Письма в ЖЭТФ, том 92, вып. 3, с. 167 – 171 © 2010 г. 10 августа

Идентификация структурных вакансий в карбидах, оксидах и сульфидах методом доплеровского уширения линии гамма-квантов

А. А. Ремпель, А. А. Валеева[1], *Н. С. Кожевникова*

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 7 июня 2010 г.

Разработан метод идентификации подрешеток кристаллической структуры, в которых расположены атомные вакансии. Этот метод основан на определении химического окружения вакансий и реализуется в рамках метода аннигиляции позитронов путем измерения распределения импульсов остовных электронов. Для определения характеристического распределения импульсов электронов используется специальная двухдетекторная спектроскопия, позволяющая измерить доплеровское уширение линии аннигиляционных гамма-квантов с высоким соотношением (до 10^6) сигнал-шум. В качестве апробирования метода выполнена идентификация вакансий в облученном карбиде кремния (6H-SiC), спеченных нестехиометрических карбидах титана (TiC_y) и монооксидах титана TiO_y, а также химически осажденных сульфидах свинца и кадмия (PbS и CdS). Вакансии в углеродной и кремневой подрешетках были определены в карбиде кремния после облучения электронами низких и высоких энергий, соответственно. В TiC_y были идентифицированы вакансии в неметаллической подрешетке. В TiO_y, так же как и в PbS и CdS, вакансии были обнаружены в металлических подрешетках.

Введение. Метод доплеровского уширения линии гамма-квантов является современным методом для определения позиций структурных вакансий в кристаллической решетке сложных соединений. В упорядоченных бинарных соединениях при захвате позитронов вакансиями позитроны аннигилируют с остовными электронами атомов, окружающих вакансию. Из анализа энергии гамма-квантов можно получить информацию о распределении импульсов остовных электронов. Для каждого сорта атома это распределение является специфичным. Поэтому появляется возможность определить подрешетку, в которой произошел захват позитрона и его аннигиляция, а также определить химическое окружение места аннигиляции позитрона, то есть подрешетку, в которой вакансии располагаются [1].

В настоящей работе представлены результаты по идентификации вакансий в соединениях, обладающих свойствами полупроводников, полуметаллов и металлов, а именно, в стехиометрических SiC, PbS, CdS, также в нестехиометрических TiC_y и TiO_y. Вакансии в выше перечисленные бинарные соединения были введены различными способами, а именно, с помощью облучения электронами низких и высоких энергий, вакуумного спекания или химического осаждения.

Теория. Для расчета спектров доплеровского уширения все электроны можно разделить на валентные и остовные. Среди валентных электронов, то есть тех, которые принимают участие в химической связи, необходимо различать делокализованные и локализованные электроны. Делокализованными являются квазисвободные электроны металлической связи, а локализованными – электроны ковалентной и ионной связи, а также электроны остовных оболочек. Позитроны, благодаря своему положительному заряду, отталкиваются от ядер атомов, поскольку те, как и позитрон, имеют положительный заряд. В связи с этим квадрат волновой функции позитрона в области межъядерного пространства максимален. Однако вероятность того, что позитрон проникнет в область остовных электронов, отлична от нуля и может достигать нескольких процентов. Основная информация о волновой функции позитрона извлекается из экспериментальных спектров, в которых вклад каждой составляющей пропорционален интегралу перекрытия волновой функции электрона соответствующей орбитали и волновой функции позитрона. В доплеровском эксперименте измеряется распределение z-й компоненты вектора импульса, поэтому для расчета доплеровского спектра необходимо сначала рассчитать трехмерное импульсное распределение электрона, а затем проинтегрировать это распределение по направлениям x и y.

Имеются три теоретические модели, которые позволяют рассчитать профиль спектра доплеровского уширения линии аннигиляционных гамма-квантов: модель локализованного состояния электрона для описания остовных состояний, феноменологическая модель для описания локализованных состоя-

[1]e-mail: valeeva@ihim.uran.ru

ний электронов, модель свободных (делокализованных) электронов для описания валентных электронов.

Если бы вероятность нахождения позитрона во всей области пространства была одинакова (как на ядре, так и вдали от ядра), то проекция импульсного распределения на ось z совпадала бы со спектром доплеровского уширения. Согласно первой модели, доплеровский спектр $I_{1s}(p_z)$ имеет вид

$$I_{1s}(p_z) = 32 \int_0^\infty \frac{dx}{[1+z^2+x]^4} =$$

$$= 32 \cdot \frac{\Gamma(1)\cdot\Gamma(3)}{\Gamma(4)\cdot(1+z^2)^3} = \frac{32}{3(1+z^2)^3}, \qquad (1)$$

где Γ – гамма-функция Римана. В общем случае локализованное состояние электрона приводит к широкому распределению импульса, которое отлично от нуля как для малых, так и больших значений. Малые значения импульса соответствуют электронам вдали от ядра, а большие – ближе к ядру. Электрон не совершает круговых движений вокруг ядра из-за сферической симметрии волновой функции электрона, а двигается к центру ядра со все возрастающей скоростью. Пройдя через центр ядра, электрон затормаживается. Движение электрона напоминает движение маятника, нижняя точка которого расположена на ядре.

Эмпирически установлено [2], что высокоэнергетическая часть спектров аннигиляционного излучения в нестехиометрических соединениях хорошо описывается гауссианой. К распределению импульсов в спектрах доплеровского уширения в форме гауссианы можно перейти, если предположить, что распределение кинетической энергии электрона описывается распределением Больцмана

$$N(E) = \frac{1}{E_0}\exp\left(-\frac{E}{E_0}\right), \qquad (2)$$

где $N(E)$ – число электронов с кинетической энергией E. Во второй модели предполагается, что именно волновая функция позитрона приводит к больцмановскому виду распределения энергии локализованных электронов. Проведенный анализ и расчет спектров показали, что аннигиляция позитронов с локализованными электронами, имеющими больцмановское распределение кинетической энергии (2), приводит к спектру, хорошо описываемому гауссианой:

$$I_g(p_z) = h_g \exp\left(-\frac{p_z^2}{2\sigma^2}\right), \qquad (3)$$

где h_g – высота гауссианы, p_z – импульс, значения функции Гаусса при аргументе 2σ и значение распределения z-й компоненты импульса при аргументе, равном единице, одинаковы. Импульс $p_z = 1$ а.е. $=$ $= \alpha m_0 c$ соответствует средней кинетической энергии электрона в атоме водорода или энергии связи. В системе СИ одна атомная единица импульса равна: 1 а.е. $= \alpha m_0 c = 7.3\cdot10^{-3} m_0 c$, где α – постоянная тонкой структуры, c – скорость света в вакууме. Определив 2σ путем аппроксимации спектра гауссианой, можно перейти к энергии связи по формуле $E_B = (2\sigma)^2/2m_0$. Таким образом, величину 2σ можно использовать для измерения средней кинетической энергии электронов различных оболочек.

Волновая функция для газа свободных электронов, как и волновая функция позитронов, является блоховской волной с непрерывным спектром импульсов в пределах сферы Ферми. Согласно выводам третьей модели, спектр доплеровского уширения для газа свободных электронов является усеченной инвертированной параболой

$$I_p(p_z) = h_p \left[1 - \left(\frac{p_z}{p_F}\right)^p\right] f(|p_z| - p_F), \qquad (4)$$

где h_p – высота параболы, а p_F – импульс, при котором парабола отсекается.

Таким образом, делокализованные состояния электронов приводят к доплеровскому спектру с ограниченной шириной, в то время как локализованные состояния электронов – к доплеровскому спектру со слабо убывающей интенсивностью при высоких импульсах. В соответствии с этим, доплеровские спектры являются суперпозицией одной усеченной инвертированной параболы и нескольких гауссиан:

$$I(p_z) = I_p(p_z) + \sum_i I_{g_i}(p_z), \qquad (5)$$

где i – число гауссиан, которое определяется числом различных электронных оболочек, участвующих в аннигиляции с позитронами, p_z – z-компонента вектора импульса, распределение которой измеряется в доплеровском эксперименте.

Вследствие конечного разрешения детекторов экспериментальный спектр $N(p_z)$ оказывается уширенным и может быть представлен сверткой истинного спектра с функцией разрешения спектрометра $R(p_z)$:

$$N(p_z) = \int_{-\infty}^{\infty} R(p' - p_z)\cdot I(p_z)dp'. \qquad (6)$$

В результате интегрирования выражения (6) с использованием функций (3) и (4) получим следующую зависимость, позволяющую описать экспериментальные спектры:

$$N(p_z) = \frac{h_p(p_F^2 - \sigma_R^2)}{2p_F^2} \cdot \left[1 - \frac{(p_z - p_0)^2}{2(p_F^2 - \sigma_R^2)}\right] \times$$
$$\times \left\{ erf\left[\frac{p_F - (p_z - p_0)}{\sigma_R \cdot \sqrt{2}}\right] + \left[\frac{p_F + (p_z - p_0)}{\sigma_R \cdot \sqrt{2}}\right]\right\} +$$
$$+ \frac{h_p \cdot \sigma_R}{p_F^2 \cdot \sqrt{2\pi}} \left\{ [p_F + (p_z - p_0)] \exp\left[-\frac{(p_F - p_z + p_0)^2}{2\sigma_R^2}\right] + \right.$$
$$\left. + [p_F - (p_z - p_0)] \exp\left[-\frac{(p_F + p_z + p_0)^2}{2\sigma_R^2}\right]\right\} +$$
$$+ \sum_i \frac{h_{g_i} \cdot \sigma_{g_i}}{\sqrt{(\sigma_R^2 + \sigma_{g_i}^2)}} \exp\left[-\frac{(p_z - p_0)^2}{2(\sigma_R^2 + \sigma_{g_i}^2)}\right] + BG, \qquad (7)$$

где p_0 – импульс, соответствующий максимуму доплеровского спектра;

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t)^2 dt$$

– интеграл ошибок; σ_R – второй момент функции разрешения прибора; BG – фон случайных совпадений. Для определения химического окружения места аннигиляции позитрона берут “кривые отношения” спектров доплеровского уширения, то есть анализируют отношение спектра химического соединения к спектрам чистых компонентов.

Эксперимент. Время жизни позитронов было измерено с помощью $\gamma\gamma$-спектрометра со схемой быстро-медленных совпадений с полной шириной функции разрешения на половине высоты, равной 205 пс. Накопление спектров времени жизни позитронов проводилось до интегральной интенсивности $1 - 2 \cdot 10^6$ совпадений. Доплеровское уширение аннигиляционных гамма-квантов было измерено с помощью спектрометра, который учитывал одновременное обнаружение двух гамма-квантов для избежания фона с использованием двух гамма-детекторов Ge(Li) и Ge. Полная ширина функции разрешения равнялась 1.2 кэВ. Двухмерные энергетические спектры $(N(E_1, E_2))$ двух аннигиляционных гамма-квантов были сняты до общей интегральной интенсивности $5 \cdot 10^7$ совпадений в течение четырех дней. Одномерные доплеровские спектры с оптимальным количеством совпадений были получены путем вырезания двухмерных спектров вдоль диагонали $E_1 + E_2 =$ 1022 кэВ с толщиной 1 кэВ. Поскольку одномерные спектры были симметричны, левая и правая части спектров были наложены друг на друга. Одномерные спектры доплеровского уширения с низким фоном $(< 10^{-5})$ простираются до энергий $|\Delta E| = 12.8$ кэВ, соответствующего импульсу электрона $50 \cdot 10^{-3} m_0 c$, где m_0 – масса электрона, c – скорость света.

В настоящей работе вакансии в монокристалле n-типа 6H-SiC были получены с помощью облучения электронами с низкой и высокой энергиями [1]. Крупнозернистый монооксид титана TiO_y с высокой концентрацией вакансий в титановой и кислородной подрешетках был синтезирован из смеси порошков диоксида титана TiO_2 и металлического титана Ti [3, 4]. Крупнозернистый карбид титана TiC_y с высокой концентрацией вакансий в подрешетке углерода был спечен из смеси порошков Ti и черной сажи [5]. Сульфиды свинца PbS и кадмия CdS с дефектной структурой были получены с помощью химического осаждения из водных щелочных растворов с использованием диамида тиоугольной кислоты N_2H_4CS в качестве сульфидизирующего агента при температуре, немного превышающей температуру окружающей среды. С помощью методов электронной дифракции, сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии с высоким атомным разрешением, было определено, что средний размер кристаллитов PbS и CdS составляет 180 и 8 нм, соответственно. Порошки PbS и CdS были запрессованы в таблетки, имеющие формы дисков, с помощью одноосного прессования при давлении 1 МПа.

Результаты и дискуссия. В данной работе было измерено время жизни позитронов для следующих соединений, содержащих структурные вакансии в разных подрешетках: карбиды кремния SiC и титана TiC_y, монооксид титана TiO_y и сульфиды свинца PbS и кадмия CdS. Отнесение времени жизни позитронов к металлическим вакансиям, неметаллическим вакансиям и вакансионным кластерам в этой работе сделаны на основе анализа доплеровских спектров, аналогично работам [1, 3]. Анализ основывается на сравнении форм доплеровских спектров бинарных соединений и их чистых элементов в области энергий остовных электронов. Форма или некоторый наклон доплеровских спектров в отношении к чистым элементам, образующих бинарное соединение, позволяет определить химический состав окружения места аннигиляции позитрона.

Согласно экспериментальным данным настоящей работы и данным [1], время жизни позитронов для бездефектного состояния в карбиде кремния SiC составляет 146 пс, для вакансии в кремнии – 176 пс, для кислородной вакансии – 153 пс, а для вакансионных кластеров – 210 пс. Время жизни позитронов в карбиде кремния SiC по данным работы [6] составляет 141, 192, 153 и 196 – 214 пс, соответственно. Измеренное в данной работе и в работе [4] время жизни позитронов в титановой вакансии в TiO_y зависит от нестехиометрии и меняется от 195 до 207 пс. По данным [5] и настоящей работы, время жизни позитронов в углеродной вакансии в карбиде титана изменяется от 153 до 164 пс в зависимости от содержания углерода. Теоретические расчеты показывают свободное время жизни позитронов в TiC_y, равное 98 – 107 пс, в титановой вакансии – 160 пс, в углеродной вакансии – 124 – 131 пс [7]. Время жизни позитронов сульфида свинца PbS, экспериментально измеренное в данной работе, составляет 204 пс для подрешетки свинца и 340 пс в вакансионных кластерах. Экспериментальное время жизни позитронов в подрешетке кадмия для сульфида кадмия CdS составляет 258 и 395 пс в вакансионных кластерах. Согласно теоретическим работам, свободное время жизни позитронов в CdS составляет 254 пс, в вакансии кадмия – 265 пс, в вакансии серы – 249 пс и в вакансионных кластерах – 317 пс [8].

В карбиде кремния отношения спектров к чистым соединениям имеют отрицательный или положительный наклоны, тем самым показывая, каким конкретно соединением окружена вакансия, захватившая позитрон – кремнием или углеродом, соответственно [1]. Доплеровский спектр карбида кремния, облученного при 0.3 МэВ, имеет отрицательный наклон $-2.67(m_0c)^{-1}$. Анализ спектров исходного, облученного образцов и чистых соединений показал, что при облучении 0.3 МэВ появляются углеродные вакансии, поэтому измеренное время жизни позитронов 153 пс можно приписать именно к времени жизни позитронов в углеродной вакансии. После облучения образца при 0.5 МэВ в нем появляются кремниевые вакансии, доплеровский спектр имеет положительный наклон $2.41(m_0c)^{-1}$, время жизни позитронов в кремневой вакансии равно 176 пс. Время жизни позитронов, равное 210 пс и положительный наклон доплеровского спектра $4.77(m_0c)^{-1}$, измеренного в карбиде кремния после облучения электронами энергией выше, чем 1 МэВ, должен быть приписан к кластерам кремниевых вакансий.

Исследования нестехиометрических монооксидов TiO_y и карбидов титана TiC_y показали, что время жизни позитронов, соответствующее основной компоненте, зависит от состава и степени порядка в образце. В зависимости от содержания неметалла y в этих соединениях время жизни позитронов уменьшается от 207 до 195 пс в монооксиде титана и увеличивается от 153 до 164 пс в карбиде титана [4, 5]. Анализ спектров доплеровского уширения [3] показал, что в этих соединениях позитроны захватываются разными типами вакансий. В случае монооксида титана TiO_y позитроны захватываются титановыми вакансиями, а в карбиде титана TiC_y – углеродными.

Спектр доплеровского уширения PbS (см. горизонтальную линию на рис.1) в области остовных электронов лежит между спектрами для чистых элементов Pb и S, этот факт указывает на то, что место аннигиляции позитрона окружено атомами обоих типов Pb и S. Отрицательный наклон $-14(m_0c)^{-1}$ для серы S, который в 2 раза меньше, чем положительный наклон $26(m_0c)^{-1}$ для свинца Pb, указывает, что в окружении места аннигиляции позитрона существует больше атомов серы, чем атомов свинца. Принимая во внимание значения двух компонент времени жизни (204 пс, 20% и 340 пс, 80%), измеренные в PbS, и теоретические данные по сульфидам [8], короткая компонента могла бы быть присвоена металлической вакансии V_{Pb}. Из-за мелкозернистого размера (180 нм) длинная компонента должна быть приписана к кластерам вакансий в интерфейсах (в межзеренном пространстве) PbS.

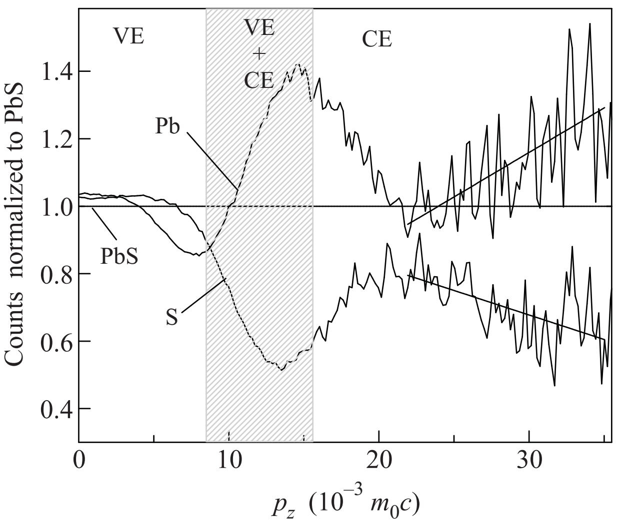

Рис.1. Отношения спектров доплеровского уширения бездефектного свинца Pb и серы S к спектру доплеровского уширения сульфида свинца PbS. Линейные аппроксимации в области $22-35 \cdot 10^{-3} m_0c$ для распределения импульсов остовных электронов показаны жирными линиями. CE – область остовных электронов; VE – область валентных электронов; CE+VE – область, где учитывается вклад валентных и остовных электронов

Нулевой наклон для CdS и близкий к нулевому наклон для серы S (рис.2) в сравнении с сильным положительным наклоном $27(m_0c)^{-1}$ для кадмия Cd, указывает, что в CdS большинство позитронов аннигилирует с остовными электронами атома серы. Вместе с теоретическими [8] и экспериментальными [9] дан-

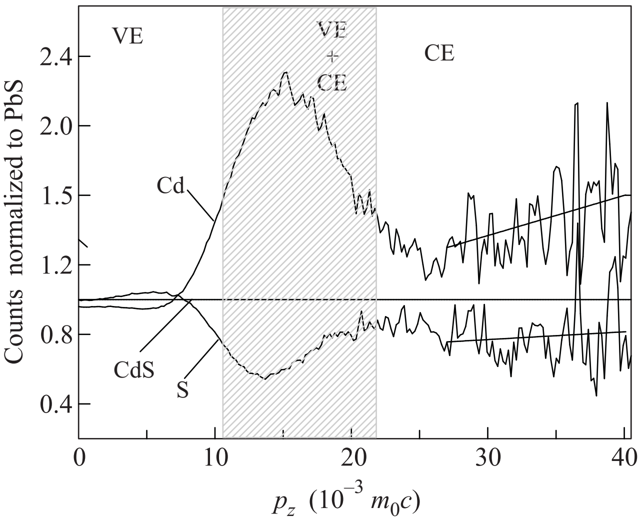

Рис.2. Отношения спектров доплеровского уширения для бездефектного кадмия Cd и серы S к спектру доплеровского уширения сульфида кадмия CdS. Линейные аппроксимации в области $25-40\cdot10^{-3}m_0c$ для распределения импульсов остовных электронов показаны жирными линиями. CE – область остовных электронов; VE – область валентных электронов; CE+VE – область, где учитывается вклад валентных и остовных электронов

ными это означает, что компонента времени жизни позитронов 258 пс, наблюдаемая в CdS с интенсивностью 47%, могла бы быть приписана к вакансиям в подрешетке кадмия V_{Cd}. Из-за нанометровых размеров кристаллитов (8 нм) в CdS, вторая, более длинная компонента в 395 пс должна быть приписана вакансионным кластерам в интерфейсах CdS.

Выводы. Метод доплеровского уширения линии гамма-квантов, использованный в данной работе, является надежным методом для идентификации дефектов неясной природы в соединениях, полученных разными методами в виде выращенных, спеченных или осажденных парамагнетиков, магнетиков, диэлектриков, полупроводников, металлов или полуметаллов. Метод может быть также использован для изучения процессов порядка-беспорядка в нестехиометрических и аморфных материалах для специфичного исследования дефектов и атомных процессов в твердых телах.

Авторы благодарят профессора Г.-Э. Шефера и доктора В. Шпренгеля за интерес к исследованиям и полезные советы. Исследование поддержано проектами Российского фонда фундаментальных исследований # 08-03-00111а, # 10-03-00035а, # 10-03-00023а, проектами УрО РАН № 09-С-3-1014 (совместный с СО РАН) и № 09-М-23-2001 (совместный с ИФМ УрО РАН).

1. A. A. Rempel, W. Sprengel, K. Blaurock et al., Phys. Rev. Letters **89**, 185501 (2002).
2. А. А. Ремпель, Успехи физических наук **166**, 33 (1996).
3. A. A. Valeeva, A. A. Rempel, W. Sprengel et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 2304 (2003).
4. A. A. Valeeva, A. A. Rempel, W. Sprengel et al., Phys. Rev. B **75**, 094107-1 (2007).
5. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer, Berlin, 2001.
6. G. Brauer, W. Anwand, E.-M. Nicht et al., Phys. Rev. B **54**, 2512 (1996).
7. M. J. Puska, M. Šob, G. Brauer et al., Phys. Rev. B **49**, 10947 (1994).
8. F. Plazola, A. P. Seitsonen, and M. J. Puska, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 8809 (1994).
9. H. Kauppinen, L. Baroux, K. Saarinen et al., J. Phys.: Cond. Matter **9**, 5495 (1997).