – XANES (X-ray absorption near edge structure), которой соответствует энергия фотоэлектронов до ~ 30 эВ (а в отдельных случаях до 50 эВ), где существенным оказывается многократное рассеяние; 2. высокоэнергетическую область, называемую протяженной, или дальней, тонкой структурой – EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure), где главный вклад в поглощение дает однократное рассеяние фотоэлектрона.

РАЗНЫЙ ХАРАКТЕР ВЛИЯНИЯ БЛИЖАЙШЕГО ОКРУЖЕНИЯ НА СПЕКТРЫ XANES И EXAFS

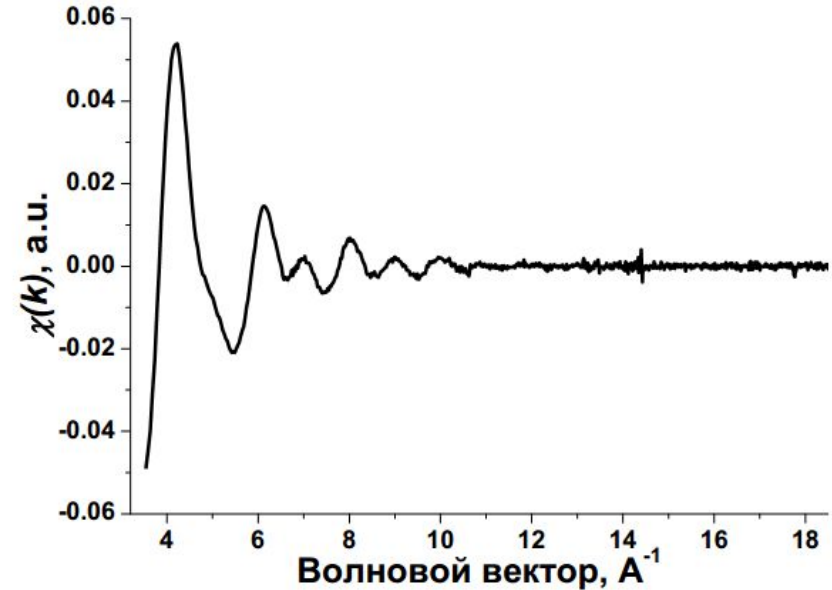
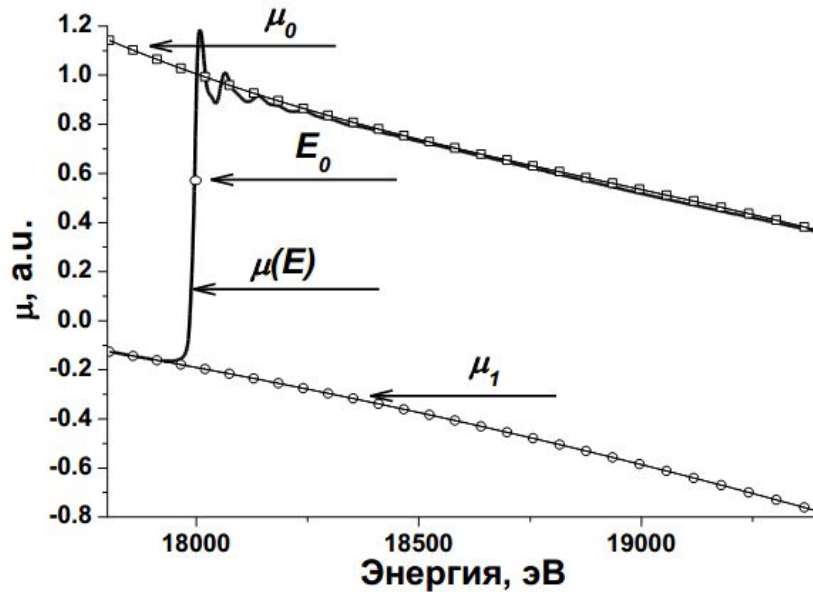


Изменение симметрии (углового распределения) атомов, окружающих поглощающий атом в веществе, влияет на характер спектра в области XANES, тогда как спектр в области EXAFS остается неизменным.

ПЕРВИЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ ИЗ АНАЛИЗА СПЕКТРА EXAFS

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k) - \mu_1(k)},$$

$$k = \sqrt{\hbar\omega - \varepsilon_i}$$



Дальняя тонкая структура поглощения определяется функцией $\chi(k)$, где k - волновой вектор фотоэлектрона. μ_1 определяется экстраполяцией, μ_0 - интерполяцией соответствующих частей спектра

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИНФОРМАЦИИ ИЗ СПЕКТРА EXAFS

В гармоническом приближении колебаний атомов для EXAFS-функции получена формула:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S(k)N_j}{kr_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin(2kr_j + \varphi_j(k)) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda(k)} \quad (3)$$

Здесь суммирование производится по всем окружающим координационным сферам, N_j – число атомов в j -ой сфере, $S(k)$ – шкальный множитель, учитывающий ненулевую вероятность многоэлектронных процессов, r_j – расстояние до j -й сферы, $f_j(k, \pi)$ – амплитуда рассеяния назад атомами j -й сферы фотоэлектрона с волновым вектором k , σ_j^2 – фактор Дебая-Валлера. Фазовый сдвиг вторичной волны складывается из геометрического набега фазы $2kr_j$, возникающего на пути до атома j -й сферы и обратно, φ_j – фазовый сдвиг за счет движения электрона в потенциале соседних атомов, λ – длина свободного пробега электрона до неупругого столкновения.

Из экспериментально полученных спектров EXAFS методом нелинейной подгонки спектра извлекают информацию о N , r и σ для каждой координационной сферы. В качестве исходных данных при этом берутся значения f , φ и λ , взятые из квантово-химических расчетов.

ВОЗМОЖНОСТИ EXAFS В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Определение структурных параметров первой координационной сферы: радиус (точность 10^{-3} нм), координационные числа и амплитуды относительных колебаний (точность 20-30%).

Искажения решетки атомами примеси (изменение межатомных расстояний около примесных атомов с точностью до сотых долей ангстрем)

Определение местоположения атомов водорода в кристаллах

Исследование структуры аморфных материалов

Исследование структуры наноматериалов

...

ЛИТЕРАТУРА ПО EXAFS

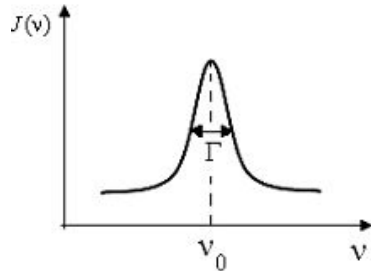
1. Физическое материаловедение: учебник для вузов в 6 т. Под ред. Б.А. Калина. Т. 3. Методы исследования структурно-фазового состояния материалов. М.: МИФИ, 2008. - 808 с. С. 352-362.
2. Ведринский Р.В. EXAFS-спектроскопия - новый метод структурного анализа. Соросовский образовательный журнал. 1996. № 5. С. 79-84.
3. Зыкин М.А., Зубавичус Я.В. EXAFS и XANES спектроскопия. Методическая разработка. М.: МГУ, 2011. 51 с.

**ЯДЕРНАЯ ГАММА-РЕЗОНАНСНАЯ
(ЯГР) СПЕКТРОСКОПИЯ
ИЛИ
МЕССБАУЕРОВСКАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ**

Мастеров В.Ф. Мессбауеровская спектроскопия. Соросовский образовательный журнал. 1998. № 8. с. 82

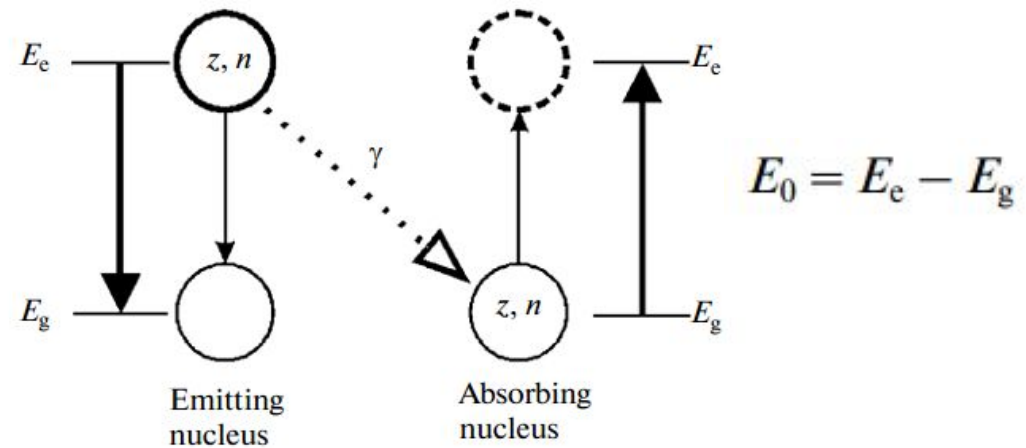
ИСПУСКАНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ ГАММА-КВАНТОВ ЯДРАМИ

Естественная ширина линии



$$\Gamma = \frac{h}{\tau}$$

Рис. 10.15. Форма линии испускания, ν_0 – наиболее вероятная частота



1. Закрепленные ядра

$$\tau = 10^{-8} - 10^{-7} \text{ с}$$

$$\Gamma = 10^{-8} - 10^{-7} \text{ эВ}$$

Возможно
резонансное
поглощение

2. Свободные ядра

При испускании энергия гамма-кванта меньше E_0 , при поглощении должна быть больше E_0 на величину энергии отдачи ядра

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2}$$

То есть, линии поглощения и испускания разнесены на $2E_R$. Для ^{57}Fe эта разница составляет $4 \cdot 10^{-3}$ эВ – на 4-5 порядков больше естественной ширины линий

Резонансное поглощение гамма-квантов свободными ядрами невозможно!

ЭФФЕКТ МЕССБАУЕРА

Если ядро находится в кристаллической решетке, то возможно испускание и поглощение кванта без отдачи.

Кристалл – набор осцилляторов, энергии которых квантованы: $E = \hbar\omega(n + 1/2), n = 1, 2, \dots$

Квант энергии в кристалле – энергия фонона - $E = \hbar\omega$

Возможны три варианта излучения гамма-кванта в кристалле: 1) при большой энергии отдачи свободного атома – выбивание атома из узла решетки; 2) если энергия отдачи свободного атома меньше энергии связи атома в узле, но больше энергии фонона – возбуждение фонона, то есть колебаний решетки; 3) если энергия отдачи атома меньше энергии фонона, она передается всему кристаллу, масса которого много больше массы ядра, поэтому энергия отдачи пренебрежимо мала:

$$E_R = (E_\gamma)^2 / (2Mc_0^2)$$

Явление испускания и поглощения γ -квантов ядрами без потери энергии на отдачу называется эффектом Мессбауера.

Эффект открыт Мессбауером в 1958 г., а в 1961 г. он получил за это открытие Нобелевскую премию.

КОЭФФИЦИЕНТ МЕССБАУЕРА (ВЕРОЯТНОСТЬ ИСПУСКАНИЯ/ПОГЛОЩЕНИЯ БЕЗ ОТДАЧИ)

В модели Дебая для колебаний кристаллической решетки

$$f = \exp \left\{ -\frac{6E_R}{k_B \Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\}$$

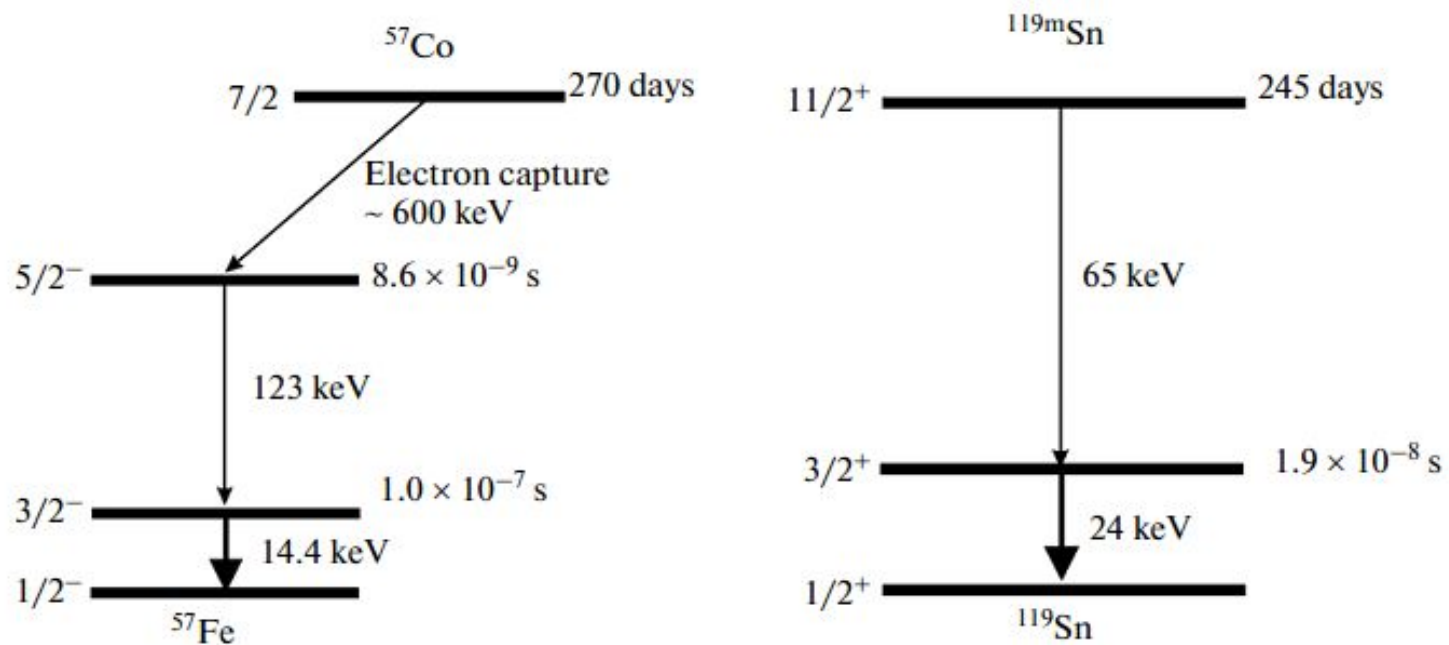
При низкой T: $f|_{T \rightarrow 0} = \exp \left\{ -\frac{3E_R}{2k_B \Theta_D} \right\}$

При высокой T: $f|_{T \rightarrow \infty} = \exp \left\{ -\frac{6E_R T}{k_B \Theta_D^2} \right\}$

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2}$$

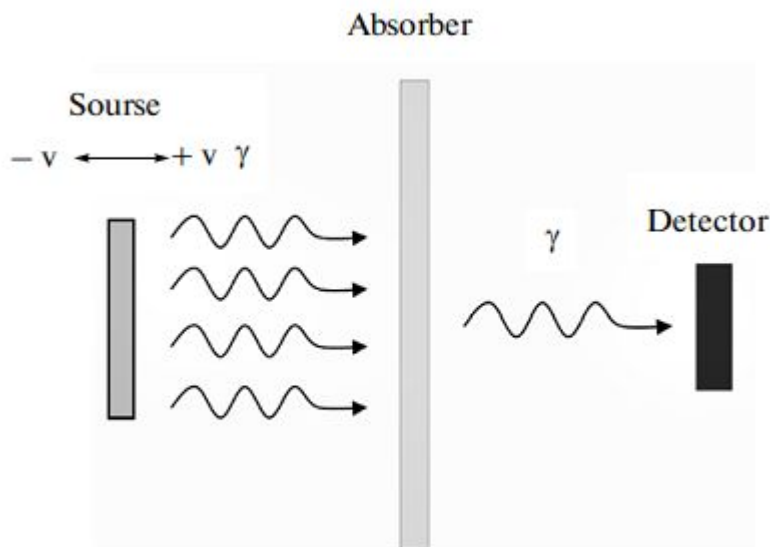
Эффект наиболее силен в кристаллах с более жесткой связью атомов (высокая температура Дебая), при не очень большой энергии квантов и большой массе ядер.

НАИБОЛЕЕ ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ С МЕССБАУЕРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ИЗОТОПЫ



Переходы, излучение которых используется в мессбауерографии, обозначены толстыми стрелками

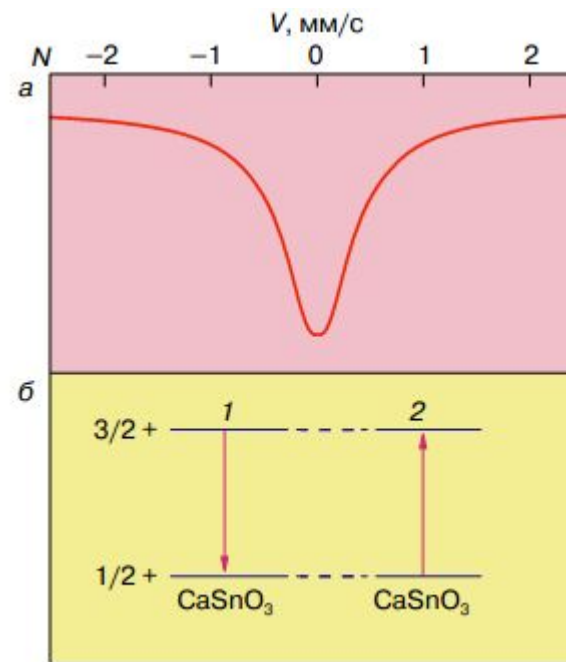
СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА ПО МЕССБАУЕРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ



Если излучатель и поглотитель имеют одинаковую химическую формулу и структуру, наблюдается одна линия поглощения

Изменение энергии гамма-квантов за счет эффекта Доплера:

$$\Delta E = \pm E_0 \frac{V}{c}$$

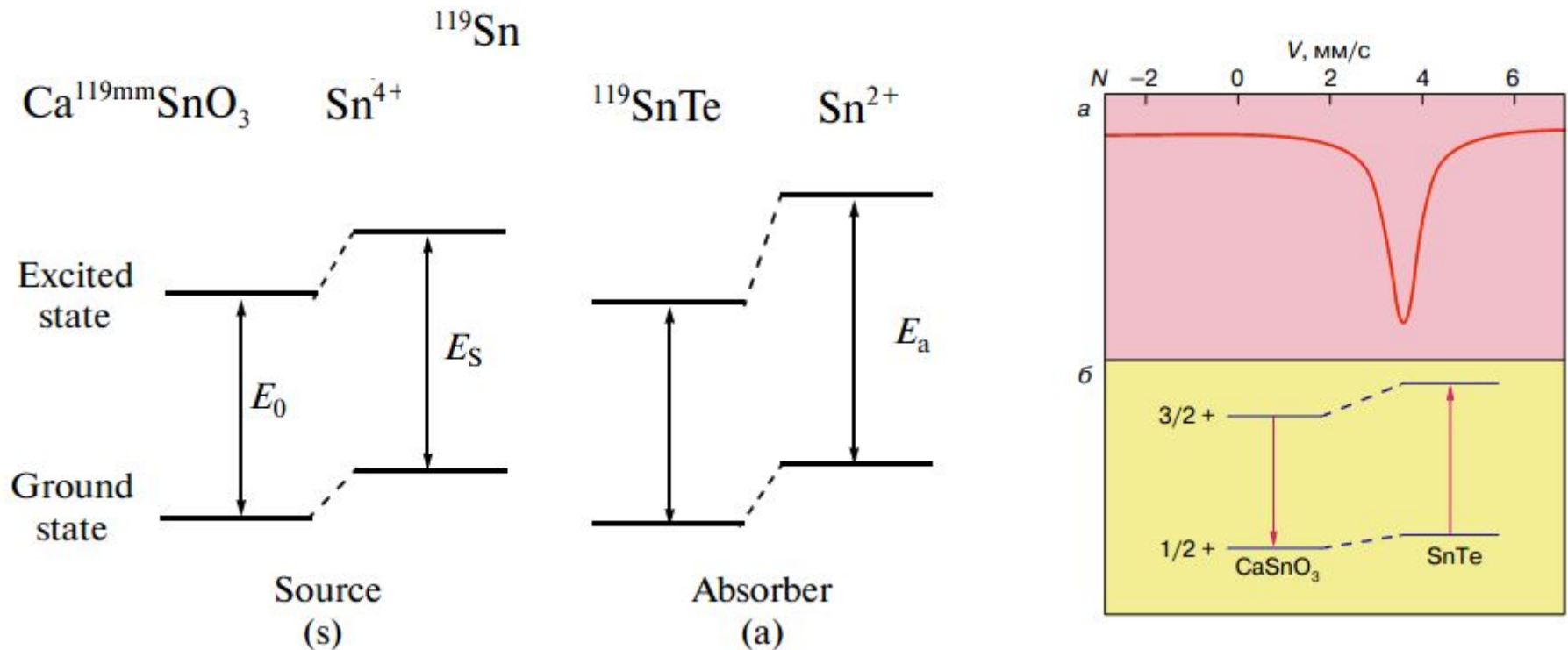


$$\Gamma_{\text{эксп}} = 2\Gamma \sim 10^{-7} \text{ эВ}$$

ЯГР спектр – это зависимость интенсивности прошедшего гамма-излучения от скорости источника

ИЗОМЕРНЫЙ СДВИГ ЛИНИИ МЕССБАУЕРОВСКОГО СПЕКТРА

В конденсированном веществе при формировании химической связи валентные электроны образуют специфическую для данного вещества электронную структуру. Электронно-ядерное взаимодействие зависит от типа связи и от конкретного вещества, в котором находятся излучающие ядра. Это взаимодействие по-разному в разных веществах меняет положения уровней основного и возбужденного состояний ядер.



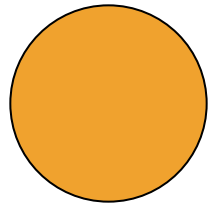
Изомерный сдвиг – это разность энергий резонансного перехода ядер в поглотителе и источнике или сдвиг положения центра спектральной линии, выраженный в единицах энергии или скорости.

КВАДРУПОЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

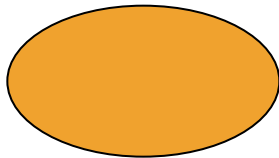
Квадрупольный
электрический момент ядра

^{57}Fe , ^{119}Sn :

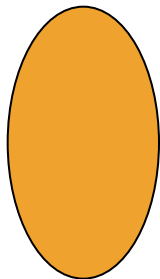
$S = 1/2$ (осн. сост.), $S = 3/2$ (возбужд. сост.)



$Q = 0$
 $S = 0, 1/2$

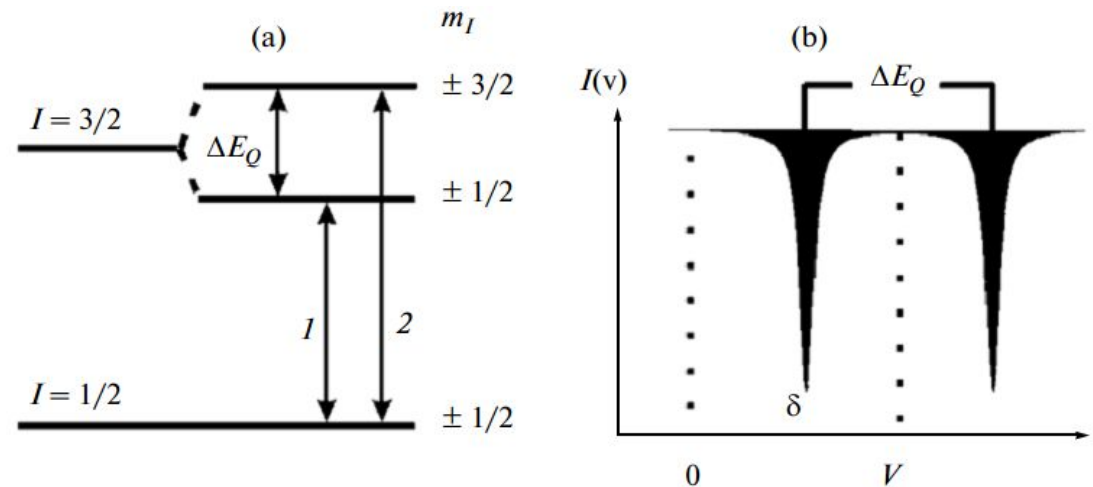


$Q < 0$
 $S > 1/2$



$Q > 0$

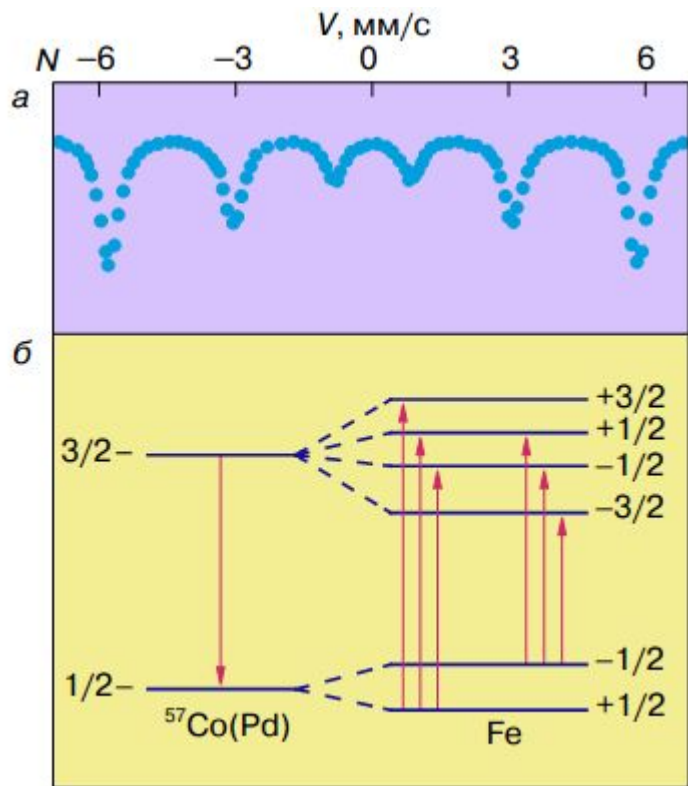
Взаимодействие квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля приводит к расщеплению возбужденного уровня на два подуровня, то есть появляется дуплет:



Происходит квадрупольное расщепление линий спектра, симметричное относительно нерасщепленной линии

МАГНИТНАЯ СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА МЕССБАУЕРОВСКИХ СПЕКТРОВ

Если ядро с магнитным моментом μ находится в магнитном поле \mathbf{B} (внешнем или обусловленном спонтанной намагниченностью в ферромагнетиках), его энергия равна $E = \mu \cdot \mathbf{B}$. Поскольку проекция магнитного момента на направление поля квантуется и принимает $(2I+1)$ значений, изменение энергии в магнитном поле тоже принимает $(2I+1)$ невырожденных значений.



^{57}Fe , ^{119}Sn – $I=1/2$, $2I+1=2$ для основного состояния, $I=3/2$, $2I+1=4$ для возбужденного состояния

Правила отбора для переходов: $\Delta m_1 = \pm 1$

Соотношение интенсивностей линий: 3:2:1:1:2:3

Расстояние между пиками секстета связано с напряженностью сверхтонкого магнитного поля на ядре:

$$H (\text{кЭ}) = 31,1d_{1-6} (\text{мм/с}), 57,3d_{2-5}, 85,5d_{3-4}$$

СПЕКТРОСКОПИЯ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПОЗИТРОНОВ

ПОЗИТРОН – ПЕРВАЯ ОТКРЫТАЯ АНТИЧАСТИЦА

Предсказание
(П. Дирак, 1928)

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad \text{Нерелятив. механика}$$

$$E = \pm \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} \quad \text{Релят. механика}$$

Возможна отрицательная энергия электрона
– гипотеза об античастице электрона

Характеристики позитрона:

Заряд – $+e$

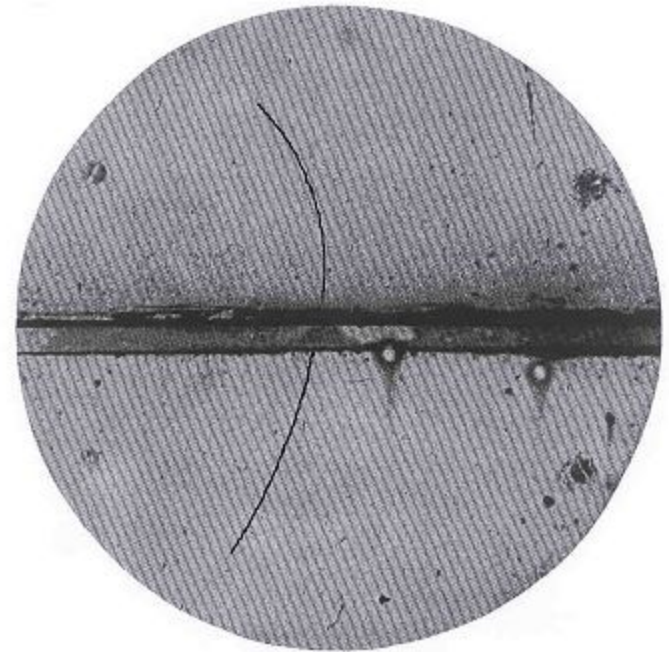
Масса – m_e

Спин – $s=1/2$

Обозначение – β^+

Экспериментальное обнаружение при
наблюдении космических лучей
(К.Д. Андерсен, 1932)

Название «позитрон» придумано им

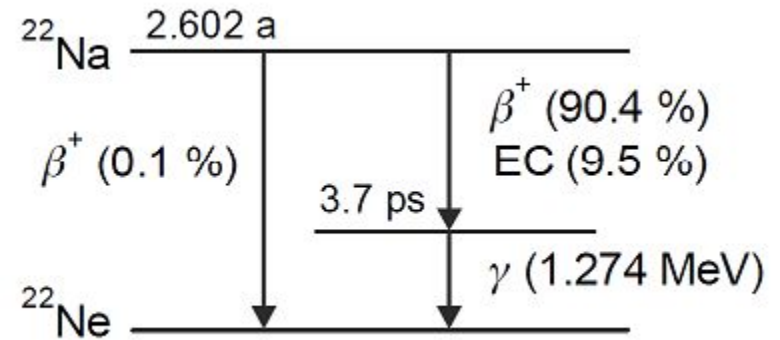


Трек позитрона в камере
Вильсона в магнитном поле

ИСТОЧНИКИ ПОЗИТРОНОВ

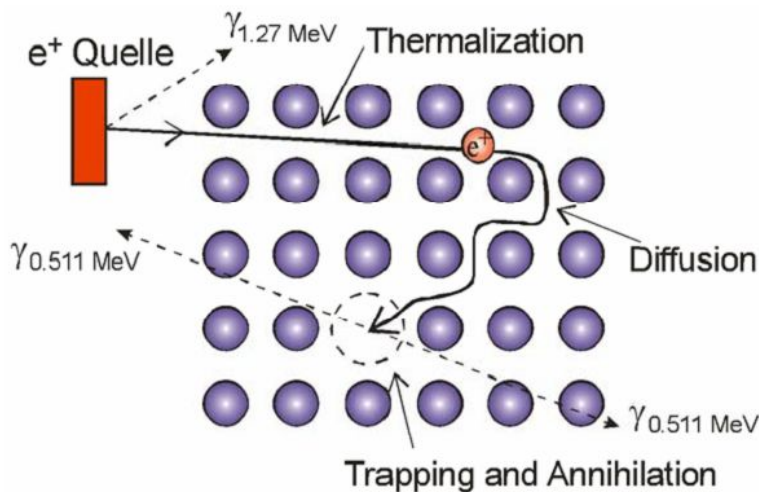
Изотопы ^{22}Na , ^{64}Cu , ^{58}Co and ^{68}Ge

β^+ -распад $^{22}\text{Na} \rightarrow ^{22}\text{Ne} + \beta^+ + \nu_e + \gamma_{(1.27\text{MeV})}$

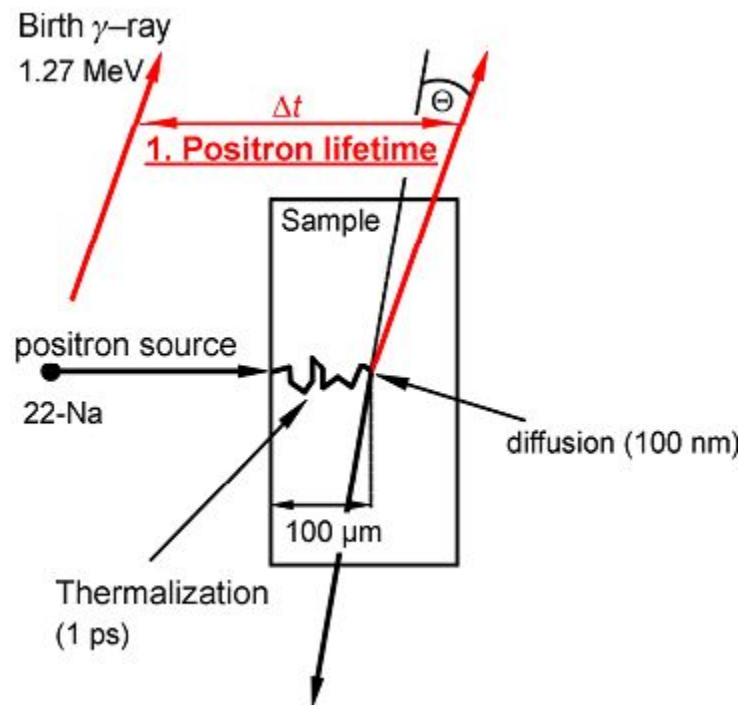


Гамма-квант вылетает одновременно с позитроном, его регистрация позволяет начать отсчет времени жизни позитрона

ПОЗИТРОН В КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЕ

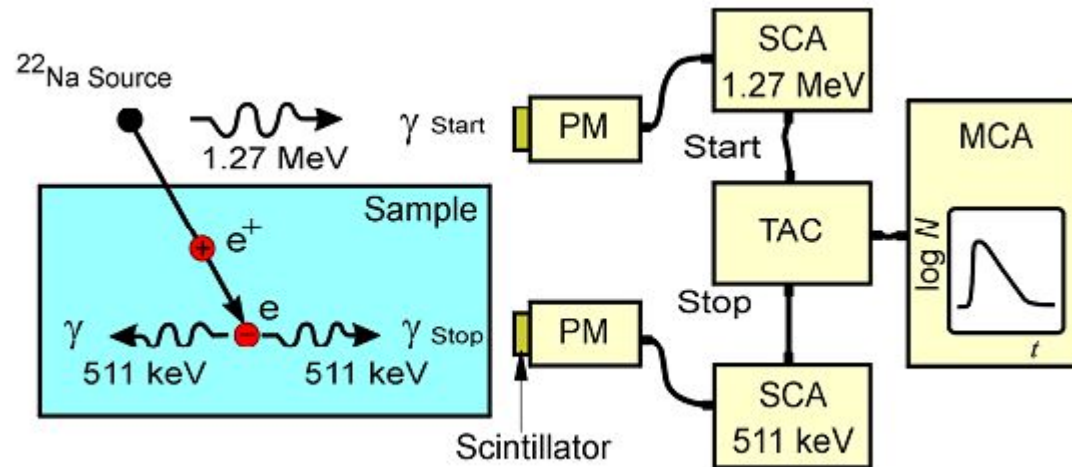


В области дефекта электронная структура другая, поэтому время аннигиляции в дефектах другое



Стадия 1 (несколько пикосекунд): термализация – снижение энергии до энергии тепловых колебаний ($\sim kT \sim 0.025 \text{ эВ}$ при $T \sim 300 \text{ К}$) за счет возбуждения и ионизации атомов, рассеяния на фононах. При этом позитрон проникает на глубину $\sim 10\text{-}100 \text{ мкм}$. Стадия 2 – диффузия, или блуждание по решетке. Во время блуждания позитрон может аннигилировать в бездефектной зоне или может быть захвачен дефектом, в связи с чем время жизни может принимать различные значения (до нескольких наносекунд).

СХЕМА ИЗМЕРЕНИЯ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПОЗИТРОНОВ



- Positron lifetime is measured as time difference between 1.27 MeV quantum (β^+ decay) and 0.511 MeV quanta (annihilation process)
- PM...photomultiplier; SCA...single channel analyzer (constant-fraction type); TAC...time to amplitude converter; MCA... multi channel analyzer

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПАС

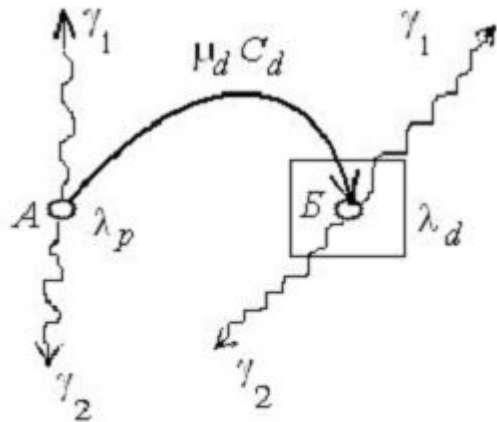


Рис. 10.31. Схема аннигиляции и диффузии позитрона в кристалле

λ_p, λ_d – вероятности аннигиляции в бездеф. области и в дефекте

$\lambda = 1/\tau$, τ – время жизни

n_p, n_d – относительные числа позитронов в бездеф. области и в дефектах

$\mu_d C_d$ – скорость захвата в дефектах, μ_d – коэфф. захвата, C_d – концентрация дефектов

$$\frac{dn_p(t)}{dt} = -\lambda_p n_p - \mu_d C_d n_p,$$

при $t = 0$ $n_p(0) = 1, n_d(0) = 0$

$$\frac{dn_d(t)}{dt} = \mu_d C_d n_p - \lambda_d n_d$$

$$n(t) = I_1 e^{-\lambda_1 t} + I_2 e^{-\lambda_2 t} \quad I_1 + I_2 = 1$$

Скорость изменения количества позитронов (измеряемое количество актов аннигиляции)

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{d}{dt} (I_1 e^{-\lambda_1 t} + I_2 e^{-\lambda_2 t}) = -\lambda_1 I_1 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 I_2 e^{-\lambda_2 t}$$

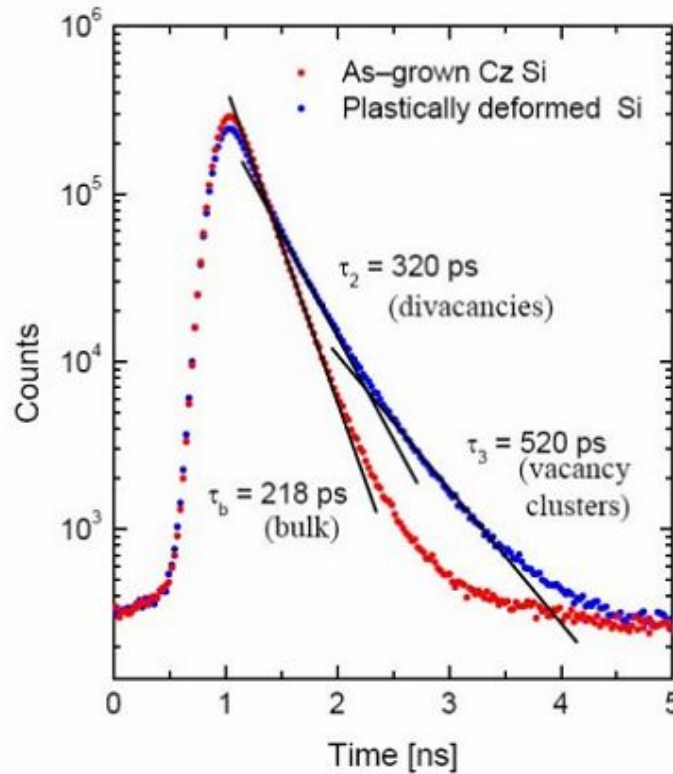
В общем случае k типов дефктов

$$N(t) = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

ПРИМЕР СПЕКТРА ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПОЗИТРОНОВ

- The slopes in the logarithmic plot are the different positrons lifetimes.

$$N(t) = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$



Экспериментальные спектры ПАС полученного ростом и деформированного кремния. Наличие дефектов приводит к добавлению компонент с большим временем жизни, поэтому кривая расположена выше

Компоненты в разным временем жизни определяются подгонкой

Гауссова форма кривых в левой части связана с функцией разрешения по времени I_i позволяют определить относительные концентрации соответствующих дефектов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДЕФЕКТАМИ

В металлах позитроны могут захватываться и локализоваться моно- и бивакансиями, скоплениями вакансий, порами, пузырьками, дислокациями, в том числе дислокационными петлями. Границы зерен захватывают их при размере зерен менее 1 мкм.

Захват объясняется тем, что из-за отсутствия положительных ионов в области вакансий эти дефекты имеют отрицательный заряд и притягивают и локализуют позитроны.

Но, поскольку в области дефектов этот отрицательный заряд имеет меньшую плотность, чем в бездефектной области, локализованный там позитрон живет дольше.