

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г.В. КУРДЮМОВА**

Рева Віталій Ігорови 

УДК 538.915

**ВПЛИВ ВАКАНСІЙ НА ЕНЕРГЕТИЧНІ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕЛЕКТРОНІВ І
ПОЗИТРОНІВ У НЕПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛАХ
ТА ЗАРЯДЖЕНИХ КЛАСТЕРАХ**

Спеціальність 01.04.07 – Фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 2018

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі мікро- та наноелектроніки Запорізького національного технічного університету, Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник доктор фізико-математичних наук, професор,
Погосов Валентин Вальтерович,
завідувач кафедри мікро- та наноелектроніки,
Запорізький національний технічний університет.

Офіційні опоненти доктор фізико-математичних наук, професор,
член-кореспондент НАН України;
Томчук Петро Михайлович,
завідувач відділу теоретичної фізики,
Інститут фізики НАН України;

доктор фізико-математичних наук, професор,
Репецький Станіслав Петрович,
старший науковий співробітник Інституту
високих технологій, Київський національний
університет імені Тараса Шевченка.

Захист відбудеться “26” червня 2018 р. о 14-00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д26.168.02 при Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Акад. Вернадського, 36.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Акад. Вернадського, 36.

Автореферат розіслано “25” травня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д26.168.02
д.ф.-м.н., проф.



Є. Г. Ленъ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Теорія плавлення Френкеля для твердих тіл передбачає стрибкоподібне збільшення концентрації вакансій у потрійній точці, а також зменшення енергії утворення вакансій зі зростанням їхньої концентрації [1*]. Рівноважна концентрація вакансій розраховується, виходячи з термодинамічних міркувань за наявності даних щодо енергії утворення вакансії, величина якої може бути отримана з даних позитронної анігіляційної спектроскопії [2*].

У точці плавлення відносна концентрація вакансій c_v у металах складає частки відсотка. Незважаючи на такі малі концентрації, вакансії мають істотний вплив на властивості твердих тіл. Перш за все це стосується процесів самодифузії, дифузії домішок, рухливості іонів тощо. Вакансії також впливають на питому теплоємність і об'єм при тепловому розширенні кристалів.

Молекулярно-динамічні дослідження плавлення показують, що ідеальний кристал плавиться за температур значно вищих, ніж такі для кристалу, який містить вакансії. Енергія утворення вакансій є найбільш важливою характеристикою вакансій. Експериментальні значення енергії утворення вакансії поблизу потрійної точки відомі для багатьох речовин, у тому числі для низки металів.

Надпровідний стан малих нанокластерів безпосередньо пов'язаний із явищем парної кореляції. Спарювання електронів призводить до сильної модифікації енергетичного спектру. Існує гіпотеза, що переходи у надпровідний стан відбуваються у кластерах, електронні оболонки яких повністю заповненні [3*,4*]. У заповнених сферичних оболонках, верхні заповнені електронні енергетичні рівні є сильно виродженими ("магічні числа атомів"). Наявність у кластері навіть однієї вакансії, як показано в дисертації, може привести до зміни магічних чисел атомів.

Якщо рівноважна концентрація вакансій у металах є малою величиною, то при радіаційних пошкодженнях її значення можуть складати десятки відсотків.

У сучасних технологіях, де використовуються наноматеріали, атомні кластери, або острівцеві плівки, існує необхідність діагностики, контролю дефектів та визначення їх енергетичних характеристик. Розрахунки таких характеристик, як потенціал іонізації, спорідненість до

електрона, енергія когезії, енергія дисоціації та енергія утворення вакансій можуть бути використані для контролю дефектів і температури плавлення малих металевих частинок. Вони необхідні також при моделюванні композиційних інструментальних матеріалів, при розробці металізованих і клейових покриттів тощо.

За своєю природою позитрони чутливі до дефектів в об'ємі середовища і можуть використовуватися для визначення як їх типу, так і їх концентрації [2*]. Крім того, позитрони взаємодіють із поверхнею твердого тіла різним чином, внаслідок чого стають цінним інструментом дослідження фізики поверхні. Позитронна анігіляційна спектроскопія, яка базується на використанні пучків моноенергетичних позитронів, на сьогодні є одним із кращих методів роз'язання цієї задачі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертаційної роботи пов'язана з тематикою наукових робіт, що виконувалися на кафедрі мікро- та наноелектроніки Запорізького національного технічного університету: “Розмірні електронні ефекти в металевих наноструктурах і нанодефектах металу” (затверджено наказом МОНУ № 1193 від 25.10.12 р., номер державної реєстрації 0113U001097), а також кафедральних держбюджетних тем “Теоретичне та експериментальне дослідження електронних ефектів в мікро- та наноструктурних матеріалах” (затверджено наказом ЗНТУ № 81 від 2.3.2012 р., номер реєстрації 04312), “Моделювання пристроїв, структур і матеріалів мікро- та наноелектроніки” (затверджено наказом ЗНТУ № 220 від 14.04.2015 р., номер реєстрації 04315), в яких здобувач був одним із відповідальних виконавців.

Мета і завдання дослідження. Встановити закономірності впливу розподілу та концентрації вакансій на поведінку позитронів зворотної емісії. Визначити вплив вакансій на енергетичні характеристики малих металевих кластерів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні **завдання**:

- дослідити кінетику локалізації інжектowanego позитрона у вакансіях металу за різних температур;
- дати інтерпретацію особливостей енергетичного розподілу позитронів зворотної емісії з металів із від'ємною роботою виходу, які

спостерігаються в експериментах;

- провести розкладання потенціалу іонізації та спорідненості до електрона для кластера у функціональний ряд за малою величиною відносної концентрації вакансій c_v ;
- створити комп'ютерний код та провести самоузгоджені розрахунки енергетичних характеристик кластерів із моновакансією та суцільних металевих кластерів, порівняти та проаналізувати розмірні залежності відповідних величин;
- дослідити розмірну залежність енергії утворення вакансій у малих металевих кластерах.

Об'єкт досліджень – металеві системи, що містять вакансії.

Предмет досліджень – енергетичні характеристики металевих систем з вакансіями.

Методи досліджень вибиралися відповідно до поставлених завдань. Для розрахунку електронних і позитронних характеристик металів використано формалізм функціонала електронної та позитронної густини та його реалізації – самоузгодженого методу Кона-Шема [5*]. В якості моделі металу використано модель “стабільного желе” [6*], в якій електрон-електронна, іон-іонна та електрон-іонна взаємодії усереднюються за об'ємом комірки Вігнера-Зейтца, тому енергетичні характеристики металу описуються “в середньому”.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в наступному:

- У моделі стабільного желе розглянуто непружне розсіяння позитронів на вакансіях металу, в результаті чого одержано вираз для залежності ймовірності локалізації позитрона у вакансії від його енергії до локалізації та температури металу. Після усереднення по енергіях термалізованих позитронів значення швидкості локалізації позитрона у вакансії за температури топлення є меншим за швидкість анігіляції, але за порядком величини збігається з нею;
- На основі аналізу концентрацій вакансій та інжектованих у 3D-метал позитронів вперше дано інтерпретацію зсуву енергетичного розподілу позитронів зворотньої емісії, що спостерігається в експериментах. З урахуванням приповерхневого шару вакансій, заряджених локалізованими позитронами, який створює двовимірний бар'єр для позитронів зворотньої емісії, самоузгоджено обчислено величини бар'єру та відносної концентрації вакансій у такому

- двовимірному шарі;
- Розроблено аналітичну теорію вакансійного впливу на роботу виходу електронів з неперехідних 3D-металів і потенціал йонізації великих кластерів, які містять вакансії, що дозволяє поліпшити якість інтерпретації експериментальних даних по електронних властивостях металевих кластерів. Розраховано зумовлений вакансіями зсув енергії основного стану електронів у сферичному металевому кластері, представлений серією розмірних поправок, та визначено межі застосовності відповідного розвинення за степенями оберненого радіуса кластера;
 - Методом Кона-Шема вперше розраховано квантово-розмірні залежності потенціалу йонізації, спорідненості з електроном, електричної ємності, енергій когезії, дисоціації та утворення вакансії для заряджених малих кластерів із моновакансією та без неї (для порівняння). Розмірні залежності цих величин “осцилюють” із наближенням до їхніх асимптот, що визначаються відповідними характеристиками нескінченних 3D-зразків. Магічні числа атомів для бездефектних кластерів і кластерів з вакансією відрізняються, особливо для магнію й алюмінію. Наявність навіть однієї вакансії й одиничного заряду у кластері приводить до помітних змін всіх характеристик останнього. Характер розмірної залежності енергії утворення вакансії від надлишкового заряду у кластері цілком визначається розмірними залежностями потенціалу йонізації кластера та спорідненості з електроном.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати можуть бути використані у науковій, виробничій та освітній сферах.

У науковій сфері. Виконані в дисертаційній роботі модельні розрахунки дозволяють передбачати зміни енергетичних характеристик металевих кластерів за наявності вакансій; дають змогу оцінити вигідність утворення вакансій і стабільність металевих кластерів різного розміру та структури. Теорія локалізації дає можливість визначити температурну залежність швидкості локалізації позитронів у вакансіях металу та дати інтерпретацію енергетичного зсуву позитронів зворотної емісії з металу з від’ємною роботою виходу відносно дна зони провідності позитронів.

У виробничій сфері. Розраховані швидкості локалізації позитронів у вакансіях металів можуть бути використані у позитронній діагностиці, яка базується на методі вимірювання часу життя для визначення концентрації дефектів у досліджуваному зразку. Величина енергетичного зсуву позитронів зворотної емісії може бути використана для визначення приповерхневої концентрації дефектів. Розмірна залежність енергетичних характеристик металевих кластерів від концентрації вакансій може бути використана для контролю дефектності металевих кластерів.

В освітній сфері. Результати досліджень доповнюють розділи курсів “Фізика твердого тіла”, “Фізика низьковимірних систем”, “Хімія наноструктурованих матеріалів” і “Фізика нанокластерів і тонких плівок”, які викладаються бакалаврам і магістрам кафедри мікро- та наноелектроніки Запорізького національного технічного університету.

Особистий внесок дисертанта полягає у проведенні самостійного пошуку та аналізі літературних джерел за темою дисертації. З матеріалів досліджень, виконаних за співпраці з науковим керівником – д-ром фіз.-мат. наук, професором Погосовим В.В. та канд. фіз.-мат. наук, доцентом Бабічем А.В, до результатів та висновків дисертації включено лише ті, що одержані автором особисто. Постановка задач, мети дослідження, вибір теоретичних і числових методів їх аналізу, а також обговорення отриманих результатів проводилися разом із науковим керівником.

Здобувач брав повноцінну участь на всіх етапах дослідження в усіх опублікованих роботах: під час проведення аналітичних розрахунків, розробки комп’ютерних програм, інтерпретації отриманих результатів, оформлення та публікації наукових робіт. У роботах [1–15] дисертант брав безпосередню участь у вивченні літературних джерел, отриманні базових співвідношень, розробці програмного коду, в одержанні та обговоренні результатів.

У роботах [1, 2] дисертантом було проведено розрахунок швидкості захоплення вакансією у металі позитрона, в залежності від його енергії, а також температурної залежності швидкості локалізації термалізованих позитронів у вакансіях Al, Cu та Zn.

У роботі [3] здобувач провів розрахунок температурної залежності роботи виходу електронів та позитронів з Al.

У роботах [4, 5, 8] автор дисертації провів обчислення потенціалу іонізації та спорідненості до електрону великих металевих кластерів Na та Al, що містять вакансії. Визначено межі застосування даної моделі.

У роботах [6–9] дисертантом проведені самоузгоджені розрахунки повних енергій, потенційних профілів та власних значень енергетичних рівнів кластерів із моновакансією та без неї, для порівняння. На основі чого були проведені прямі обчислення квантово-розмірних залежностей потенціалу іонізації, спорідненості до електрона, електричної ємності, енергій когезії, дисоціації та утворення вакансії для кластерів Rb_N , K_N , Na_N , Li_N , Mg_N і Al_N ($N \leq 270$). Визначено межі застосовності даного підходу.

Основну частину отриманих наукових результатів представлено дисертантом на місцевих та міжнародних конференціях [10–15].

Апробація результатів дисертації. Результати роботи доповідалися і обговорювалися під час: щорічної науково-практичної конференції серед викладачів, науковців, молодих учених, аспірантів і студентів ЗНТУ “Тиждень науки” (Запоріжжя, 2015, 2016, 2017); міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій” (Запоріжжя, 2016).

Публікації. Результати дисертаційної роботи представлено у 15 публікаціях [1–15], з яких 9 – статті у фахових періодичних наукових журналах України і зарубіжжя, які входять до наукометричних баз даних Web of Science та/або Scopus, 6 – публікації у матеріалах і тезах наукових конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, переліку використаних джерел, що містить 169 найменувань. Загальний обсяг дисертації складає 165 сторінок, включаючи 4 таблиці і 41 рисунок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету, її основні завдання, наукову новизну і практичну цінність, висвітлено наукове і практичне значення, подано інформацію про апробацію роботи, публікації автора та структуру дисертації.

Розділ 1 “Деякі методи дослідження енергетичних характеристик металів” присвячено огляду методів позитронної анігіляційної спектроскопії, та їхньому застосуванню для отримання інформації про дефектний стан та електронне оточення металевих систем, а також про поведінку позитронів у металах з різним знаком роботи виходу. Мас-спектрометричні та калориметричні методи дослідження вільних кластерів, описані в ньому, дозволяють отримати вичерпну інформацію про енергетичні характеристики кластерів та їх іонів. Особливу увагу приділено методу функціоналу густини та його застосуванню для розрахунку профілів електронної густини, енергії дисоціації, когезії, потенціалу іонізації, спорідненості до електрона, ємності та енергії утворення моновакансії нейтральних та заряджених кластерів. Розділ закінчується формулюванням проблем та задач, на розв’язання яких спрямована дисертаційна робота.

У **Розділі 2** “Кінетика та енергетичні характеристики позитронів у 3D-металі, який містить вакансії” досліджено кінетику локалізації у вакансії інжектованого у метал позитрона.

Вакансія моделювалася порожниною радіусу комірки Вігнера-Зейтца у моделі стабільного желе. Вважаючи, що енергія позитрона витрачається на збудження електронно-діркових пар, отримано формулу для опису швидкості локалізації позитрона у вакансії металу як функції його енергії. Для термалізованих позитронів обчислено температурну залежність швидкості локалізації. Поблизу по-

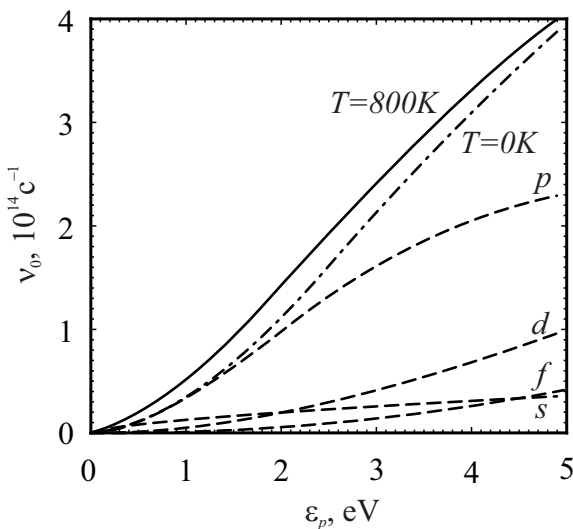


Рис. 1. Швидкість захоплення вакансією вільного позитрона в залежності від його енергії при різних значеннях температури Al

трійної точки, її значення виявилося близьким, за порядком величини до швидкості анігіляції.

Враховуючи що у вакансії реалізується лише один зв'язаний стан, відповідно до “золотого” правила Фермі-Дірака, формулу для швидкості локалізації отримано у вигляді:

$$v_0(g) = \frac{2m_e^2}{\pi^2 \hbar^5 \Omega_{WS}} \int_0^\infty dq q \sum_{l=0}^\infty (2l+1) I_{l,0,l}^2 \times$$

$$\times \begin{cases} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \begin{cases} 2y, & 0 \leq y \leq (x - x^2/2), \\ \left[1 - (y/x - x/2)^2\right], & |x - x^2/2| \leq y \leq (x + x^2/2), \\ 0, & \text{у в іншому випадку;} \end{cases} & T = 0; \\ k_B T \left[1 + (A - 1)^{-1}\right] \ln \left|1 + (1 - A^{-1})/(B + A^{-1})\right|, & T > 0. \end{cases} \quad (1)$$

де $I_{l,0,l}(r) = \int_0^\infty dr r^2 V_{qu}^p(r) R_0^p(r) j_l(qr)$, $x = q/k_F$, $y = m_e \Delta \varepsilon_p / (\hbar^2 k_F^2)$, $A = \exp[\Delta \varepsilon_p / (k_B T)]$, $B = \exp[\alpha(k_0^2 - k_F^2)]$, $k_0 = k_F |y/x - x/2|$. У конкретних обчисленнях (див. рис. 1) ми обмежилися максимальним значенням $l = 10$ у виразі (1).

Якщо позитрони перед захопленням вакансією термалізовані, то для інтерпретації експериментальних даних необхідно оперувати усередненою величиною ($\varepsilon_p = \hbar^2 g^2 / 2m_p$)

$$v_0(T) = \frac{2}{\pi^{1/2} (k_B T)^{3/2}} \int_0^\infty d\varepsilon_p \sqrt{\varepsilon_p} v_0(\varepsilon_p) e^{-\varepsilon_p / k_B T}. \quad (2)$$

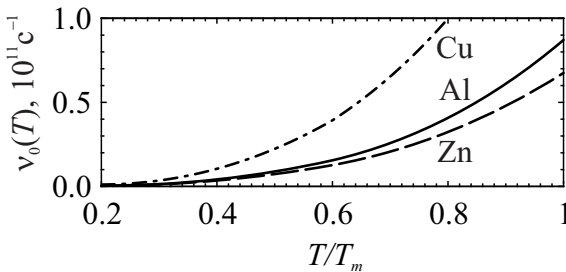


Рис. 2. Температурна залежність швидкості локалізації термалізованих позитронів. $T_m = 933, 1358, 693$ К для Al, Cu, Zn відповідно

На рис. 2 приведена за формулою (2) температурна залежність швидкості локалізації.

Формула швидкості захоплення позитрона (1) отримана для процесів, в яких енергія позитрона втрачається

на збудження електрон-діркових пар.

Вперше розглянуто додатковий вплив заряджених позитронами вакансій поблизу поверхні на зворотну емісію позитронів з металу. У наближенні 2D-надгратки, проведені оцінки величини приповерхневого вакансійного бар'єру ΔU .

Показано, що причиною зсуву енергетичного розподілу при зворотній емісії позитронів, виявленого у експериментах [7*], є блокада – “відбиття” низькоенергетичних позитронів вакансійним бар'єром назад у об'єм, де вони у подальшому анігілюють.

На рис. 3 приведено залежність величини потенційного (вакансійного) бар'єру від поверхневої концентрації вакансій, це пояснює особливість енергетичного розподілу позитронів зворотної емісії з металів із від'ємною роботою виходу.

У Розділі 3 “Розмірна залежність потенціалу іонізації металевого кластера, що містить вакансії” пропонується метод, в якому комбінуються самоузгоджені розрахунки характеристик металу в присутності моновакансії без урахування зовнішньої поверхні металу та розрахунки для “штучного” металу з однорідним об'ємом та пласкою поверхнею, але зниженою густиною атомів, зумовленою існуванням дірок-вакансій з відносною концентрацією c_v .

Запропоновано також послідовну процедуру знаходження потенціалу іонізації великого металевого кластера з радіусом $R_{N,v}$, який складається з N атомів та містить N_v вакансій, що розташовані у вигляді надгратки з радіусом комірки R_v ($R_v \gg r_0$). У наближенні ефективного середовища для енергії основного стану електронів побудовано теорію збурень за малими параметрами $R_v/R_{N,v}$ та L_v/R_v (R_v та L_v – середня

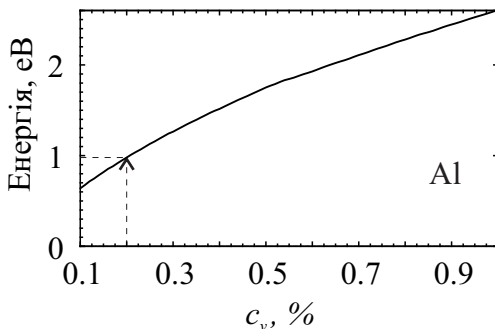


Рис. 3. Величина потенційного бар'єру для позитронів зворотної емісії в залежності від концентрації вакансій у приповерхневому шарі

відстань між вакансіями та довжина розсіювання електронів на вакансії, відповідно). Отримано аналітичну формулу для потенціалу іонізації:

$$IP_{N,v} = W_{\text{eff},v} + \frac{\alpha e^2}{N^{1/3}} \left(1 - \frac{1}{3}c_v\right) + \frac{1}{N^{2/3}} \left[-\tilde{\mu}_2 \left(1 - \frac{2}{3}c_v\right) - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mr_0^2} \left(1 - \frac{2}{3}c_v - D_1 \frac{L_v}{r_0} c_v^{1/3}\right) \right], \quad (3)$$

де $\tilde{\mu}_1 \equiv \mu_1/r_0$, $\tilde{\mu}_2 \equiv \mu_2/r_0^2$ – розмірні поправки для хімічного потенціалу, $D_1 = 12D_0/\pi$, $D_0 \approx 0.71$, α – коефіцієнт, L_v – довжина розсіювання. Відповідні вирази для спорідненості до електрону $EA_{N,v}$ отримуються з (3) заміною $\alpha \rightarrow -\beta$. Як наслідок, нехтування електронним розтіканням, застосування формули (3) можливе за умови $1/N \ll c_v = N_v/N \ll 1$.

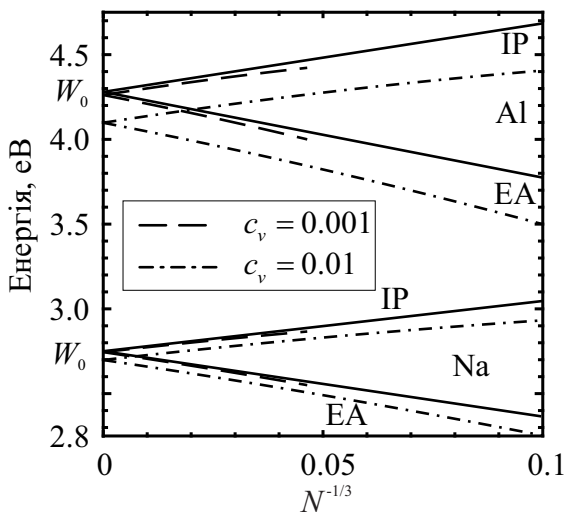


Рис. 4. Розмірні залежності IP і EA для великих кластерів Na і Al

Використовуючи рис. 4 як сітку значень, при попаданні експериментального значення $IP_{N,v}$ на одну з кривих, фіксується величина $c_v(N)$ при заданій температурі.

У Розділі 4 “Енергетичні характеристики малих металевих кластерів, що містять моновакансію” досліджено квантові розмірні ефе-

Представлений підхід є перспективним для експериментального визначення концентрацій точкових дефектів або домішок в кластерах металів. Для цього попередньо потрібно розрахувати довжину розсіювання електронів на відповідному дефекті в 3D-металі. Зокрема, може бути вирішене питання про концентрацію вакансій в кластері при температурі плавлення. Викори-

кти у малих сферичних кластерах металів, з вакансією у центрі. Представлені результати самоузгоджених розрахунків просторового розподілу електронів, потенціалів, енергій дисоціації, когезії, утворення вакансії, спорідненості до електрона та потенціалу іонізації суцільних кластерів Rb_N , K_N , Na_N , Li_N , Mg_N і Al_N ($N \leq 270$) та кластерів, що містять моновакансію.

Повну енергію металевої сфери, з вакансією у центрі, представлено у вигляді функціоналу електронної густини $E_{N,v}[n_v(r)]$. Просторовий розподіл електростатичного потенціалу $\phi_v(r)$ знаходиться розв'язанням рівняння Пуассона.

Потенціал іонізації $IP_{N,v}$ та спорідненість до електрона $EA_{N,v}$ для дефектного кластера визначалась як:

$$IP_{N,v} = E_{N,v}^+ - E_{N,v}, EA_{N,v} = E_{N,v} - E_{N,v}^-, \quad (4)$$

де $E_{N,v}^+$, $E_{N,v}^-$ – енергії сфери радіусом $R_{N,v}$ з надлишковим зарядом, $E_{N,v}$ – енергія нейтральної сфери.

На рис. 5 наведені результати обчислень IP і EA , для яких можна простежити різницю між бездефектними кластерами та дефектними, максимальна величина якої спостерігається при переході з повністю

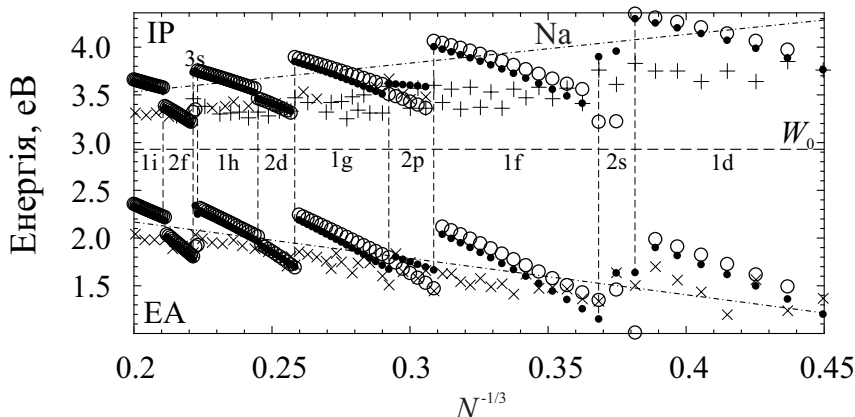


Рис. 5. Розмірна залежність потенціалу іонізації IP та спорідненості до електрону EA , для кластерів Na , обчислені безпосередньо за формулами (4) для суцільних кластерів (\bullet) та кластерів з моновакансією (\circ); ($+$ та \times) – експериментальні значення [8*] та [9*] відповідно

заповненої електронної оболонки на порожню. Зі збільшенням N , ця різниця нівелюється.

Використовуючи розраховані енергетичні характеристики та теорему Купменса, можна обчислити ємності металевих кластерів.

На рис. 6 для Na представлені результати обчислень ємностей C_N та $C_{N,v}$, нормованих на свій радіус R_N або $R_{N,v}$ (атомні одиниці), відповідно. Найбільша відмінність спостерігається для інтервалів N , в яких відбувається заповнення s - та p - електронних оболонок.

Енергія когезії $\varepsilon_N^{\text{coh}}$ (енергія зв'язку атомів в кластері, що припадає на один атом) визначається як $\varepsilon_N^{\text{coh}} = (NE_{\text{at}} - E_N)/N = E_{\text{at}} - E_N/N$.

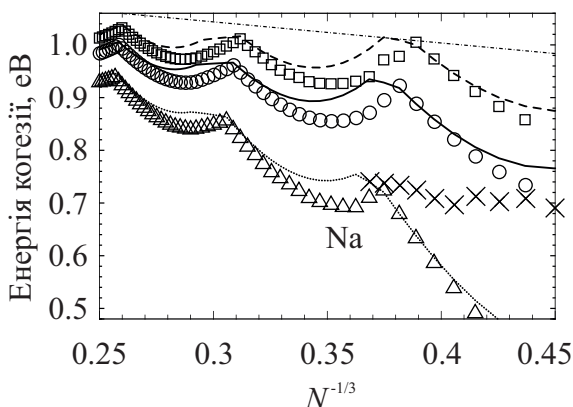


Рис. 7. Розмірна залежність енергії когезії ε^{coh} нейтральних та заряджених суцільних кластерів/кластерів з моновакансією Na; \times – експериментальні значення[10*]

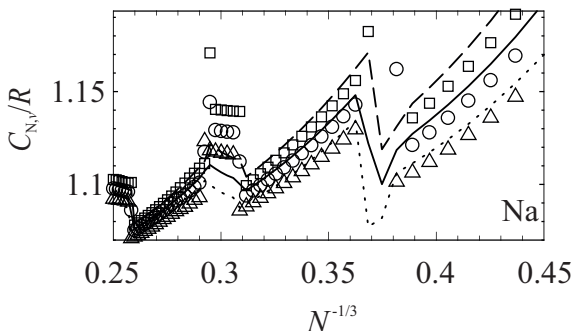


Рис. 6. Розмірні залежності нормованих ємностей суцільних кластерів/кластерів з моновакансією Na (\cdots/Δ , $-\circ$ та $--/\square$ відповідно, позначають позитивно заряджені, нейтральні та негативно заряджені кластери)

При $N \rightarrow \infty$, $\varepsilon_N^{\text{coh}} \rightarrow \varepsilon_{\infty}^{\text{coh}} \equiv \varepsilon^{\text{coh}}(r_0)$. Обчислені нами значення $\varepsilon^{\text{coh}}(r_0) = 1.16$ eВ для Na, добре узгоджуються з експериментальним значенням $\varepsilon_{\infty}^{\text{coh}} = 1.11$ eВ.

На рис. 7 співставлені залежності енергії когезії для суцільних та дефектних кластерів Na. Надлишковий позитивний/негативний заряд призводить до змен-

шення/збільшення енергії когезії.

Самоузгоджені обчислення $\varepsilon_{N,v}^{\text{vac}}$ для кластерів вимагають деталізації процесу утворення вакансії. Тому актуалізувалось питання визначення вигідності утворення вакансії за механізмами Шоткі $\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh}}$ (5) та “видування” пухирця $\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}}$ (5).

На рис. 8 приведені результати розрахунків за формулами (5).

$$\varepsilon_{N,v}^{\text{vac,Sh}} = [E_{N-1,v} + E_{\text{at}}] - E_N, \varepsilon_{N,v}^{\text{vac,blow}} = E_{N,v} - E_N. \quad (5)$$

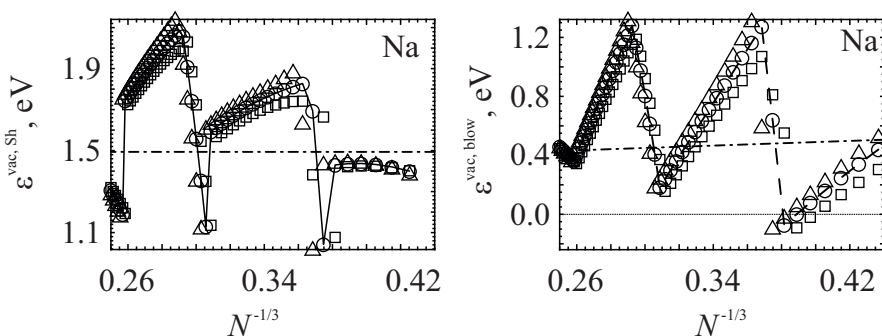


Рис. 8. Розмірна залежність енергії утворення вакансій для нейтральних (○), позитивно (Δ) та негативно (□) заряджених кластерів Na

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Встановлено закономірності впливу вакансій на енергетику позитронів у 3D-металах та енергетичні характеристики малих металевих кластерів, зокрема:

1. У моделі стабільного желе розглянуто непружне розсіяння позитронів на вакансіях металу, в результаті чого одержано вираз для залежності ймовірності локалізації позитрона у вакансії від його енергії до локалізації та температури металу. Розрахунки виконано з використанням самоузгоджених профілів вакансійних потенціалів і хвильових функцій позитронів в Al, Cu і Zn. Після усереднення по енергіях термалізованих позитронів значення швидкості локалізації позитрона у вакансії за температури топлення, наприклад Al, $\sim 10^{11} \text{ c}^{-1}$, що менше швидкості анігіляції, але за поряд-

ком величини збігається з нею. Формула для швидкості локалізації дозволяє підвищити точність значень концентрації вакансій у зразку, одержаних за даними позитронної променевої анігіляційної спектроскопії.

2. На основі аналізу концентрацій вакансій та інжектованих у 3D-метал позитронів вперше дано інтерпретацію зсуву енергетичного розподілу позитронів зворотної емісії, що спостерігається в експериментах. З урахуванням приповерхневого шару вакансій, заряджених локалізованими позитронами, який створює двовимірний бар'єр для позитронів зворотної емісії, для Al самоузгоджено обчислена величина відносної концентрації вакансій $\sim 0.2\%$ у такому двовимірному шарі, який відповідає зсув енергетичного розподілу у 1 eV.
3. Використовуючи довжину розсіювання електронів на вакансіях (борнівське наближення), розроблено аналітичну теорію вакансійного впливу на роботу виходу електронів з неперехідних 3D-металів і потенціал йонізації великих кластерів, які містять вакансії. Розраховано зумовлений вакансіями зсув енергії основного стану електронів у сферичному металевому кластері, представлений серією розмірних поправок, та визначено межі застосовності відповідного розвинення за степенями оберненого радіуса кластера R^{-1} : $N \geq 9.4 \cdot 10^3$ ($R > 4.5$ нм) та $N \geq 5.46 \cdot 10^4$ ($R > 6$ нм) для натрію та алюмінію відповідно. Отримані аналітичні вирази дозволяють підвищити точність значень концентрації вакансій у великих кластерах, отриманих з аналізу результатів фотоіонізаційних експериментів.
4. Методом Кона-Шема вперше розраховано квантово-розмірні залежності потенціалу йонізації, спорідненості з електроном, електричної ємності, енергії когезії та дисоціації для заряджених малих кластерів Rb_N , K_N , Na_N , Li_N , Mg_N і Al_N ($N \leq 270$) із моновакансією та без неї (для порівняння). Розмірні залежності цих величин "осцилюють" із наближенням до їхніх розмірних асимптот $\sim R^{-1}$ і прямують до відповідних характеристик нескінченних 3D-зразків. Встановлено, що магічні числа атомів для бездефектних кластерів і кластерів з вакансією відрізняються, особливо для магнію й алюмінію. Наявність навіть однієї вакансії й одиничного заряду у кластері приводить до помітних змін всіх характе-

ристик останнього.

5. Методом Кона–Шема розраховано квантово-розмірні залежності енергії утворення вакансії у заряджених малих кластерах за механізмами Шотткі та “видування пухирця”. Асимптоти розмірних залежностей для цих двох механізмів є відмінними одна від іншої та слабко залежать від числа атомів у кластері. Характер розмірної залежності енергії утворення вакансії від надлишкового заряду у кластері цілком визначається розмірними залежностями потенціалу йонізації кластера та споріднености з електроном.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1*. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей: Собр.избр.тр. / Я. И. Френкель. – Москва, Ленинград: Изд-во АН СССР, 1959. – Т. 3. – 460 с.
- 2*. Puska M. J. Theory of positrons in solids and on solid surfaces / M. J. Puska, R. M. Nieminen // Rev. Mod. Phys. – 1994. – Vol. 66, no. 3. – Pp. 841 – 897.
- 3*. Kresin V. Z. Shell structure and strengthening of superconducting pair correlation in nanoclusters / V. Z. Kresin, Y. N. Ovchinnikov // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74, no. 2. – Pp. 024514–1–024514–11.
- 4*. Halder A. Spectroscopy of metal “superatom” nanoclusters and high- t_c superconducting pairing / A. Halder, V. Z. Kresin // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 92, no. 21. – Pp. 214506–1–214506–9.
- 5*. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. – 1965. – Vol. 140, no. 4A. – Pp. A1133 – A1138.
- 6*. Perdew J. P. Stabilized jellium: Structureless pseudopotential model for the cohesive and surface properties of metals / J. P. Perdew, H. Q. Tran, E. D. Smith // Phys. Rev. B, PRB. – 1990. – Vol. 42, no. 18. – Pp. 11627 – 11636.
- 7*. Nielsen B. Study of solids by use of nonthermalized positrons / B. Nielsen, K. G. Lynn, Y. Chen // Phys. Rev. Lett. – 1986. – Vol. 57, no. 14. – Pp. 1789 – 1792.
- 8*. de Heer W. A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models / W. A. de Heer // Rev. Mod. Phys. – 1993. – Vol. 65, no. 3. – Pp. 611 – 676.

9*. Kostko O. Photoelectron spectroscopy of mass-selected sodium, coinage metal and divalent metal cluster anions / O. Kostko. – Breisgau, 2007. – 203 pp.

10*. Bréchnignac C. Dynamics of unimolecular dissociation of sodium cluster ions / C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, J. Weiner // J. Chem. Phys. – 1989. – Vol. 90, no. 3. – Pp. 1492 – 1498.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

I. Праці, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Бабич А. В. О локализации позитронов в вакансиях металла / А. В. Бабич, В. В. Погосов, **В. И. Рева** // ФТТ. – 2015. – Т. 57, № 11. – С. 2081 – 2089.

2. Бабич А. В. Расчет вероятности захвата позитрона вакансией металла и оценка вакансионного вклада в работы выхода электронов и позитронов / А. В. Бабич, В. В. Погосов, **В. И. Рева** // ФММ. – 2016. – Т. 117, № 3. – С. 215 – 223.

3. Бабич А. В. Оценка вакансионного вклада в работу выхода электронов и позитронов из металлов / А. В. Бабич, В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42, № 20. – С. 11 – 17.

4. Погосов В. В. Робота виходу електронів з металу та потенціал іонізації металевого кластеру, що містить вакансії / В. В. Погосов, **В. І. Рева** // Металлофізика и новейшие технологии. – 2017. – Т. 39, № 3. – С. 285 – 308.

5. Погосов В. В. Потенциал ионизации металлического кластера, содержащего вакансии / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // ФТТ. – 2017. – Т. 59, № 6. – С. 1043 – 1050.

6. Погосов В. В. К расчету энергий диссоциации, когезии, образования вакансии, прилипания электронов и потенциала ионизации малых металлических кластеров, содержащих моновакансию / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // ФММ. – 2017. – Т. 118, № 09. – С. 871 – 882.

7. Погосов В. В. Розмірні залежності енергетичних характеристик заряджених металевих кластерів, що містять моновакансію / В. В. Погосов, **В. І. Рева** // УФЖ. – 2017. – Т. 62, № 9. – С. 786 – 801.

8. Pogosov V. Energetics of charged metal clusters containing vacancies / V. Pogosov, **V. Reva** // J. Chem. Phys. – 2018. – Vol. 148, no. 4. – Pp. 044105–1 – 044105–17.

9. **Рева В. И.** Энергетические характеристики малых металлических кластеров, содержащих вакансию / **В. И. Рева**, В. В. Погосов // ЖТФ. – 2018. – Т. 88, № 2. – С. 183 – 193.

II. Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

10. Погосов В. В. Локализация позитронов в вакансиях металлов / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Збірник тез доповідей щорічної науково-практичної конференції серед викладачів, науковців, молодих учених, аспірантів і студентів ЗНТУ “Тиждень науки – 2015”. Запоріжжя, 13–17 квітня 2015. – Т. 1. – С. 325–326.

11. **Рева В. И.** Влияние вакансии металла на энергетику позитронов / **В. И. Рева**, В. В. Погосов // Збірник тез доповідей щорічної науково-практичної конференції серед викладачів, науковців, молодих учених, аспірантів і студентів ЗНТУ “Тиждень науки – 2016”. Запоріжжя, 18–22 квітня 2016. – Т. 1. – С. 274–275.

12. Погосов В. В. Вакансионный вклад в работу выхода электронов и позитронов из металла / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Тези доповідей VIII міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій”. Запоріжжя, 21–23 вересня 2016. – С. 257–259.

13. Погосов В. В. Расчет вероятности захвата и скорости аннигиляции позитрона в вакансии металла / В. В. Погосов, А. В. Бабич, **В. И. Рева** // Тези доповідей VIII міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій”. Запоріжжя, 21–23 вересня 2016. – С. 259–260.

14. Погосов В. В. Энергетика металлического кластера, содержащего вакансии / В. В. Погосов, **В. И. Рева** // Тези доповідей VIII міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій”. Запоріжжя, 21–23 вересня 2016. – С. 261–263.

15. **Рева В. И.** Розмірні залежності енергетичних характеристик заряджених металевих кластерів, що містять моновакансію / **В. И. Ре-**

ва // Збірник тез доповідей щорічної науково-практичної конференції серед викладачів, науковців, молодих учених, аспірантів і студентів ЗНТУ “Тиждень науки – 2017”. Запоріжжя, 18–21 квітня 2017. – Т. 1. – С. 547–549.

АНОТАЦІЯ

Рева В.І. Вплив вакансій на енергетичні характеристики електронів і позитронів у неперехідних металах та заряджених кластерах.– рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, 2018.

Виведено формулу локалізації позитрона у вакансії металу; виконано самоузгоджені розрахунки залежності швидкості локалізації позитронів у вакансіях Al, Cu і Zn від енергії вільних позитронів і температури металу. Дане якісне пояснення зсуву у енергетичному розподілі позитронів зворотної емісії, який спостерігається в експериментах з Al. Запропонована послідовна процедура знаходження методом функціонала густини залежності роботи виходу електрона від концентрації вакансій. Знайдено розмірно-залежний вакансійний внесок у потенціал іонізації. Визначено межі застосування даного підходу для радіусів кластера: $R > 4.5$ нм і $R > 6$ нм для Na і Al, відповідно. Виконані самоузгоджені обчислення профілів радіальних розподілів електронів і потенціалів для суцільних кластерів Rb_N , K_N , Na_N , Li_N , Mg_N і Al_N ($N \leq 270$) та кластерів, що містять моновакансію ($N \geq 12$). Це дозволило визначити повну енергію нейтрального і зарядженого дефектного кластера, на основі чого проведено прямі обчислення енергій дисоціації, когезії, утворення вакансії, спорідненості електронів і потенціалу іонізації, а також електричної ємності. Результати обчислень порівняні з асимптотиками і результатами для бездефектних кластерів. В моделі стабільного желе розраховано квантово-розмірні залежності енергії утворення вакансії для кластерів K, Na, Li, Mg і Al за механізмами Шоттки і “видування пухирця”, визначено їх асимптотичну поведінку.

ABSTRACT

Reva V.I. The influence of vacancies on the energy characteristics of electrons and positrons in non-transition metals and charged clusters.– Manuscript.

Thesis for candidate's scientific degree in physics and mathematics on the 01.04.07 speciality – Solid-State Physics. G.V. Kurdyumov Institute of Metal Physics NAS of Ukraine, 2018.

In the stable jellium model, inelastic scattering of positrons by vacancies of a metal is considered. This results in the expression for positron's positioning probability dependence in a vacancy vs of its energy before localization and temperature of the metal. The calculations are performed using self-consistent profiles of vacancy potentials and wave functions of positrons in Al, Cu and Zn. After energy averaging of thermalized positrons, the rate value of positron localization in a vacancy at a fuse temperature, such as Al, $\sim 10^{11} s^{-1}$, which is less than the annihilation rate, but by magnitude order coincides with it. The formula for the velocity of localization can increase the accuracy of the vacancies concentration values in the test-sample according to the positron radiation annihilation spectroscopy. On the analysis basis of the vacancies concentration and the injection of positrons into 3D-metal, the interpretation of the shift in energy distribution of the positrons during the reverse emission is given. This interpretation is observed in the experiments. Taking into account the near-surface layer of vacancies charged by localized positrons, which creates a two-dimensional barrier for positrons of reverse emission. For Al self-consistently calculated the value of the relative vacancy concentration ($\sim 0.2\%$) in such two-dimensional layer, which corresponds to the shift in the energy distribution by 1 eV. Using the scattering length of electrons in vacancies (Born approximation), an analytic theory of the vacancy effect on electron work function from non-transitional 3D-metals and the potential of large clusters ionization, which are containing vacancies, have been developed. Energy displacement of electrons' ground state in a spherical metallic cluster, which is presented by a series of dimensional corrections, are calculated. The limitations of applicability of the corresponding expansion in series by exponents of the cluster inverse radius are determined: R^{-1} : $N \geq 9.4 \cdot 10^3 (R > 4.5 \text{ nm})$ and $N \geq 5.46 \cdot 10^4 (R > 6 \text{ nm})$ for sodium and aluminum, accordingly. The obtai-

ned analytical expressions allow to increase the accuracy of concentration values of vacancies in large clusters, which are obtained from the analysis of the results of photoionization experiments. The quantum-dimensional dependences of the ionization potential, electron affinity, electric capacitance, cohesion and dissociation energies for charged small clusters Rb_N , K_N , Na_N , Li_N , Mg_N and Al_N ($N \leq 270$) with and without monovacance (for comparison) are calculated on the basis of the Kohn-Sham method. The dimensional dependences of these quantities are oscillating with approximation to their dimensional asymptotes $\sim R^{-1}$ and strive to the corresponding characteristics of infinite $3D$ -samples. It was found that the magic numbers of atoms for non-defect clusters and clusters with vacancies are different, especially for magnesium and aluminum. The presence of even one vacancy and a single charge in a cluster leads to noticeable changes in all characteristics of it. The Kohn-Sham method is used in calculation of the quantum-dimensional dependences of the energy of vacancy formation in charged small clusters by Schottky's and 'bubble blowing' mechanisms. Asymptotes of dimensional dependences for these two mechanisms are different from each other and are weakly dependent of the number of atoms in the cluster. The nature of the dimensional dependence of the vacancy formation energy from excess charge in the cluster is entirely determined by the dimensional dependences of the ionization potential of the cluster and the electron affinity.