

# **ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДЫ, РАЗМЕРОВ И КОНЦЕНТРАЦИЙ НАНООБЪЕКТОВ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

В.И.Графутин<sup>1</sup>, В.А.Илюхин<sup>1</sup>, О.В.Илюхина<sup>1</sup>, Г.Г.Мясищева<sup>1</sup>, Е.П.Прокопьев<sup>1</sup>,  
А.С.Тимошенков<sup>2</sup>, С.П.Тимошенков<sup>2</sup>, Ю.В.Фунтиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИЦ «Курчатовский институт»: Федеральное государственное бюджетное учреждение  
«Государственный научный центр Российской Федерации - Институт Теоретической и  
Экспериментальной Физики» (ФГБУ «ГНЦ РФ ИТЭФ»)  
ул. Б.Черемушкинская, 25, Москва, Россия, 117218

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Национальный исследовательский университет  
«МИЭТ». 124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, дом 5

e-mail: [eprokopiev@mail.ru](mailto:eprokopiev@mail.ru)

Показано, что одним из эффективных методов определения размеров сферических и цилиндрических нанобъектов свободных объемов пор, полостей, пустот, их концентраций и химического состава в месте аннигиляции в пористых системах и некоторых дефектных материалах (и в большом числе технически важных материалах и наноматериалах) на основе кремния является метод позитронной аннигиляционной спектроскопии. Дан краткий обзор экспериментальных исследований нанодефектов в пористом кремнии и кремнии, облученном протонами.

## **Введение**

Позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС) [1-7], позволяющая определять как электронную структуру совершенных кристаллов, так и различные несовершенства особо малых размеров в твердых телах и пористых системах, таких как вакансии, вакансионные кластеры и свободные объемы до одного кубического нанометра, включает себя в основном три метода измерений: изучение временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ), углового распределения аннигиляционных

фотонов (УРАФ) и доплеровского уширения аннигиляционной линии с энергией 0,511 МэВ (ДУАЛ) [1,2]. Метод ВРАФ дает сведения об электронной плотности в месте аннигиляции позитрона, а методы УРАФ и ДУАЛ дают информацию о распределении импульсов электронов и о химическом составе среды, окружающей нанообъекты, в месте аннигиляции. Имеются две группы этих методов ПАС. В первой группе используются медленные позитроны, позволяющие исследовать приповерхностные слои на небольших глубинах. Во второй группе используются быстрые позитроны, проникающие в исследуемый объект на большие глубины  $\geq 50$  мкм и дающие информацию о типе, концентрации и распределении дефектов во всем объеме твердого тела. Все эти методы уже получили достаточно широкое применение для исследования в современном материаловедении, в частности в атомном и электронном материаловедении (см., например, [7-32]).

В данной статье рассматриваются методы определения размеров цилиндрических нанообъектов, их концентраций и химического состава среды, окружающей нанообъекты, по экспериментально измеряемым параметрам спектров ВРАФ и УРАФ для позитронов, аннигилирующих в пористых системах (например, пористые кремний и диоксид алюминия, имеющих систему столбчатых цилиндрических пор, перпендикулярных поверхности подложки), а также облученных протонами и тяжелыми ионами тонких пластин элементарных полупроводниках типа германия и кремния (ядерные фильтры Флерова) на основе теоретических представлений, развитых нами и различные примеры их применений.

### **Расчетные методы определение размеров свободных объемов вакансий, пор, полостей и пустот в некоторых дефектных материалах и пористых системах**

С целью определения параметров данных по  $\tau$  и  $\theta_{1/2}$ , получаемых для наноматериалов и пористых систем методами ВРАФ и УРАФ, рассмотрим квантовые теоретические модели позитронных состояний в упомянутых выше цилиндрических свободных объемах [18- 24]. В общем случае спектр ВРАФ в наноматериале  $N(t)$  включает в свой состав множество экспонент

$$N(t) = \sum_{i=1,n} I_i e^{-\lambda_i t}, \quad (1)$$

где  $n$  - число экспоненциальных членов,  $I_i$  и  $\lambda_i$  - представляют собой число позитронов (интенсивности) и скорости аннигиляции соответственно, для случая аннигиляции из  $i$  - состояния. Скорость аннигиляции позитронов ( $\lambda_i$ ) является обратной величиной времени жизни ( $\tau_i$ ). Она представляет собой интеграл перекрытия позитронной плотности ( $\rho_+$ ) и электронной плотности ( $\rho_-$ ) в области, где имеет место процесс аннигиляции-

$$\lambda = const \times \int \rho_-(\vec{r})\rho_+(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2)$$

где  $const$  является константой нормировки, включая все электроны.

В случае наблюдения спектров УРАФ измеряется скорость счета совпадений как функция угла  $\theta$ , характеризующего отклонение от коллинеарности двух аннигиляционных  $\gamma$  - квантов с энергией 0.511 МэВ. Таким образом спектры УРАФ дают распределение импульсов аннигилирующих электронно-позитронных пар. Так как позитроны термализованы, то эти спектры представляют импульсное распределение электронов. В одномерном приближении измерения спектра угловой корреляции импульс определяется в направлении перпендикулярном направлению излучаемых двух  $\gamma$  - квантов, т.е.  $p_z$ . Соотношение между углом  $\theta$  и  $p_z$  имеет вид

$$\theta \approx p_z / mc \quad (\text{для малых } \theta) \quad (3)$$

В одномерном случае спектр УРАФ выражается двумерным интегралом перекрытия позитронной и электронных плотностей в импульсном пространстве [19]

$$N(p_z) = const \times \int \int_{xy} |\Psi_+(\vec{p})\Psi_-(\vec{p})|^2 dp_x dp_y, \quad (4)$$

где  $const$  - нормировочная постоянная, а  $\Psi_+(\vec{p})$  и  $\Psi_-(\vec{p})$  - позитронная и электронная волновые функции в импульсном пространстве соответственно. Заметим, что позитронная и электронные плотности в реальном пространстве, входящие в выражение (2), являются преобразованиями Фурье позитронной и электронных плотностей в импульсном пространстве.

В экспериментах спектры УРАФ в наноматериалах выражаются функцией, содержащих множество гауссовых компонент, а иногда наряду с ними и параболическую компоненту (металлы, сплавы, кремний и т. д.)

$$N(\theta) = \sum_{i=1,n} I_i e^{-a_i \theta^2}, \quad (5)$$

где  $I_i$  и  $a_i$  - интенсивности и параметры, относящимися к импульсному распределению электронов в наноматериалах. Ширина на полувысоте  $\theta_{1/2}$  ( $FWHH$ ) каждой из компонент гауссовой функции равна  $2\sqrt{\ln 2/a}$ . Типичный экспериментальный спектр УРАФ обычно разлагается (фиттируется) на три гаусса. Узкая компонента обусловлена аннигиляцией пара-позитрония (пара -  $Ps$ ) в свободном объеме. Промежуточная компонента обусловлена распадом позитронов и соединений позитрона с атомами и молекулами. А широкая компонента – аннигиляцией на электронах остова и pick-off – аннигиляцией орто-позитрония (орто -  $Ps$ ) Величина  $\theta_{1/2}$  характеризует собой степень локализации пара –  $Ps$  в свободном объеме. Она содержит важную информацию о форме свободного объема.

В первом приближении для расчета  $\Psi_+$  и  $\Psi_-$  рассматривается простая цилиндрическая модель, когда позитроний ( $Ps$ ) или позитрон движутся в плоскости, ограниченной круглой цилиндрической абсолютно непроницаемой стенкой радиусом  $R_0$  с бесконечно высоким потенциальным барьером. Уравнение Шредингера, описывающего движение центра масс  $Ps$  в полярных координатах, записывается в виде [19,33-35]

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0, \quad (6)$$

Будем искать решение уравнения (6) в виде произведения двух функций

$$\psi(r, \varphi) = f(r)\zeta(\varphi) \quad (7)$$

Подставляя уравнение (7) в (6) и обозначая постоянную разделения переменных  $\lambda^2$ , получаем два уравнения

$$r \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial f}{\partial r} \right) + r^2 k^2 f = \lambda^2 f, \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial \varphi^2} = -\lambda^2 \zeta, \quad (9)$$

где  $k^2 = 2mE/\hbar^2$ ,  $m$  - масса частицы (позитрона или  $Ps$ ),  $E$  - ее кинетическая энергия.

Решение уравнения (9) имеет вид

$$\zeta(\varphi) = a \sin(\lambda\varphi + \alpha), \quad (10)$$

Из требования однозначности  $\zeta(\varphi) = \zeta(\varphi + 2\pi)$  следует, что  $\lambda = \pm n$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Уравнение (8) при этом сводится к уравнению Бесселя следующим образом. Сначала оно переписывается в виде

$$r^2 \frac{d^2 f}{dr^2} + r \frac{df}{dr} + (k^2 r^2 - \lambda^2) f = 0, \quad (11)$$

Затем вводится новая переменная  $x = kr$  и при условии, что  $\lambda^2 = n^2$ , получаем табличный вид этого уравнения

$$x^2 \frac{d^2 f}{dx^2} + x \frac{df}{dx} + (x^2 - n^2) f = 0, \quad (12)$$

Решение уравнения (12) при целых значениях  $n$  выражается через бесселевы функции  $J_n(x)$   $n$ -го порядка 1-го рода

$$f_n(x) = A J_n(x), \quad (13)$$

В качестве иллюстрации на рис.56 в [33-35] графически представлена бесселева функция 1-го порядка 1-го рода  $J_1(x)$ . Полученные решения должны удовлетворять граничному условию в точке  $R_0$

$$f_n(x_i) = 0, \quad (14)$$

где  $x_i = k_i r_0$ .

Таким образом при заданном  $n$  (например,  $n=1$ ) условию  $f_1(x_i) = 0$  можно удовлетворить в точках  $x_1, x_2, x_3$  и т.д., то есть при разных значениях параметра  $k_i$ . Выразив  $k_i$  через  $E$ , получаем выражение для энергии частицы (позитрона с эффективной массой  $m = m_+$  и атома позитрония с суммарной эффективной массой

( $P_s$ )  $m = M = m_+ + m_-$ , где  $M, m_+, m_-, m_0$  - эффективные массы  $P_s$ , позитрона, электрона и свободного электрона соответственно. Отметим, что в общем случае эффективные массы в пористых системах  $m_-, m_+$  могут отличаться от массы свободного электрона  $m_0$ ).

$$E_{ni} = \frac{\hbar^2 x_{ni}^2}{2mR_0^2}, \quad (15)$$

где  $x_{ni}$  - корни бесселевой функции  $n$  - порядка. Таким образом, видим, что дозволённые значения энергии в данном случае модели цилиндрической поры определяются двумя квантовыми числами  $n$  и  $i$ .

В случае  $m_+ = m_- = m_0$  для парапозитрония в цилиндрической поре значение энергии  $n$ -го состояния получается равным

$$E_{ni} = \frac{\hbar^2 x_{ni}^2}{4m_0 R_0^2}, \quad (16)$$

а для позитрона в цилиндрической поре

$$E_{ni} = \frac{\hbar^2 x_{ni}^2}{2m_0 R_0^2}, \quad (17)$$

В случае сферической поры имели для парапозитрония собственное значение энергии для  $n$ -го состояния вида [19]

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mR_0^2} = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{4m_0 R_0^2}, \quad (18)$$

Нами получены для значения  $x_{11} = 4$  [20] из формулы (17) на основе модели движения частицы в плоскости, ограниченной круглой цилиндрической абсолютно непроницаемой стенкой [20-22], более правильные формулы для определения радиусов  $R_c$  цилиндрических (символ  $c$ ) и уточненные формулы радиусов сферических (символ  $sp$ ) нанопор по ширинам компонент углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ)  $\theta_{1/2}$  и энергиям  $E_{1c}$  и  $E_{sp}$  основного состояния парапозитрония, аннигилирующих в порах в пористом кремнии и диоксиде алюминия

$$R_c^0[A] = \frac{21,1}{\theta_{1/2}[mrad]}, R_c^0[A] = \left( \frac{30,58}{E_{1c}(eV)} \right)^{1/2}, \quad (19)$$

$$R_{sp} [A] = \frac{16,6}{(\theta_{1/2}) [mrad]}, R_{sp} [A] = \left( \frac{37,7}{E_{1sp} (eV)} \right)^{1/2} \quad (20)$$

где  $R$  и  $\theta_{1/2}$  выражаются в  $\text{Å}$  и  $mrad$  соответственно. Отметим, что  $a$  – числа 21,1, 30,58, 16,6 и 37,7 в (19), (20) имеют размерности  $a[A]$ , а значение  $\theta_{1/2}$  в  $mrad$  – величины безразмерные. Используя формулы (19), (20) можем определять радиусы свободных объемов в пористых системах и наноматериалах по измерению величин  $\theta_{1/2}$  узкой компоненты методом УРАФ.

Для экспериментального значения в пористом кремнии  $\theta_{1/2} = 0,8$  мрад [5], получили среднее значение радиуса цилиндрических пор  $R \approx 26,4 \text{ Å} \approx 3$  нм. Их концентрация в пористом слое оказалась равной  $\sim 5,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Приближение сферических пор дает величины  $R_{sp} \approx 20,75 \text{ Å} \approx 2$  нм и  $N_{sp} \sim 1,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Эксперименты показали [25], что основная часть позитронов аннигилирует в пористом кремнии из позитронных состояний непозитрониевого типа в объеме пор. Будем считать, что такого типа позитронные состояния являются позитронами, локализованными в объеме пор таким же образом, как и атомы позитрония. В этом случае формулы (19) и (20) преобразуются в: в случае позитрона в сферической поре

$$R_{sp} [A] = \left( \frac{37,7}{E_{1sp} (eV)} \right)^{1/2}, \quad (21)$$

а в случае позитрона в цилиндрической поре имеем

$$R_c [A] = \left( \frac{61,1}{E_{1sp} (eV)} \right)^{1/2} \quad (22)$$

При расчетах времен жизни позитронов и ортопозитрония ( $o-Ps$ ) в порах во избежание детальных расчетов электронной плотности, обычно допускается, что позитрон или  $o-Ps$  аннигилирует эффективно в некоем пограничном слое свободного объема толщиной  $\Delta R$ . Вероятность  $P$  того, что позитроний в основном состоянии локализован внутри электронного слоя, имеет вид [19]

$$P = 4\pi \int_R^\infty |\Psi_{Ps}(\vec{r})|^2 r^2 dr = 1 - \frac{R}{R_0} + 2\pi \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right), \quad (23)$$

где  $R = R_0 - \Delta R$  Здесь  $R$  - радиус свободного объема (например, поры). Если принять скорость аннигиляции  $o-Ps$  внутри гомогенного электронного слоя равной спинусредненной скорости аннигиляции  $p-Ps$  и  $o-Ps$   $\bar{\lambda} = 2 \text{ нс}^{-1}$ , то время жизни  $\tau = 1/\lambda$  аннигиляции позитрона или  $o-Ps$ , локализованных внутри сферической области свободного объема радиусом  $R$ , равна [19]

$$\tau = \tau_b \left[ \frac{\Delta R}{R_0} - \frac{\sin(2\pi\Delta R / R_0)}{2\pi} \right]^{-1} \quad (24)$$

В этой формуле  $\tau_b \approx 0,22 \text{ нс}$  [36] имеет смысл времени жизни позитрона или  $\tau_b = 0,5 \text{ нс}$  - спинусредненного времени жизни позитрония в объеме среды (вне поры или вакансии) [18-24,36].

Анализ процесса аннигиляции  $o-Ps$  в материалах с известными значениями радиусов пор на основе уравнения (24) показывают, что величина  $\Delta R = R_0 - R = 1,66 \text{ \AA}$ . Наличие корреляции между величиной времени жизни  $o-Ps$   $\tau_3$  и величинами свободных объемов показано на рис.2 в [19]. Отметим, что для оценок времени жизни позитронов, захваченных ловушками, возможно также применять формулу (24). Таким образом, уравнение (24) является основой для определения радиусов пор по временам жизни. ВРАФ - спектроскопия оказалась особо эффективным методом определения размеров микропор (с размерами  $R_0 \leq 10 \text{ \AA}$ ) [19-21].

Используя уравнения (21) - (24), можем оценивать радиусы свободных объемов в пористых системах, дефектных материалах и в ряде наноматериалов по измерению величин времен жизни  $\tau$  и ширинам компоненты  $\theta_{1/2}$  методами ВРАФ и УРАФ.

Ниже приводятся данные по определению размеров нанообъектов и их концентраций методом УРАФ для пористого кремния, пластин кремния, облученных протонами, на основе изложенных выше расчетных методов и экспериментальных данных, полученных нами ранее [2,3,15-17,25-27,31].

### **Определение радиусов пор и их концентраций в пористом кремнии**

Исследуемые методом позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) образцы пористого кремния размерами  $\sim 10 \times 20 \times 10 \text{ мм}^3$  были вырезаны из целых пластин кремния n - типа с ориентациями  $\langle 111 \rangle$ . Для исследований были выбраны два образца, обозначаемых нами как 164(1) (исходный монокристаллический образец), PR 86 (образец пористого кремния, полученный методом электрохимической обработки в



растворе HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=2:1, при силе тока J=20 mA/cm<sup>2</sup>). Параметры исследуемых пластин кремния, особенности их получения и основные характеристики спектров угловых распределений аннигиляционных фотонов (УРАФ) приведены в табл.1 и на рис.1-3.

Таблица 1

Параметры исследуемых образцов монокристаллического и пористого кремния, особенности их получения и характеристики спектров УРАФ

№ п/п	Характеристика образца	$I_{g2}=S_{g1}/S_{sum}$	$I_{g1}=S_{g1}/S_{sum}$	$I_p=S_p/S_{sum}$	Примечание
PR86	Si-пористый, <111>, КДБ-0,03, h=360-370 мкм, HF:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH=2:1, J=20 mA/cm <sup>2</sup>	0,015± 0,003	0,493± 0.052	0,492± 0,044	Пористость ~ 45%±3%
164(1)	Si-монокристаллический, зеркальный, p-тип, <111>, КДБ-10, h=340 мкм.		0,665±0,035	0,335±0,031	

Примечание: h – толщина пластин кремния, <111> - их кристаллографическая ориентация, КДБ – 0,03 – марка пластин кремния, легированных бором с удельным сопротивлением 0,03 ом·см,  $I_g = S_{gi}/S_{sum}$  (i=1,2)– интенсивности гауссовых компонент, а  $I_p = S_p/S_{sum}$ - интенсивность параболической компоненты в спектрах УРАФ ( $S_{sum}$ -суммарная площадь экспериментального спектра УРАФ, а  $S_{gi}$  и  $S_p$  – соответственно площади гауссовых и параболической компонент в этом спектре). J – плотность тока.  $(\theta_{1/2})_{g2} = 0,8$  мрад,  $(\theta_{1/2})_{g1} = 10,9$  мрад,  $(\theta_{1/2})_p \approx 7$  мрад - ширины гауссовых ( $g_i, i = 1,2$ ) и параболической компонент.

Данные табл.1 и сравнение рис.1,2 работы говорят о наличии пара - Ps в пористом кремнии (см., например, образец пористого кремния PR86 (табл.1) и рис.2). Экспериментальные спектры УРАФ этого образца пористого кремния хорошо

аппроксимируются параболой ( $I_p$ ) и двумя гауссианами ( $I_{g1}$ ,  $I_{g2}$ ). В бездефектных же кристаллах кремния (рис.1) и ряде пористых образцов эти спектры представляются суперпозицией параболы и гаусса.

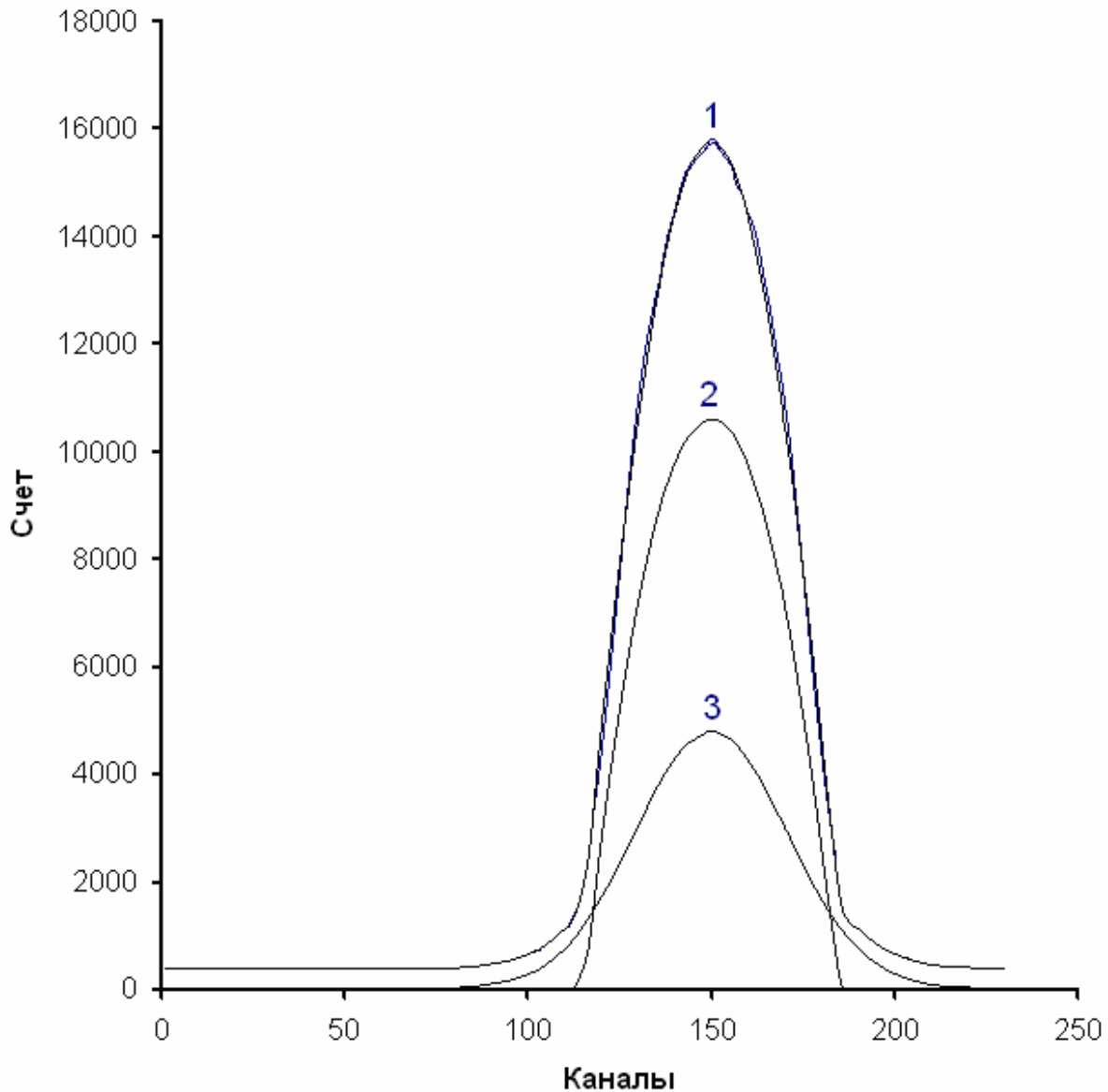


Рис.1. Угловые распределения аннигиляционных фотонов в монокристаллических образцах кремния: Si-монокристаллический, зеркальный, p-тип, ориентация  $\langle 111 \rangle$ , КДБ – 10,  $h = 340$  мкм): 1 – кривая УРАФ, построенная по экспериментальным точкам 2,3 - параболическая и гауссова компоненты спектра соответственно. По оси абсцисс отложены каналы анализатора (цена канала 0,2 мрад), по оси ординат- счет двойных совпадений.

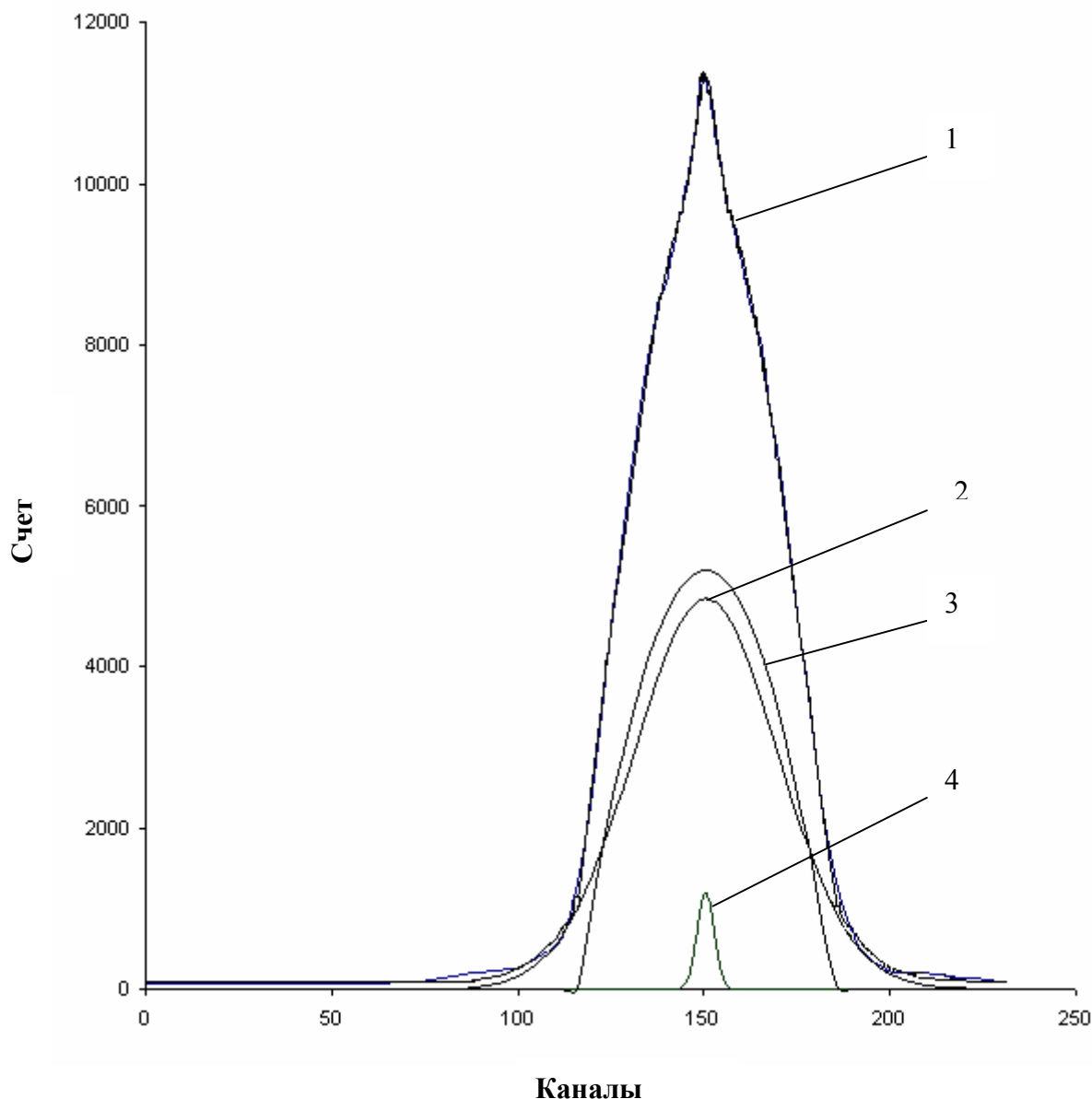


Рис. 2. Угловые распределения аннигиляционных фотонов в пористых образцах кремния: Si – пористый;  $\langle 111 \rangle$ ; КДБ – 0,03;  $h = 360 - 370$  мкм;  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2 : 1$ ; пористость  $45\% \pm 3\%$ ; ( 2 гаусса + парабола ) (см. табл.1)): 1 – экспериментальный спектр суммарный спектр (сумма спектров 2, 3, 4), 2 – первая гауссова составляющая спектра, 3 – параболическая составляющая спектра, 4 – вторая гауссова составляющая спектра. По оси абсцисс отложены каналы анализатора (цена канала 0,2 мрад), по оси ординат – счет двойных совпадений.

Аннигиляция позитронов, характеризуемая параболической компонентой, может быть объяснена аннигиляцией позитронов на электронах валентной зоны кремния. В свою очередь широкая гауссова компонента  $I_{g1}$  обусловлена аннигиляцией позитронов и ортопозитрония по различным каналам в бездефектной части кристалла, объеме и на поверхности пор, а узкая гауссова компонента  $I_{g2}$  – аннигиляционным распадом парапозитрония в объеме пор. Полная ширина этой компоненты на полувысоте  $FWHM$  составляет величину порядка  $(\theta_{1/2})_{g2} = 0,8$  мрад, что соответствует кинетической энергии аннигилирующей электронно-позитронной пары 0,044 эВ, а ее интенсивность порядка 1,5 %; а общий выход позитрония при этом в пористом кремнии достигает величины 6 %. Для определения радиусов ловушек позитронов в пористом кремнии (пор)  $R_{tr}$  по ширине  $(\theta_{1/2})_{g2}$  (см. табл.1) использовали, формулу (20). Для экспериментального значения  $(\theta_{1/2})_{g2} = 0,8$  мрад (см. выше) получили среднее значение радиуса пор  $R_{tr} \approx 20,75 \text{ \AA} \approx 2 \text{ нм}$ .

Рассмотрение кинетической схемы аннигиляционных распадов и превращения позитрона и позитрония в пористом слое дает возможность получить связь между их скоростью захвата  $k_{tr}$  порами и интенсивностью компоненты  $I_{g2}$  [25]

$$k_{tr} \cong I_{g2} \lambda_{cr}, \text{ c}^{-1} \quad (25)$$

Здесь  $\lambda_{cr} \approx \lambda_s = 0,8 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$  - скорость аннигиляционного распада пара- $Ps$ . В свою очередь скорость аннигиляции позитрона может быть принята равной  $\lambda_{cr} \approx (\lambda_1 = 1/\tau_1) \text{ c}^{-1}$  [31], где  $\tau_1$  - короткое время жизни позитрона в кристалле, а  $\lambda_1$  - соответствующая скорость аннигиляции. Подставляя значение  $I_{g2} \approx 0,015$  (см. табл.1) и  $\lambda_{cr} \approx 0,8 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$  в формулу (2), получаем среднюю скорость захвата пара -  $Ps$  порами  $k_{tr} = 1,2 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ .

Величина скорости захвата  $k_{tr}$  в свою очередь может быть определена на основе известного выражения

$$k_{tr} = \sigma_{tr} v N_{tr}, \text{ c}^{-1} \quad (26)$$

Здесь  $\sigma_{tr}$  - среднее значение сечения захвата порами позитрония и позитрона;  $v$  - скорость термализованного позитрония или позитрона;  $N_{tr}$  - средняя концентрация пор, чувствительных к термализованным объемным состояниям позитрония и позитрона. Таким образом, из приведенных выражений можно определить величины  $k_{tr}$ ,  $N_{tr}$  и  $R_{tr}$ ,

если известны такие параметры, как  $\lambda_1, \sigma_{tr}(i)$  и  $\mathcal{V}$ . Средняя тепловая скорость позитрония при комнатной температуре оценивалась по формуле  $v = (8k_0T / \pi m_+^*)^{1/2} \approx 7,52 \cdot 10^6$  см/с, для позитрона  $v \approx 1,05 \cdot 10^7$  см/с, где  $k_0$  – постоянная Больцмана,  $m_+^* \approx 2m_0$  – эффективная масса парапозитрония,  $m_+^* \approx m_0$  – эффективная масса позитрона,  $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-28}$  г – масса свободного позитрона. Предполагаем, что сечение захвата позитронов и позитрония цилиндрическими порами равно среднему значению геометрического сечения дефекта

$$\sigma_{tr} \approx S_c = \pi R_c^2 = 3,14 \cdot 3^2 \cdot 10^{-14} \approx 2,83 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2.$$

Имея определенные нами выше значения  $R_{tr} \approx 2 \cdot 10^{-7}$  см,  $\zeta(R, T) \approx 1$ ,  $k_{tr}$  и  $\mathcal{V}$ , определили по формуле (26) среднее значение центров захвата пара -  $Ps$  в пористом слое кремния  $N_{tr} = k_{tr} / \sigma_{tr} v = 1,2 \cdot 10^8 / 2,83 \cdot 10^{-13} \cdot 7,52 \cdot 10^6 \approx 5,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

Далее при сопоставлении данных табл.1 для пористого и монокристаллического образцов следует, что, что основная часть позитронов аннигилирует в пористом кремнии из позитронных состояний непозитрониевого типа в объеме пор. Будем считать, что такого типа позитронные состояния являются позитронами, локализованными в объеме пор таким же образом, как и атомы позитрония.

Из табл.1, согласно [2], разность между интенсивностями гауссовой компоненты  $I_g$  (окисл), то есть окисленными пластинами кремния, и  $I_g$  (неокисл) (исходной неокисленной пластиной) в спектрах УРАФ, может быть записана в виде

$$\Delta I_g = I_g(\text{Oxidized}) - I_g(\text{Not Oxidized}) \sim k_{tr} \tau_1, \quad (27)$$

то есть среднее значение скорости захвата порами составляет величину

$$k_{tr} \sim \Delta I_g / \tau_1, \quad (28)$$

Оценим значение  $k_{tr}$ , определяемое выражением (28). Имеем  $\Delta I_g = 0,665 - 0,493 = 0,172$  (см. значения  $I_g$  последней и первой строк табл.1). С этим значением  $\Delta I_g$  по формуле (28) для значения  $\tau_1 = 2,19 \cdot 10^{-10}$  с получаем  $k_{tr} \approx 7,9 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ .

Размер пор и энергий в предположении их цилиндрической геометрии в месте аннигиляции на внешних валентных электронах  $E$  можно также найти, используя только данные УРАФ. Действительно, дисперсия  $\sigma$  гауссовых компонент спектров УРАФ, аппроксимированных нормальным законом распределения ошибок, однозначно

связана с энергией  $E$  аннигилирующих электронно-позитронных пар, находящихся в поре радиуса  $R_p$

$$E = \left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{mc^2}{2}\right) \sigma^2, \quad (29)$$

где  $\sigma = \frac{(\theta_{1/2})_g}{2\sqrt{2\ln 2}} = 0,425 \cdot (\theta_{1/2})_g$  мрад. Здесь  $(\theta_{1/2})_g$  - полная ширина кривой УРАФ на полувысоте. Поскольку в большинстве работ приводится не дисперсия а ширина на полувысоте приведем выражение, связывающее энергию аннигилирующей электронно-позитронной пары с полной шириной на полувысоте

$$E = 6,9 \cdot 10^{-2} (\theta_{1/2})_g^2 \quad (30)$$

Здесь  $E$ - энергия в эВ, а  $(\theta_{1/2})_g$  - полная ширина кривой УРАФ на полувысоте в мрад.

Так для образцов кремния измеренная величина  $(\theta_{1/2})_g$  составила 11,1 мрад и ей соответствует средняя энергия аннигилирующей электрон-позитронной пары, равная  $E = 8,5$  эВ и обусловленная средней энергией электронов внешней оболочки атома кремния на стенке поры, которую можно принять равной энергии электрона на внешней оболочке изолированного атома кремния. При этом учитывается, что до аннигиляции позитрон и позитроний успевают термализоваться и измеренная энергия определяется, в основном, энергией электрона. Табличное значение энергии для  $Si(3p^2 -^3 P_0)$  электронной внешней оболочки кремния  $E(Si) = 8,1517$  эВ [2]. Как видим, согласие этих величин энергий  $E$  и  $E(Si)$  вполне удовлетворительное. Таким образом, позитроны аннигилируют в основном на внешних валентных электронах атомов кремния «стенки» поры. Можно полагать, что разность величин  $E - E(Si) = 0,35$  эВ обусловлена вкладом энергии связи позитрона, находящегося в поре в энергию аннигилирующих электронно-позитронных пар. В этом случае для определения размера цилиндрических пор рационально использовать выражение (22)

$$R_c = \left(\frac{61,1}{E - E(Si)}\right)^{1/2}, \quad (31)$$

Здесь величины имеют размерности  $R_c$  в Å,  $E$  в эВ. Таким образом, при значении  $E_c = E - E(Si) = 0,05$  эВ размер пор равен  $R \approx 35$  Å.

Далее со значением  $R_c \approx 35$  Å определили среднее значение сечения захвата позитрона дефектами  $\sigma_c \approx 4 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>. Для оценок средних значений концентраций пор

по формуле  $N_c = k_c / v \cdot \sigma_c = 2,1 \cdot 10^{14}$  приняли  $k_c \approx 7,9 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $\sigma_c \approx 4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$  и  $v \approx 10^7 \text{ см/с}$ . Получили значение концентрации пор  $N_c = k_c / v \cdot \sigma_c \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Зная общую пористость (45%) и средний объем поры, можем оценить концентрацию пор из простых геометрических соображений и, сравнив ее с рассчитанной  $N_c$ , проверить достоверность принятых приближений. Определенному нами среднему размеру пор  $R_c \approx 3,5 \text{ нм}$  соответствует их средний объем  $V_c = \pi R_c^2 \cdot h \approx 3,8 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3$ . Здесь  $h$  - толщина слоя пористого кремния. Для случая «плотной упаковки» таких пор их концентрация исходя из величины общей пористости 0,45 могла бы быть равной  $N_c^G \sim 0,45 / (V_c = 3,8 \cdot 10^{-16}) = 1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Расхождения величины  $N_c^G$  с нами определенной концентрацией  $N_c = 2,1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  не очень велико, что говорит, по-видимому, о правильности предложенной модели. Таким образом изученные методом позитронной аннигиляционной спектроскопии характеристики образца пористого кремния говорят о том, что здесь имеют место микропористые цилиндрические нанообъекты с размерами порядка 3,5 нм и концентрацией  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Полученные результаты позволяют надеяться, что дальнейшие исследования дадут возможность связать параметры аннигиляционных спектров с размерами пор и их топологией.

### **Определения радиусов нанообъектов и их концентраций в пластинах кремния, облученных протонами**

Исследуемые образцы размерами  $\sim 10 \times 20 \times 10 \text{ мм}^3$  были вырезаны из целых пластин кремния n – типа с ориентацией  $\langle 100 \rangle$ . Для исследований были выбраны четыре образца, обозначаемых нами как Si 10 (исходный необлученный образец), Si 12, Si 14, Si 15 (образцы кремния, облученные протонами с энергией E и флюенсом Ф). Параметры исследуемых пластин кремния, особенности их получения и основные характеристики спектров УРАФ приведены в табл.2.

Таблица 2

Параметры исследуемых образцов кремния, особенности их получения и характеристики спектров УРАФ

№ образца	Вещество	$(\theta_g)_{1/2}$ , мрад	$I_g = S_g/S_{sum}$	$(\theta_p)_{1/2}$ , мрад	$I_p = S_p / S_{sum}$	Примечание
Si 10	Si, <100>, КЭФ - 4,5, h = 455 мкм, n - тип	$11,0 \pm 0,3$	$0,256 \pm 0,04$	6,98	$0,744 \pm 0,049$	
Si 12	Si, <100>, КЭФ - 4,5 h= 415 мкм	$11,1 \pm 0,32$	$0,256 \pm 0,04$	6,93	$0,735 \pm 0,051$	Облучен протонами $E = 40$ кэВ, $\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$
Si 14	Si, <100>, КЭФ 2 - 3, h = 418 мкм	$11,1 \pm 0,27$	$0,283 \pm 0,04$	6,94	$0,717 \pm 0,045$	Облучен протонами $E = 150$ кэВ, $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$
Si 15	Si, <100>, КЭФ 2 - 3 h = 418 мкм	$11,1 \pm 0,28$	$0,293 \pm 0,041$	6,81	$0,707 \pm 0,047$	Облучен протонами $E = 150$ кэВ, $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Примечание к таблице 2: h – толщина пластин кремния, <100> - их кристаллографическая ориентация, КЭФ - 4,5 – марка пластин кремния, легированных фосфором с удельными сопротивлениями 4,5 и 2-3 ом·см, E и  $\Phi$  – энергия и флюенс протонов, соответственно,  $((\theta_g)_{1/2}$ , мрад) - ширина гауссовой компоненты с интенсивностью  $I_g = S_g / S_{sum}$ , а  $(\theta_p)$ , мрад) – угол отсечки для параболической компоненты с интенсивностью  $I_p = S_p / S_{sum}$  в спектрах УРАФ ( $S_{sum}$  - суммарное число счета совпадений, а  $S_g$  и  $S_p$  – скорости счета совпадений, соответствующие гауссовой и параболической компонентам в кривых УРАФ).

Разность между интенсивностями гауссовой компоненты  $I_g(\text{irradiated})$ , то есть облученными пластинами кремния, и  $I_g(\text{not irradiated})$  (исходной необлученной пластиной) в спектрах УРАФ определяется формулой вида (27). Оценим значение  $k_{tr}$  для значения  $\Delta I_g = 0,293 - 0,256 = 0,037$  (см. значения  $I_g$  последней и первой строк табл.2). Для этого значения  $\Delta I_g$  по формуле (28) для значения  $\tau_1 = 2,19 \cdot 10^{-10}$  с получаем  $k_{tr} \approx 1,7 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ .



Размер вакансий, комплексов вакансий или пор и энергий в предположении их сферической геометрии в месте аннигиляции на внешних валентных электронах  $E$  можно также найти, используя только данные УРАФ. Действительно, дисперсия  $\sigma$  гауссовых компонент спектров УРАФ, аппроксимированных нормальным законом распределения ошибок, однозначно связана с энергией  $E$  аннигилирующих электронно-позитронных пар, находящихся в поре радиуса  $R_r$ , дается формулами вида (21) и (22). Так для образцов кремния измеренная величина  $(\theta_{1/2})_g$  составила 11,1 мрад и ей соответствует средняя энергия аннигилирующей электрон-позитронной пары, равная  $E = 8,5$  эВ и обусловленная средней энергией электронов внешней оболочки атома кремния на стенке поры, которую можно принять равной энергии электрона на внешней оболочке изолированного атома кремния. При этом учитывается, что до аннигиляции позитрон и позитроний успевают термализоваться и измеренная энергия определяется, в основном, энергией электрона. Табличное значение энергии для  $Si(3p^2 -^3 P_0)$  электронной внешней оболочки кремния  $E(Si) = 8,1517$  эВ [28]. Как видим, согласие этих величин энергий  $E$  и  $E(Si)$  вполне удовлетворительное. Таким образом, позитроны аннигилируют в основном на внешних валентных электронах атомов кремния «стенки» поры. Можно полагать, что разность величин  $E - E(Si) = 0,35$  эВ обусловлена вкладом энергии позитрона, находящегося в сферическом дефекте в энергию аннигилирующих электронно-позитронных пар.

Далее, используя уравнение (24) из [2], определили для сравнения радиусы свободных объемов вакансий по измерению величин времен жизни позитронов в кремнии, облученном электронами и протонами, методом ВРАФ (рис.3). Среднее значение эффективного радиуса радиационных дефектов, определенная по формуле (24) по усредненному значению времени жизни, составила величину порядка  $R_r \equiv R_0 \approx 1,7 \text{ \AA}$ .

На основании вышеизложенного можно полагать, что в исследованных нами пластинах кремния  $n$  - типа и  $p$ -типа, облученных протонами, обнаруживаются прежде всего радиационные дефекты типа моновакансий  $V$  и их комплексов [2]. Именно точечные радиационные дефекты с размерами (диаметрами) порядка от 2 до 10  $\text{\AA}$  являются эффективными центрами захвата позитронов. Таким образом, позитронный метод позволяет эффективно оценивать концентрации точечных радиационных дефектов в кремния с размерами  $\leq 1$  нм, практически недоступных наблюдения с

помощью существующих на практике методов. Отметим, что именно позитронные методы позволили прямо установить тот факт, что в различных дефектных твердых телах точечным дефектам принадлежит преобладающая роль.

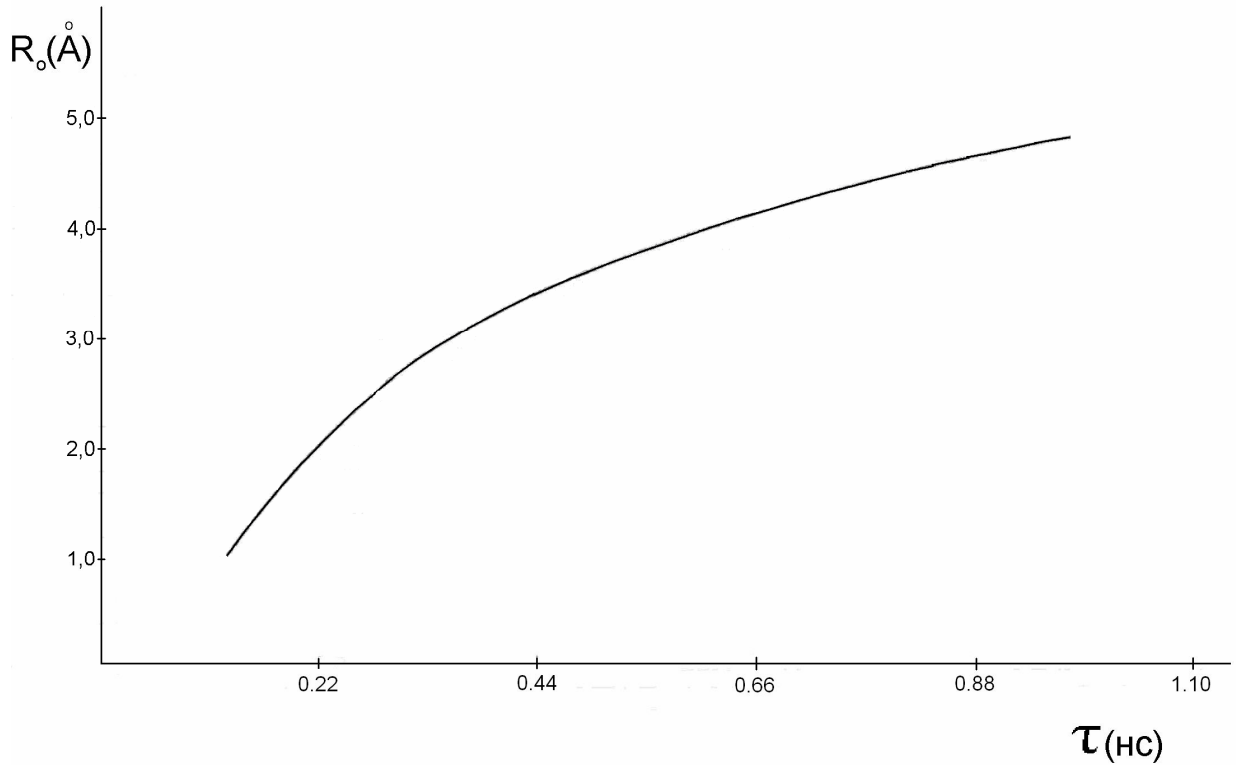


Рис.3. Зависимость времени жизни  $\tau$  позитрона в порах [36] от эффективного радиуса  $R_0$  пор в Si. Расчет проводился по формуле (24) для значений  $\Delta R=1,66 \text{ \AA}$  [19] и  $\tau_b = 0,219 \text{ нс}$  [33].

Таким образом, если считать, что в вакансии находится позитрон, а не позитроний, и он аннигилирует на электронах материала стенки, то его энергия в яме должна быть порядка 0,35 эВ при  $E = 11,1 \text{ эВ}$ . Так как энергия частицы, находящейся в потенциальной яме, определяется размером ямы, то такой энергии позитрона исходя из формулы (24) должна соответствовать яма с радиусом  $\bar{R}_r \leq 10,4 \text{ \AA}$  для значения  $(\theta_{1/2})_g = 11,1 \text{ мрад}$ . Постоянная решетки кремния равна  $a = 5,43 \text{ \AA}$ , а среднее значение межатомного расстояния в кремнии равно  $r_{Si} = 2,087 \text{ \AA}$ . Таким образом, сопоставление значений радиусов, измеренных по методу ВРАФ  $R_r \approx 1,7 \text{ \AA}$  и  $r_{Si} = 2,087 \text{ \AA}$  говорит об

удовлетворительном характере используемых моделей. Далее со значением  $R_{tr} \approx 1,7 \text{ \AA}$  определили среднее значение сечения захвата позитрона дефектами  $\sigma_{tr} \approx \pi R_{tr}^2 \approx 9 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ . Получили по формуле (28) значение концентрации радиационных дефектов в кремнии  $n$  - типа с ориентацией (100) [2], равное  $N_{tr} \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , а в кремнии р-типа с ориентацией (111) [15,16] -  $N_{tr} = 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . На основании вышеизложенного можно полагать, что в исследованных нами пластинах кремния  $n$  - типа и р-типа, облученных протонами, обнаруживаются прежде всего радиационные дефекты типа моновакансий V и их комплексов [2]. Именно точечные радиационные дефекты с размерами (диаметрами) порядка от 2 до 10  $\text{\AA}$  являются эффективными центрами захвата позитронов. Таким образом, позитронный метод позволяет эффективно оценивать концентрации точечных радиационных дефектов в кремния с размерами  $\leq 1$  нм, практически недоступных наблюдения с помощью существующих на практике методов. Отметим, что именно позитронные методы позволили прямо установить тот факт, что в различных дефектных твердых телах точечным дефектам принадлежит преобладающая роль.

### Список литературы

- [1] В.И.Гольданский. Физическая химия позитрона и позитрония. М.: Наука, 1968.
- [2] Графутин В.И., Прокопьев Е.П. // Успехи физ. наук. 2002. Т.172. №1. С.67.
- [3] Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Графутин В.И., Мясищева Г.Г., Фунтиков Ю.В. Позитроника ионных кристаллов, полупроводников и металлов. М.: МИЭТ, 1999.
- [4] Schaefer H.-E. // Mechanical properties and deformation behavior of materials having ultrathin microstructure / Eds Nastasi M.A., Parkin D.M., Gleiter H. Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1993. P.81.
- [5] A.P.Druzhkov, D.A.Perminov // Chapter 5. Characterization of Nanostructural Features in Reactor Materials Using positron annihilation spectroscopy / In Nuclear Materials Developments/ Ed. J.F.Keister pp. ISBN 1-60021-432-0. 2007. North Science Publishers, Inc.-
- [6] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. С.270.
- [7] Wurschum R., Schaefer H.-E. // Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications / Eds Edelstein A.S. and Cammarata R.C.. Bristol: Institute Physics, 1996. P.277.
- [8] Ремпель А.А.. Эфекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Екатеринбург: Наука, 1992.
- [9] Krause-Rehberg R., Leipner H.S.. Positron Annihilation in Solids. Defect Studies. Berlin: Springer, 1999.
- [10] Батавин В.В., Дружков А.П., Гарнак А.Е., Мокрушин А.Д., Прокопьев Е.П., Хашимов Ф.Р. // Микроэлектроника. 1980. Т.9. №11. С.120.
- [11] Прокопьев Е.П. // Поверхность. 1993. №10. С.91.
- [12] Федоров В.А., Прилипко В.И., Прокопьев Е.П., Арефьев К.П. // Изв. вузов. Физика. 1982. №5. С.40.
- [13] Арефьев К.П., Прилипко В.И., Прокопьев Е.П., Федоров В.А. // Изв. вузов. Физика. 1983. №8. С.117.
- [14] Прилипко В.И., Прокопьев Е.П. // Электрон. пром. 1980. №11-12. С.20.
- [15] Бритков О.М., Гаврилов С.А., Графутин В.И., Дягилев В.В., Калугин В.В., Илюхина О.В., Мясищева Г.Г., Светлов-Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П.,

- Фунтиков Ю.В. // Вопросы атомной науки и техники (Саров). Сер. теор. и прикл. 2004. Вып.3. С.40.
- [16] Графутин В.И., Илюхина О.В., Калугин В.В., Мясищева Г.Г., Прокопьев Е.П., Фунтиков Ю.В., Тимошенко Ан.С., Григорьев Д.К., Тимошенко С.П. // Физика и химия обработки материалов. 2006. №5. С.5.
- [17] Гаврилов С.А., Графутин В.И., Илюхина О.В., Мясищева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т.81. Вып.11-12. С.680.
- [18] Прокопьев Е.П. // 46 Совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. Тезисы докладов. Санкт-Петербург: ПИЯФ, 1996. С.377.
- [19] Jean Y.C. // Microchem. J. 1990. V.42. №1. P.72
- [20] Gregory Roger B. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 9. P. 4665.
- [21] Tao S. J. // J. Phys. Chem. 1972. V. 56. №11. P. 5499.
- [22] Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J. N. // Chem. Phys. 1981. Vol. 63. №1. P.51.
- [23] Шантарович В. П., Ямпольский Ю. П., Кевдина И. Б. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. №1. С. 55.
- [24] Кевдина И. Б., Сивергин Ю. М., Шантарович В. П. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 2. С.145.
- [25] Бритков О.М., Гаврилов С.А., Графутин В.И. и др. // Петербургский журнал электроники. 2007. № 3. С.15.
- [26] Графутин В.И., Илюхина О.В., Мясищева Г.Г., Калугин В.В. Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Хмелевский Н.О., Фунтиков Ю.В. // Микроэлектроника. 2005. Т.34. №3. С.218.
- [27] Графутин В.И., Залужный А.Г., Тимошенко С.П., Бритков О.М., Илюхина О.В., Комлев В.П., Мясищева Г.Г., Прокопьев Е.П., Фунтиков Ю.В. // Поверхность. 2008. 2008. №7. С.10-18.
- [28] Физические величины: Справочник / А.П.Бабичев, Н.А.Бабушкина, А.М.Братковский и др. Под редакцией И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [29] С.П.Тимошенко, Ю.А.Чаплыгин, В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев, Ю.В.Фунтиков // Нанотехника. 2008. №3(15). С. 82-84.
- [30] В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко, Ю.В.Фунтиков // Нанотехника. 2008. №4(16). С.33-42.

- [31] Графутин В.И., Залужный А.Г., Тимошенко С.П., О.М.Бритков, О.В.Илюхина, Г.Г.Мясищева, Е.П.Прокопьев, Ю.В.Фунтиков // ЖЭТФ. 2008. Т.133. Вып.3. С.723-734.
- [32] Прокопьев Е.П. // Письма в ЖТФ. 1990. Т.16. Вып.24. С.6.
- [33] И.Е.Иродов, Сборник задач по атомной физике, Москва: Госатомиздат, 1960.
- [34] З.Флюгге, Задачи по квантовой механике. Т. 1, Москва. Издательство ЛКИ, 2008.
- [35] Джон Бёрд. Инженерная математика, Москва. Изд. Дом «Додэка-XXI», 2008.
- [36] Dannefaer S. // phys. stat. sol. (a). 1987. V.102. №2. P.481.