

Г. М. БАРТЕНЕВ, А. З. ВАРИСОВ,
член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ,
М. Н. ПЛЕТНЕВ, Е. П. ПРОКОПЬЕВ, А. Д. ЦЫГАНОВ

АТОМ ПОЗИТРОНИЯ В ОКИСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Аннигиляция позитронов в порошкообразных окисных полупроводниках с развитой поверхностью изучалась в работах (1-10). Во временных спектрах аннигиляции позитронов почти во всех исследованных окислах наблюдались две долгоживущие компоненты: $\tau_3 \sim 10^{-8}$ сек. с интенсивностью I_3 и $\tau_2 \sim 10^{-9}$ сек. с интенсивностью I_2 (а в некоторых окислах в условиях вакуума наблюдалось даже время жизни $\tau_1 \approx 1,4 \cdot 10^{-7}$ сек., соответствующее времени жизни свободного ортопозитрония $\tau_1^0 = 1/\lambda_1^0$). Было установлено, что компоненты со временами жизни τ_2 и τ_3 имеют, в основном, двухквантовую природу. Интенсивности I_2 и I_3 и времена жизни τ_2 и τ_3 зависят, в общем случае, от состояния и величины удельной поверхности окислов, от температуры и от условий проведения эксперимента (вакуум или среда какого-либо газа, термическая дегазация поверхности, наличие на поверхности групп OH' и т. д.). Эти интересные экспериментальные факты можно объяснить с точки зрения электронной теории поверхности полупроводниковых окислов (11-13).

В окисных полупроводниках с развитой поверхностью возможны атомы позитрония в кристалле (позитроний в поле идеальной кристаллической решетки, позитроний в дефектах внутри кристалла) и атом позитрония в порах исследуемого образца. Здесь мы рассмотрим позитроний, аннигилирующий в порах окисных дегазированных полупроводников в вакууме, чтобы исключить эффект взаимодействия ортопозитрония с молекулами кислорода воздуха.

Условие образования позитрония. Как предполагают Кусмисс и Стюарт (14), позитроний образуется, в основном, на поверхности или вблизи поверхности полупроводниковых окислов. Если принять эту точку зрения, то энергетика образования позитрония в порах объясняется следующим образом.

Распространяя рассуждения Нимтэна и Феррала (14) на схему, изображающую электронную структуру поверхности окисного полупроводника (рис. 1), находим, что условием

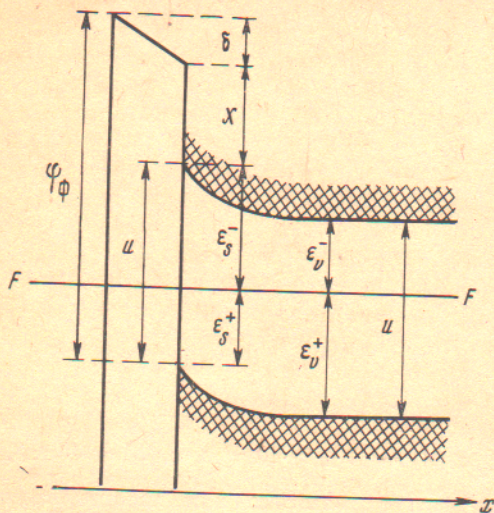


Рис. 1. Электронная зонная структура поверхности полупроводника

образования позитрония в поре является неравенство $E^+ > \phi - E$, где E^+ — кинетическая энергия позитрона, ϕ — фотоэлектронная работа выхода, E — энергия связи позитрония в поре (эта энергия равняется $6,8 \text{ эВ}$ — энергия связи атома Ps в вакууме плюс энергия связи этого атома с поверхностью поры). С другой стороны, если кинетическая энергия образовавшегося атома позитрония будет очень велика, то он будет распадаться на электрон и позитрон при столкновении с поверхностью полупроводника с

попаданием электрона в зону проводимости, т. е. такой атом будет динамически нестабильным. Условие динамической стабильности, как видно из рисунка, запишется в виде

$$E^+ - \varphi_{\Phi} < (-E_0^+) + [-(\varphi_{\Phi} - U)],$$

где $(-E_0^+)$ — энергия позитрона в кристалле, а U — ширина запрещенной зоны. Энергия позитронов, образующих эффективно позитроний в порах, заключена, таким образом, в пределах $\varphi_{\Phi} - E < E^+ < -E_0^+ + U$. Отсюда непосредственно следует, что условием образования позитрония в порах полупроводника будет неравенство вида

$$(\varphi_{\Phi} - U) + E_0^+ < E. \quad (1)$$

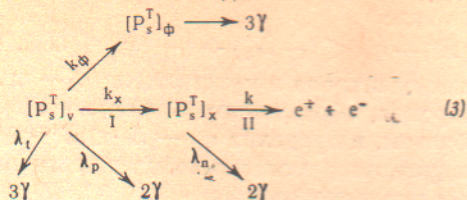
Здесь $\varphi_{\Phi} = U + \chi + \delta$, где χ — сродство к электрону идеального кристалла, δ — дипольная составляющая работы выхода электрона из кристалла, скачок потенциала, обусловленного поляризацией молекул, покрывающих поверхность полупроводника. Тогда условие образования позитрония запишется в виде

$$E_0^+ + \chi + \delta < E. \quad (2)$$

Из неравенства (2) следует, что вероятность образования позитрония зависит от химических свойств поверхности. Например, чем больше δ , т. е. чем больше молекул на поверхности, тем меньше вероятность образования позитрония (тем меньше интенсивность долгоживущей компоненты $(I_2 + I_3)$). Это, по-видимому, и наблюдали авторы работ (9, 10) при изучении зависимости I_2 и I_3 от поверхностной концентрации групп OH^+ , иода и SSi_4 в силикагелях, алюмогелях и алюмосиликатных катализаторах.

Механизм гибели позитрония в порах. Позитроний в порах можно считать полностью термализованным, так как время замедления, оцененное в приближении упругих соударений со стенками поры, $\sim 10^{-12}$ сек., что существенно меньше самого короткого времени жизни $\tau_1 \sim 10^{-10}$ сек. При столкновении позитрония с поверхностью полупроводника возможна адсорбция позитрония на поверхности, либо pick-off-аннигиляция. Как показано в работе (6), компонента со временем жизни $\tau_2 \sim 10^{-9}$ сек. обусловлена именно pick-off-аннигиляцией ортопозитрония на поверхности полупроводника. В той же работе высказано предположение о том, что компонента со временем жизни τ_3 принадлежит неизвестному связанному состоянию позитрония. Будем считать этим состоянием адсорбированный позитроний (по аналогии с атомами водорода (11)). Кроме того, необходимо учитывать распад позитрония в порах по механизму трехфотонной аннигиляции. При хемосорбции позитрония на поверхности (по аналогии с атомом водорода) образуется химическое соединение позитроний — кристалл. Электрон атома орто- Ps вступает в обменное взаимодействие с одним из электронов кристалла с противоположным спином по отношению к спину позитрона. (Центрами хемосорбции позитрония на поверхности могут являться поверхностные атомы кислорода с ненасыщенной валентностью и различного рода поверхностные дефекты.) Простейший учет влияния поверхности на свойства хемосорбированного атома Ps может быть сделан в рамках модели Левина (15, 16). Согласно этой модели для примесного атома на поверхности s -состояния запрещены, а разрешенные p -, d -, f -орбиты будут направлены в глубь кристалла. За счет этого появляется более быстрый, чем λ_i^0 , двухквантовый канал распада ортопозитрония на поверхности со скоростью λ_n . Значение константы λ_n будет зависеть от того, насколько велика энергия связи позитрония с поверхностью. В предельном случае позитроний в адсорбированном состоянии, как и атом водорода (11), может диссоциировать на электрон и позитрон. Кроме химической адсорбции ортопозитрония возможна и физическая адсорбция за счет сил электростатического происхождения (дисперсионные, поляризационные и др.). Можно считать, что в таком состоянии ортопозитроний может испытывать лишь спонтанную трехквантовую аннигиляцию с константой скорости λ .

С учетом сказанного схема распада и превращений ортопозитрония в порах может быть представлена в виде



Здесь $[P_s^T]_v$ — ортопозитроний в объеме пор, $[P_s^T]_x$ и $[P_s^T]_{\phi}$ — химически и физически адсорбированный ортопозитроний на стенках пор соответственно, λ_p — скорость pick-off-аннигиляции, λ_{II} — скорость двухквантовой аннигиляции хемосорбированного ортопозитрония, k_x и k — константы хемосорбционных стадий I и II, а k_{ϕ} — константа физической адсорбции ортопозитрония. Согласно общей теории хемосорбции на полупроводниках (¹², ¹³), константы k_x и k можно записать так:

$$k_x = k_x^0 \exp(-q/RT); \quad (4)$$

$$k = k^0 \exp[-(E_x + (\varepsilon_s^{\mp} - \varepsilon_v^{\mp}))/RT]; \quad (5)$$

q — энергия активации хемосорбции, ε_s^{\mp} и ε_v^{\mp} — положение уровня Ферми (FF) соответственно на поверхности и в объеме полупроводника (рис. 1), E_x — энергия активации стадии II без учета влияния краевого изгиба зон $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s^{\mp} - \varepsilon_v^{\mp}$, обусловленного зарядением поверхности хемосорбированными атомами (молекулами) донорного или акцепторного типа.

Кинетика гибели ортопозитрония в порах. Согласно схеме (3), кинетика гибели и превращений атомов ортопозитрония в порах дается системой уравнений

$$\begin{aligned}
 d[P_s^T]_v / dt &= -(\lambda_i + \lambda_p + k_{\phi} + k_x)[P_s^T]_v, \\
 d[P_s^T]_x / dt &= k_x[P_s^T]_v - (\lambda_{\text{II}} + k)[P_s^T]_x, \\
 d[P_s^T]_{\phi} / dt &= k_{\phi}[P_s^T]_v - \lambda_i[P_s^T]_{\phi}.
 \end{aligned} \quad (6)$$

Решение уравнений (6) с начальными условиями (при $t = 0$ $[P_s^T]_v = 1$, $[P_s^T]_x = [P_s^T]_{\phi} = 0$) имеет вид

$$[P_s^T]_v = e^{-(\lambda_i + \lambda_p + k_{\phi} + k_x)t}; \quad (7)$$

$$[P_s^T]_x = \frac{k_x}{(\lambda_i + \lambda_p + k_{\phi} + k_x) - (\lambda_{\text{II}} + k)} [e^{-(\lambda_{\text{II}} + k)t} - e^{-(\lambda_i + \lambda_p + k_{\phi} + k_x)t}]; \quad (8)$$

$$[P_s^T]_{\phi} = \frac{k_{\phi}}{\lambda_p + k_{\phi} + k_x} [e^{-\lambda_i t} - e^{-(\lambda_i + \lambda_p + k_{\phi} + k_x)t}]. \quad (9)$$

По определению, измеряемые на опыте средние времена жизни позитронов получаются как

$$1/\tau_2 = \lambda_2 = \lambda_i + \lambda_p + k_{\phi} + k_x; \quad (10)$$

$$1/\tau_3 = \lambda_3 = \lambda_{\text{II}} + k; \quad (11)$$

$$1/\tau_1 = \lambda_1 = \lambda_i^0 = 0,714 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}. \quad (12)$$

Интенсивности компонент с временами жизни τ_2 , τ_3 и τ_1 будут

$$I_2 = (\lambda_i + \lambda_p) \int_0^{\infty} [P_s^T]_v dt = (\lambda_i + \lambda_p)/\lambda_2; \quad (13)$$

$$I_3 = \lambda_3 \int_0^{\infty} [P_s^T]_x dt = k_x/\lambda_2; \quad (14)$$

$$I_1 = \lambda_1 \int_0^{\infty} [P_s^T]_{\phi} dt = k_{\phi}/\lambda_2. \quad (15)$$

Соотношения (10), (11) и (13) — (15) позволяют определить основные константы взаимодействия атома ортопозитрония с поверхностью полупроводника. Соответствующие оценки для окислов MgO , ZnO , SiO_2 и Al_2O_3 приведены в табл. 1. При этом использовались значения τ_2 , τ_3 , I_2 , I_3 и I_1 ,

измеренные Сен и Патро (6) для термически дегазированных порошков указанных окислов в вакууме. Для того чтобы определить константу k , характеризующую скорость диссоциации хемосорбированного ортопозитрония, необходимо рассчитать величину $\lambda_{\text{п}}$. Эта задача относится к числу типичных задач взаимодействия примесных атомов с поверхностью полупроводника. Константы $k_{\text{ф}}$, k_{x} и k зависят от температуры. Так, константа $k_{\text{ф}}$ с повышением температуры должна существенно уменьшаться, тогда как значения констант k_{x} и k , согласно (4) и (5), будут резко возрастать.

Т а б л и ц а 1

Константы распада ортопозитрония в некоторых пористых окисных системах

Вещество	$\lambda_{\text{п}}, 10^8 \cdot \text{сек}^{-1}$	$\lambda_{\text{п}} + k, 10^7 \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_{\text{ф}}, 10^7 \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_{\text{x}} \cdot 10^8 \cdot \text{сек}^{-1}$
MgO	0,69	1,18	1,04	0,68
ZnO	1,24	1,74	2,56	1,69
SiO ₂	0,37	0,96	1,21	1,15
Al ₂ O ₃	0,25	1,59	1,16	1,23

П р и м е ч а н и е. При расчете по формулам (13) — (15) необходимо перенормировать приводимые в (6) значения I_2 , I_3 , так чтобы $I_2 + I_3 + I_1 = 1$.

Следовательно, с повышением температуры интенсивность компоненты и время жизни τ_3 должны уменьшаться, а интенсивность I_3 расти. Согласно данным (7) для окисла мышьяка (As₂O₃) при 27° С $\tau_2 = 1,2 \pm 0,1$ нсек, $\tau_3 = 10 \pm 1$ нсек, $I_2 = 25 \pm 2\%$ и $I_3 = 5 \pm 1\%$, а при температуре 100° С $\tau_2 = 1,2 \pm 0,1$ нсек, $\tau_3 = 8 \pm 1$ нсек, $I_2 = 9 \pm 2\%$ и $I_3 = 16 \pm 2\%$. Сильное уменьшение I_2 при неизменном τ_2 противоречит формулам (10) и (13) и требует, по-видимому, для объяснения учета других процессов, например, десорбции Ps. Из электронной теории хемосорбции (12) известно, что константы k_{x} и k зависят от наличия на поверхности окислов адсорбированных атомов и молекул. Таким образом, изучая влияние температуры и хемосорбции различных атомов на величины τ_2 , τ_3 , I_2 , I_3 и I_1 , можно определить фундаментальные константы, характеризующие взаимодействие атома позитрония с поверхностью и электронные свойства самой поверхности. Ранее уже сообщалось о возможности применения метода аннигиляции для изучения хемосорбции различных веществ (18).

В заключение отметим, что предложенный здесь механизм гибели позитронов в порошках окислов металлов может найти применение и для описания аннигиляции позитронов в элементарных полупроводниках типа германия и кремния.

Московский государственный педагогический институт
им. В. И. Ленина

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Paulin, G. Ambrosino, J. Phys., 29, 269 (1968). ² W. Brandt, R. Paulin, Phys. Rev. Lett., 21, 193 (1968). ³ P. Sen, A. P. Patro, Phys. Lett., 28A, 414 (1968). ⁴ P. Sen, A. P. Patro, Proc. Nucl. and Solid State Phys. Symp. Bombay, 3, 69 (1968). ⁵ Г. М. Бартегов, А. З. Варисов и др., ФТТ, 11, 3177 (1969). ⁶ P. Sen, A. P. Patro, Nuovo Cimento, 64B, 324 (1969). ⁷ V. G. Kulkarni, R. G. Lagu et al., Proc. Indian Acad. Sci., 70A, 107 (1969). ⁸ В. И. Гольданский, Б. М. Левин, А. Д. Мокрушин, Письма ЖЭТФ, 11, 38 (1970). ⁹ В. И. Гольданский, Б. М. Левин и др., ДАН, 191, 855 (1970). ¹⁰ S. V. Chuang, S. J. Tao, J. Chem. Phys., 52, 749 (1970). ¹¹ И. А. Мясников, И. Н. Поспелова, ЖФХ, 41, 567 (1967). ¹² Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, М., 1960. ¹³ Г. К. Боресков, ДАН, 127, 591 (1959). ¹⁴ J. H. Kusmiss, A. T. Stewart, Positron Annihilation, N. Y.—London, 1967, p. 341. ¹⁵ S. M. Neamtan, R. I. Verrall, Phys. Rev., 134A, 1254 (1964). ¹⁶ J. Levine, Phys. Rev., 140A, 586 (1966). ¹⁷ Е. П. Прокопьев, ФТТ, 8, 2770 (1966). ¹⁸ А. Д. Мокрушин, Е. П. Прокопьев, А. Д. Цыганов, Кинетика и катализ, 11, 804 (1970).