
Měření doby života pozitronů a jeho využití při studiu kovových materiálů

Jakub Čížek, Praha

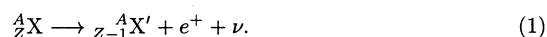
1. Úvod

Měření doby života pozitronů (PLS = Positron Lifetime Spectroscopy) je založeno na studiu interakce nízkoenergetických pozitronů s materiálem. Počátek a rapidní rozvoj této techniky spadá do 50. let a souvisí se zjištěním, že charakteristiky anihilačního procesu závisí téměř výhradně na stavu pozitron-elektronového systému v materiálu. Pozitronová technika má mnoho výhod pro studium pevných látek. Představuje nedestruktivní měřicí metodu s velkou citlivostí především k defektům v pevných látkách. Velmi často se např. používá PLS pro studium bodových defektů představujících volný objem (monovakance a shluky monovakancí), které jsou pod rozlišovací schopností transmisní elektronové mikroskopie. PLS umožňuje přitom, jak vyplývá z dalšího textu, velmi snadnou identifikaci těchto defektů, a proto je unikátní metodou pro jejich studium. Výhodou PLS je dále skutečnost, že není nutná žádná speciální technika přípravy vzorků.

2. Fyzikální základy PLS

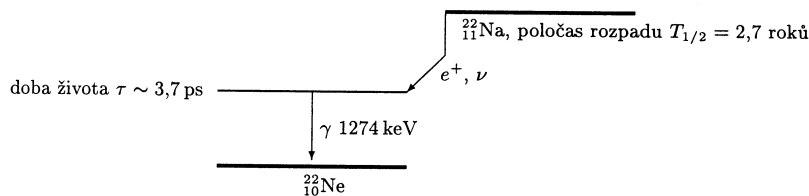
2.1. Zdroj pozitronů

Jako zdroj pozitronů nejčastěji slouží radioizotopy, které se rozpadají rozpadem β^+



Jádro A_ZX se rozpadá na ${}^A_{Z-1}X'$ za emise pozitronu e^+ a neutrina ν . Spektra kinetických energií emitovaných pozitronů pro různé β^+ zářiče jsou spojitá s typickými hraničními energiemi stovky až tisíce kiloelektronvoltů. Například pro nejčastěji používaný zdroj pozitronů ${}^{22}_{11}\text{Na}$ je střední hodnota kinetické energie emitovaných pozitronů ~ 270 keV a maximální energie $E_{\max} = 0,54$ MeV. Rozpad jádra ${}^{22}\text{Na}$ je znázorněn na obrázku 1.

Mgr. JAKUB ČÍZEK (1974), katedra fyziky nízkých teplot, Matematicko-fyzikální fakulta University Karlovy, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8.



Obr. 1. Rozpadové schéma jádra ^{22}Na .

2.2. Termalizace pozitronů

Po vniknutí do pevné látky snižuje pozitron velmi rychle svoji kinetickou energii z hodnoty řádově stovky kiloelektronvoltů až na energii $\sim \frac{3}{2} kT$ (tj. 0,039 eV při pokojové teplotě). Tento proces se nazývá termalizace. Pozitrony ztrácejí svoji energii několika procesy [9]. V oblasti vysokých energií pozitronu (nad ~ 100 eV) dominují energetické ztráty excitací vnitřních elektronů při kolizích pozitronu s jednotlivými atomy hostitelského materiálu. Tato počáteční fáze trvá velmi krátkou dobu (~ 1 ps). Při nižších energiích (zhruba nad 0,1 eV) je v případě kovových materiálů hlavním mechanismem excitace vodivostních elektronů. Charakteristická doba trvání této fáze je několik pikosekund. V poslední fázi, kdy je energie pozitronu již řádově zlomky elektronvoltů, dominuje rozptyl na fononech. Tato poslední fáze trvá nejdéle (přes 50 % celkové doby termalizace). V tabulce 1 jsou pro ilustraci uvedeny časy, které zabírají jednotlivé fáze termalizace pro případ Cu. Obecně je však celková doba potřebná pro termalizaci pozitronu v kovech zanedbatelná proti době života pozitronu, která činí řádově stovky pikosekund (viz sekce 2.5). Nakonec pozitron dosáhne v materiálu termální rovnováhy a jeho rychlost se řídí Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením se střední kvadratickou rychlostí

$$v_+ \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m^*}}, \quad (2)$$

kde k je Boltzmannova konstanta, T teplota a m^* efektivní hmotnost pozitronu, která obsahuje příspěvek od fononů, pozitronové pásové struktury a pozitron-elektronové interakce [10]. Typicky je v pevných látkách $m^* \simeq 1,5m$ [11], kde m je klidová hmotnost pozitronu. Tedy

$$v_+ [\text{nm/ps}] \simeq 5,5 \sqrt{T}. \quad (3)$$

2.3. Implantační profil

Hloubku průniku energetických pozitronů do materiálu během termalizace lze popsat empirickým implantačním profilem [12]

$$P(x) = \alpha_+ e^{-\alpha_+ x}. \quad (4)$$

Tab. 1. Pozitronové charakteristiky pro Cu.

doba termalizace^{a)}

excitace vnitřních elektronů $E > 100$ eV	0,92 ps
excitace vodivostních elektronů $E > 0,1$ eV	1,36 ps
rozptyl na fononech $E < 0,1$ eV	4,13 ps

difúzní koeficient	$D_+ = 1,7 \pm 0,5 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [1]
střední volná dráha	$l_+ \simeq 5,1$ nm
střední difúzní délka	$L_+ = 140$ nm ^{b)}
střední hloubka průniku	$1/\alpha_+ = 30$ $\mu\text{m}^c)$

Wignerův poloměr (definice viz vztah (14))	$r_s = 1,83$ [9]
Fermiho energie	$E_F = 7,0$ eV [2]

doba života volných pozitronů

experiment	$\tau_B = 114,5 \pm 0,1$ ps [3]
teorie	$\tau_B = 113$ ps [4]

pozitrony zachycené v defektech

defekt	doba života zachyceného pozitronu	vazebná energie pozitronu k defektu	specifická záchyťová rychlost
monovakance	180 ps [5]	1,1 eV [6]	$1,2 \pm 0,3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ at.}^d)$ [7]
dislokace	164 ps [8]	0,06 eV ^{e)} [4]	$0,6 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [3]

^{a)} Při výpočtu dob trvání jednotlivých fází termalizace bylo použito modelu termalizačního procesu uvedeného v [9].

^{b)} Tato hodnota platí pro neporušenou Cu (koncentrace defektů pod rozlišovací schopností PLS), kdy $L_+ = \sqrt{D_+\tau_B}$. Pokud bude materiál obsahovat defekty, bude L_+ kratší.

^{c)} Pro zářič ^{22}Na .

^{d)} Uvedené jednotky odpovídají koncentraci monovakancí vyjádřené jako počet monovakancí připadajících na jeden atom.

^{e)} Vazebná energie pozitronu pro dislokační čáru $[1\bar{1}2]$. Při záchyťu pozitronů do dislokací jsou však konečnými záchyťovými centry vakance vázané na dislokaci a stupně na dislokaci, kde je vazebná energie okolo 1 eV.

Hustota pravděpodobnosti $P(x)$, že pozitron se po termalizaci bude nacházet v hloubce x od povrchu vzorku, kterým do něj vstoupil, exponenciálně klesá. Střední hodnota vzdálenosti od povrchu, ve které se bude pozitron po termalizaci nacházet, je

$$1/\alpha_+ [\text{cm}] \simeq \frac{E_{\text{max}}^{1,4} [\text{MeV}]}{16\rho [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]}, \quad (5)$$

kde ρ je hustota materiálu a E_{max} je maximální kinetická energie pozitronů emitovaných β^+ zářičem. Pro zářič ^{22}Na je veličina $1/\alpha_+$ řádově 10 až 500 μm (např. pro Cu viz tabulku 1). Pozitrony tedy testují objemové vlastnosti materiálu.

Poznamenejme, že vztah (4) byl získán pro pozitrony emitované z β^+ zářiče se spojitým spektrem energií a se střední hodnotou energie řádově stovky kiloelektronvoltů. V současné době dochází k velkému rozvoji použití monoenergetických svazků pozitronů získaných moderací pozitronů emitovaných z β^+ zářiče na termální energie a následným urychlením těchto pozitronů v elektrickém poli [13]. Energie těchto svazků

pomalých pozitronů lze měnit a tím měnit hloubku průniku pozitronů. Většinou se používá rozmezí energií 0 až 30 keV. Tato technika má široké uplatnění při studiu vlastností povrchů a tenkých vrstev.

2.4. Formování pozitronia

Pozitron může zachytit jeden z elektronů, které ho obklopují v daném médiu, a vytvořit atom pozitronia (Ps), tj. vázaný stav pozitron-elektronového páru. Rozměr atomu Ps je dvojnásobek rozměru atomu vodíku, a proto k formování pozitronia dochází hlavně v molekulárních materiálech s relativně otevřenými strukturami (např. některé polymery). V kovech vlivem uzavřené struktury ke vzniku pozitronia prakticky nedochází. Přítomnost pozitronia však byla pozorována v nanokrystalických kovech připravených kompaktními jemnozrnnými prášky [14, 15, 16].

Vznik pozitronia je možný během termalizace pozitronu, když jeho energie leží v oblasti, kde není možný žádný jiný způsob snížení energie (tzv. Oreho oblast) [17]. Aby mohl pozitron zachytit elektron náležící molekule dané látky, musí mít kinetickou energii $E > E_i - E_{Ps}$, kde E_i je ionizační energie molekuly a E_{Ps} vazebná energie atomu Ps. Ve vakuu je $E_{Ps} = 6,8$ eV, ale v daném materiálu může být menší. Pokud je $E > E_i$, bude mít atom Ps kinetickou energii větší než svou vazebnou energii a rychle se rozpadne v kolizích s ostatními atomy. Konkurenční proces formování pozitronia představují neelastické srážky pozitronu (excitace elektronů molekul média) v případě, že $E > E_{ex}$, kde E_{ex} je nejmenší excitační energie elektronu. Vznik pozitronia je tedy nejpravděpodobnější během termalizace pozitronu v oblasti energií

$$E_i - E_{Ps} < E < E_{ex}. \quad (6)$$

V kovových materiálech však formování pozitronia konkuruje také excitace vodivostních elektronů, což je další důvod, proč zde ke vzniku pozitronia obvykle nedochází.

Pozitronium může vytvořit i termalizovaný pozitron [18] zachycením volného elektronu vzniklého ionizací při termalizaci pozitronu. V kovech však tento mechanismus není možný, protože vzniku vázaného stavu pozitronu s určitým vodivostním elektronem brání vzájemné stínění elektronů ve Fermiho plynu.

Základním stavem pozitronia jsou singletní stav 1S_0 (opačně orientované spiny, parapositronium p-Ps) a tripletní stav 3S_1 (suhlasně orientované spiny, orthopositronium o-Ps). Přitom $\frac{1}{4}$ atomů Ps vzniká v singletním stavu a $\frac{3}{4}$ v tripletním stavu. Doba života p-Ps při anihilaci na dva fotony je 125 ps (tj. srovnatelná s dobou života pozitronů v kovových materiálech). V případě o-Ps je anihilace na dva fotony zakázaná výběrovými pravidly [19]. Ve vakuu se proto o-Ps rozpadá emisí tří fotonů s dobou života 142 ns (tj. o více než tři řády delší než doba života p-Ps). Atomy o-Ps v pevných látkách se však rozpadají konkurenčním procesem, tzv. „pick off“ anihilací. Pozitron náležející atomu o-Ps v tomto případě anihiluje s „cizím“ elektronem z okolního prostředí, který má opačnou orientaci spinu. Tímto způsobem se doba života o-Ps v pevných látkách redukuje typicky na několik nanosekund.

2.5. Pozitron v termální rovnováze

Termalizovaný pozitron se rozptyluje téměř výhradně na fononech. Střední rozdělení hybnosti pozitronu se při tom nemění. V klasickém přiblížení vykonává tedy termalizovaný pozitron v materiálu téměř izotropní náhodný difúzní pohyb.

Difúzní koeficient pozitronů D_+ leží pro pevné látky v rozmezí 0,1 až 2 cm² s⁻¹ při pokojové teplotě. Rozptyl pozitronu na fononech vede k teplotní závislosti difúzního koeficientu [20]

$$D_+ \sim \frac{1}{\sqrt{T}}. \quad (7)$$

Střední volná dráha termalizovaného pozitronu (tj. střední vzdálenost, kterou pozitron urazí mezi dvěma rozptyly na fononech) je

$$l_+ = v_+ \tau_{\text{ph}}, \quad (8)$$

kde τ_{ph} je relaxační doba rozptylu pozitronu na fononech (v kovech řádově desítky femtosekund). Střední volná dráha pozitronu je tedy v kovech řádově jednotky nanometrů.

Střední difúzní délka L_+ pozitronu (tj. střední vzdálenost od místa termalizace, do které se pozitron dostane difúzním pohybem za svou dobu života) je

$$L_+ = \sqrt{D_+ \tau_I}, \quad (9)$$

kde τ_I je efektivní doba života delokalizovaného pozitronu. Střední difúzní délka tedy určuje velikost oblasti „prozkoumanou“ jedním pozitronem během jeho doby života v materiálu. Pro kovy je L_+ řádově stovky nanometrů. Vlnová délka λ_+ termalizovaného pozitronu je

$$\lambda_+ [\text{nm}] = \frac{2\pi\hbar}{m^*v_+} \simeq 5,2 \sqrt{\frac{293 [\text{K}]}{T [\text{K}]}}. \quad (10)$$

Positron tedy „prozkoumá“ objem řádově $\lambda_+^2 L_+$, tj. oblast obsahující okolo 10^7 atomů.

Vlnová délka λ_+ je vždy větší než meziatomová vzdálenost ($a \approx 0,1$ až $0,5$ nm) v pevných látkách. Termalizované pozitrony se v pevných látkách chovají jako vlny. Mluvíme proto o delokalizovaných (nebo volných) pozitronech. Poznamenejme, že naopak vlnová délka protonu je více než o tři řády kratší. Termalizovaný vodík a všechny další atomy se chovají v prostředí jako těžké klasické částice.

Anihilační rychlost λ_B delokalizovaného pozitronu v kovovém materiálu je úměrná překrytí pozitronové a elektronové hustoty [21]

$$\lambda_B = \pi r_e^2 c \hat{n}_-, \quad (11)$$

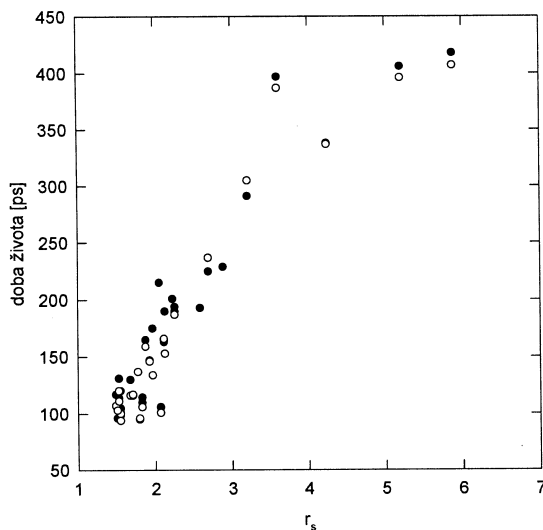
kde $r_e = e^2/(4\pi\epsilon_0 mc^2)$ je klasický poloměr elektronu a

$$\hat{n}_- = \int n_+(r_+) n_-(r_+) \gamma(r) d^3r, \quad (12)$$

de $n_+(r)$ a $n_-(r)$ je hustota pozitronů, resp. elektronů. Korelační faktor γ vyjadřuje zvýšení hustoty elektronů v místě pozitronu způsobené přitažlivou coulombickou interakcí. Delokalizovaný pozitron je v kovu obklopen oblakem elektronů a toto lokální zvýšení hustoty elektronů v místě pozitronu způsobuje podstatné zkrácení anihilační rychlosti λ_B . Tedy \hat{n}_- je efektivní hustota elektronů, kterou „pocituje“ pozitron. Jako doba života τ_B delokalizovaného pozitronu se označuje převrácená hodnota anihilační rychlosti

$$\tau_B = \frac{1}{\lambda_B}. \quad (13)$$

V kovech se doba života delokalizovaných pozitronů pohybuje v rozmezí 100 až 300 ps.



Obr. 2. Závislost doby života delokalizovaných pozitronů v různých kovech na parametru r_s , charakterizujícím hustotu vodivostních elektronů v kovu. Symboly ● označují experimentální hodnoty, převzaté z [22], teoretické hodnoty jsou označeny symboly ○ a byly převzaty z [23]. Hodnoty r_s jsou převzaty z [9].

Závislost doby života delokalizovaných pozitronů na hustotě vodivostních elektronů v daném materiálu ukazuje obrázek 2. Střední hustota vodivostních elektronů $\langle n_- \rangle$ v materiálu je zde charakterizována často používaným bezrozměrným parametrem r_s . Je to poloměr fiktivní koule obsahující právě jeden elektron v jednotkách Bohrova poloměru $a_0 = 0,0529$ nm. Tedy

$$\frac{4}{3}\pi(r_s a_0)^3 \langle n_- \rangle = 1. \quad (14)$$

2.6. Záchyt pozitronu

Potenciál, který pociťuje pozitron, je nižší v defektech, které představují volný objem (typickým příkladem jsou vakance a klastry vakancí). Je to způsobeno snížením odpuzivé interakce pozitronu s kladnými ionty mřížce. Lokalizovaný stav pozitronu v takovém defektu potom může mít nižší vlastní hodnoty energie než delokalizovaný stav. Dochází tedy k přechodu pozitronu z delokalizovaného stavu do lokalizovaného stavu v defektu. Tento proces se nazývá záchyt pozitronu v defektu. Rozdíl energie mezi delokalizovaným a lokalizovaným stavem je předán hostitelskému materiálu a určuje vazebnou energii E_B defektu pro pozitron. Záchyt pozitronu v kovech je tedy možný v takových defektech, které představují snížení hustoty kladných iontů mřížce (tzn. je možný záchyt pozitronu v dislokacích nebo na hranicích zrn, ale nedochází k záchytu pozitronů např. na intersticiálech).

Jako záchytová centra pro pozitron mohou v některých případech sloužit také precipitáty, tj. částice jiné fáze v dané matici (viz sekci 3.4).

Typická hodnota vazebných energií pozitronu k defektům je několik elektronvoltů. V tabulce 1 jsou pro ilustraci uvedeny vazebné energie pro různé typy defektů v Cu. Znamená to, že záchytová centra jsou tak hluboká, že únik zachyceného pozitronu zpět do delokalizovaného stavu nenastává a pozitron anihiluje jako zachycený v daném typu defektu. Anihilační charakteristiky zachyceného pozitronu se značně liší od delokalizovaného stavu a rozdíly jsou také mezi jednotlivými typy defektů. Důvodem je odlišná elektronová struktura defektů, především snížení hustoty lokalizovaných elektronů. Měření doby života pozitronů tak umožňuje získat informace o lokální elektronové struktuře jednotlivých defektů a také identifikaci jednotlivých typů defektů.

Díky snížení příspěvku lokalizovaných elektronů je celková hustota elektronů v defektu nižší než průměrná hustota v matici. Proto jsou doby života zachycených pozitronů delší než τ_B (např. pro monovakance v kovech typicky o 30 až 70 %).

Horní limitní hodnotu doby života pozitronu v kovových materiálech lze získat následující úvahou [22]. Předpokládejme, že pozitron anihiluje téměř výhradně s vodivostními elektrony. Tento předpoklad je pro pozitron zachycený v defektu s velkým volným objemem (kde předpokládáme nejdelší dobu života) zřejmě oprávněný. Pokud budeme nyní snižovat hustotu vodivostních elektronů, budou stále významnější korelační efekty mezi pozitronem a elektrony způsobené coulombovskou přitažlivou silou. V limitě velmi nízké, stále však nenulové hustoty vodivostních elektronů můžeme mluvit o pozitronu a „jeho“ elektronu, který ho sleduje díky přitažlivé interakci. Takto zkorelovaný pár pozitronu a elektronu může tvořit buď singletní (antiparalelní spiny) nebo tripletní (paralelní spiny) konfiguraci. Statistický poměr těchto dvou konfigurací je 1 : 3. Anihilační rychlost pozitronu je potom dána váženým průměrem anihilačních rychlostí p-Ps a o-Ps. Tedy

$$\lambda_{\infty} = \frac{1}{4} \lambda_{p\text{-Ps}} + \frac{3}{4} \lambda_{o\text{-Ps}} \quad (15)$$

a

$$\frac{1}{\tau_{\infty}} = \frac{1}{4} \frac{1}{\tau_{p\text{-Ps}}} + \frac{3}{4} \frac{1}{\tau_{o\text{-Ps}}} \quad (16)$$

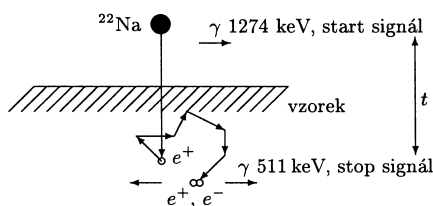
Doby života pozitronů v kovech tedy nemohou přesahovat hodnotu $\tau_{\infty} \simeq 500$ ps.

Poznamenejme, že vztah (16) předpokládá, že nedochází ke vzniku atomů Ps (jak je to v kovech obvyklé). Fyzikální význam vztahu (16) spočívá v tom, že dokonce i při velmi nízkých hustotách elektronů mění pozitron mnohokrát „svůj partnerský elektron“ během času τ_{∞} . Počet výměn je dostatečný na to, aby byl zachován poměr 1 : 3 singletní a tripletní konfigurace i přes velmi rozdílné anihilační rychlosti.

3. Aplikace PLS

3.1. Měření doby života pozitronů

Princip měření dob života pozitronů je znázorněn na obrázku 3 pro nejčastěji používaný zdroj pozitronů ^{22}Na .



Obr. 3. Princip měření doby života pozitronů. Měřená veličina pro daný pozitron je časový interval t mezi startovním a stopovacím signálem.

Při emisi pozitronu je během několika pikosekund (viz obrázek 1) vyzářen foton o energii 1274 keV, který je detekován a slouží jako startovní signál. Pozitron po vniknutí do materiálu žije jistou dobu v termální rovnováze a potom anihiluje s jedním z okolních elektronů. Při této anihilaci jsou vyzářena dvě γ kvanta o energii 511 keV. Jeden z těchto fotonů je opět detekován a slouží jako stop signál. Změřená doba života pozitronu je potom časový interval mezi detekcí startovního a stopovacího fotonu. Měření dob života se tedy rovná měření zpožděných koincencí. Na obrázku 4 je blokové schéma spektrometru pro měření dob života pozitronů. Zdroj pozitronů je obvykle připraven nanesením několika kapek roztoku $^{22}\text{NaCl}$ na tenkou fólii (tloušťka ~ 1 až $5 \mu\text{m}$), odpařením a překrytím zdroje stejnou fólií. Aktivita zářičů pro PLS je $\sim 1 \text{ MBq}$. Na každou stranu zářiče je pak umístěn identický plátek studovaného materiálu, jehož tloušťka musí být dostatečná ($> 0,1 \text{ mm}$), aby absorbovala všechny pozitrony (viz sekci 2.3).

Jak je patrné z obrázku 4, startovní signál 1274 keV je detekován startovním detektorem a stopovací signál 511 keV stopovacím detektorem. Detektor se skládá z rychlého scintilátoru (S), který je opticky spojen s rychlým fotonásobičem (PMT). Scintilátor slouží ke konverzi γ záření na fotony viditelného světla nebo UV záření. Obvykle se

Na obrázku 4 je ještě čárkovaně vyznačena pomalá větev, která pracuje se signálem varovaným na šířku řádově stovek nanosekund a umožňuje precizní energetický výběr. Signál z detektoru je v tomto případě veden přes integrační obvod s časovou konstantou $\sim 50 \mu\text{s}$ na spektroskopický zesilovač (SA) a dále na jednonálový analyzátor (SCA), který provádí přesný energetický výběr energie 1274 keV pro startovní, resp. 511 keV pro stopovací signál. Výstupní signál z TAC je akceptován pouze tehdy, jestliže mu odpovídá správná energie startovního a stopovacího signálu v pomalé větvi. Uspořádání s přidáním pomalou větví se nazývá rychlo-pomalé (fast-slow) a kromě možného zlepšení rozlišení umožňuje především odstranit distorze spektra vzniklé nedokonalým energetickým výběrem v rychlé větvi. Podrobné informace o distorzích spektra dobytá života pozitronů lze nalézt v [25] a [26].

3.2. Neporušený materiál

Uvažujme nyní nejjednodušší případ čistého, polykrystalického, dobře zrekrytalizovaného kovu, kde koncentrace všech typů defektů je pod rozlišovací schopností PLS. Všechny pozitrony anihilují v tomto případě se stejnou anihilační rychlostí. Označme $n(t)$ pravděpodobnost, že v čase t ještě nenastala anihilace pozitronu s elektronem v materiálu. Jako $t = 0$ zvolíme okamžik vniknutí pozitronu do materiálu (tj. v podstatě okamžik emise pozitronu). Platí tedy $n(t = 0) = 1$. S rostoucím časem bude $n(t)$ klesat podle vztahu

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\lambda_B n(t), \quad (17)$$

kde λ_B je anihilační rychlost delokalizovaného pozitronu v daném materiálu. Je tedy

$$n(t) = e^{-\lambda_B t}. \quad (18)$$

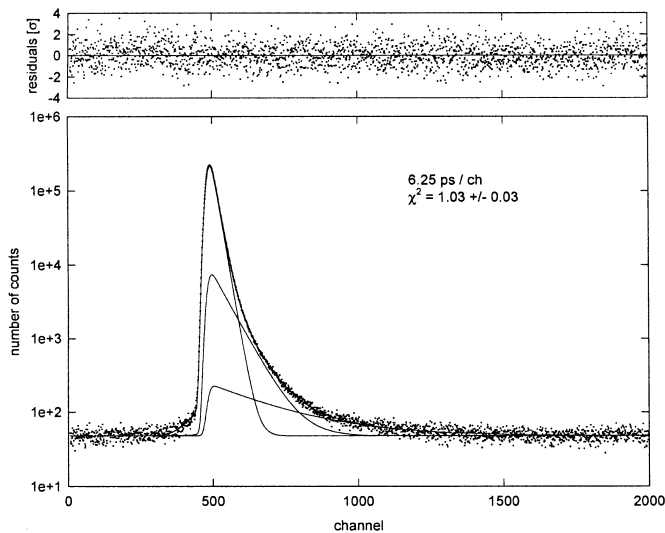
Při měření doby života pozitronu měříme, za jak dlouho po svém vniknutí do materiálu pozitron anihiloval. Tedy měříme rozdělení náhodné proměnné „okamžik, kdy pozitron anihiloval“ (měřeno od jeho vniknutí do materiálu). Ideální spektrum \mathcal{S}_{id} by tedy v tomto případě mělo tvar

$$\mathcal{S}_{\text{id}}(t) = -\frac{dn(t)}{dt} = \lambda_B e^{-\lambda_B t}. \quad (19)$$

Doba života volného pozitronu $\tau_B = 1/\lambda_B$ je potom střední hodnota tohoto rozdělení. Reálné spektrum \mathcal{S} je konvoluce ideálního spektra s rozlišovací funkcí R spektrometru. Příspěvek od náhodných koincidence přidává ještě pozadí B ,

$$\mathcal{S}(t) = \mathcal{S}_{\text{id}}(t) * R(t) + B, \quad (20)$$

kde symbol $*$ značí konvoluci. Rozlišovací funkce spektrometru R představuje odezvu na promptní koincidence a lze ji obvykle vyjádřit jako sumu 2 až 3 gausiánů. Její pološířka určuje rozlišení spektrometru. V kovových materiálech se často vyskytuje velmi krátká komponenta (pod 100 ps) na rozdíl třeba od polymerů, proto je nutné



Obr. 5. Spektrum dob života pozitronů vzorku Cu žíhaného při teplotě 850 °C po dobu 30 min.

použit spektrometr s co možná nejlepším rozlišením. Obvykle se u kvalitních spektrometrů používaných pro studium kovových materiálů dosahuje rozlišení okolo 200 ps. Na katedře fyziky nízkých teplot se podařilo dosáhnout velmi vysokého rozlišení 140 ps [27]. Dalším důležitým parametrem je rychlost nabírání spektra vyjádřená např. jako počet koincidencí za sekundu. Typické hodnoty se při studiu kovových materiálů pohybují od 20 do 100 koinc./s.

Při zpracování naměřeného spektra je tedy nutné získat z experimentálního spektra ideální spektrum S_{id} (obecně je to suma exponenciálních komponent) a rozlišovací funkci spektrometru R . Je tedy třeba provést dekonvoluci výrazu (20). Přitom počet komponent, ze kterých se skládá S_{id} , není obecně předem znám. Počet komponent, které lze ve spektru rozlišit, je ale omezen nejednoznačností rozkladu a statistikou, se kterou bylo spektrum změřeno. Obvykle je nutná statistika (tj. celková plocha spektra) několik milionů. Vzorek byl před měřením vyžhán 30 min. při teplotě 850 °C. Tím se dosáhlo dobře zrekrytalizovaného stavu se střední velikostí zrn ~ 1 mm. Koncentrace všech typů defektů je v tomto vzorku velmi nízká, hluboko pod rozlišovací schopností PLS. Společně s naměřeným spektrem jsou na obrázku znázorněny i komponenty, na které bylo spektrum rozloženo. Ideální spektrum tohoto vzorku je čistě jednokomponentní, tj. popsané vztahem (19). Dvě další slabé komponenty, které se v rozkladu na obrázku 5 objevují, představují příspěvek od anihilací pozitronů v samotném zářiči a fóliích, které zářič kryjí. Jako indikátor kvality fitu slouží hodnota χ^2 vztahená na počet stupňů volnosti, která by měla nabývat hodnoty blízké 1 [28], a dále chování reziduí (tj. rozdílu experimentální hodnoty a nafitované funkce pro

daný kanál) zobrazených v horní části grafu. Fyzikální údaj, který v tomto případě rozkladem spektra získáme, je doba života volných pozitronů τ_B v Cu. Tato změřená hodnota je společně s teoretickou uvedena v tabulce 1.

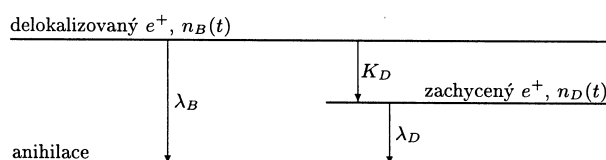
Na obrázku 5 je příklad experimentálního spektra dob života pozitronů pro měď čistoty 99,999 %.

3.3. Materiál s jedním typem defektů

Uvažujme nyní složitější případ, kdy studovaný materiál obsahuje jeden typ defektů a dochází k záchytu pozitronů na těchto defektech. Označíme $n_B(t)$ pravděpodobnost, že pozitron je v čase t v materiálu přítomen jako volný. Pravděpodobnost, že pozitron je v čase t zachycený v defektu, označíme $n_D(t)$. Platí tedy $n(t) = n_B(t) + n_D(t)$. Termalizovaný pozitron může nyní anihilovat jako volný s anihilační rychlostí λ_B nebo může být zachycen do defektu a anihilovat jako zachycený s anihilační rychlostí λ_D příslušící danému typu defektu. Pravděpodobnost záchytu volného pozitronu je dána záchytovou rychlostí K_D . Schematicky je celá situace znázorněna na obrázku 6. Pokud má být termalizovaný pozitron během svého setrvávání v materiálu zachycen v defektu, je nutné, aby se nejdříve difúzním pohybem dostal do blízkosti defektu a dále aby došlo k přechodu z delokalizovaného do zachyceného stavu. Existují tedy dva limitní případy:

- *Záchytem řízený proces*, kdy je záchytová rychlost určena procesem přechodu pozitronu z volného do zachyceného stavu. Doba potřebná k tomu, aby se pozitron dostal do blízkosti defektu, je v tomto případě zanedbatelná proti době potřebné pro přechod do zachyceného stavu. Střední vzdálenost jednotlivých defektů musí být v tomto případě podstatně menší než L_+ . Typickým příkladem je záchyt pozitronů v monovakancích při dostatečně velkých koncentracích.
- *Difúzí řízený proces*, kdy střední vzdálenost jednotlivých defektů je větší než L_+ . V tomto případě je záchytová rychlost pozitronu určena difúzí pozitronu k defektům. Typickým příkladem je záchyt pozitronů na hranicích zrn nebo ve větších precipitátech.

V obecném případě není možné zanedbat ani dobu potřebnou pro difúzi pozitronu k defektům, ani vlastní záchyt pozitronu v defektu.



Obr. 6. Schematické znázornění možných stavů pozitronu v materiálu s jedním typem defektů.

Kinetiku chování pozitronu v materiálu v případě záchytem řízeného procesu lze popsat pomocí konvenčního záchytového modelu [17], který je založen na následujících předpokladech:

1. zachycen může být jen termalizovaný pozitron,
2. nedochází k úniku zachyceného pozitronu zpět do delokalizovaného stavu,
3. defekty jsou rozmístěny náhodně.

Dostáváme tento tvar kinetických rovnic:

$$\begin{aligned}\frac{dn_B(t)}{dt} &= -(\lambda_B + K_D)n_B(t) \\ \frac{dn_D(t)}{dt} &= -\lambda_D n_D(t) + K_D n_B(t).\end{aligned}\tag{21}$$

Počáteční podmínky

$$n_B(t=0) = 1, \quad n_D(t=0) = 0\tag{22}$$

jsou vyjádřením předpokladu, že zachycen může být jen termalizovaný pozitron. Vyřešením soustavy diferenciálních rovnic (21) získáme

$$\begin{aligned}n_B(t) &= e^{-(\lambda_B + K_D)t} \\ n_D(t) &= \frac{K_D}{\lambda_B + K_D - \lambda_D} (e^{-\lambda_D t} - e^{-(\lambda_B + K_D)t}).\end{aligned}\tag{23}$$

Ideální spektrum dob života je v tomto případě dvoukomponentní

$$S_{id}(t) = -\frac{d(n_B + n_D)}{dt} = \lambda_I I_I e^{-\lambda_I t} + \lambda_{II} I_{II} e^{-\lambda_{II} t}.\tag{24}$$

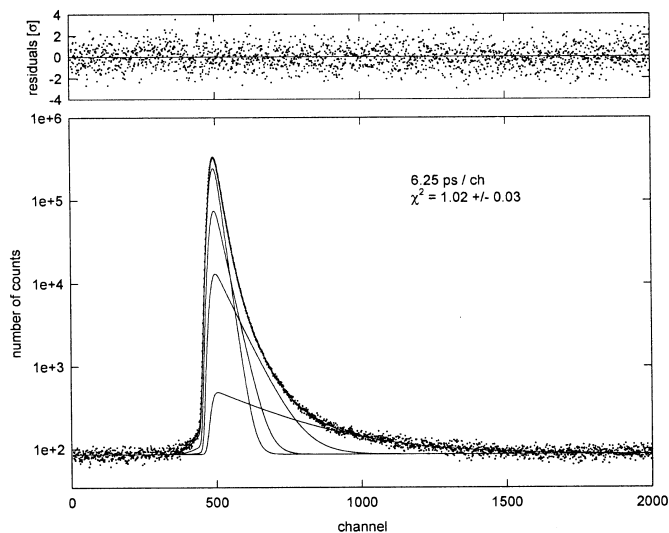
Dosazením (23) do (24) a srovnáním dostáváme pro doby života a relativní intenzity jednotlivých komponent

$$\begin{aligned}\tau_I &= \frac{1}{\lambda_I} = \frac{1}{\lambda_B + K_D}, & I_I &= 1 - I_{II}, \\ \tau_{II} &= \frac{1}{\lambda_{II}} = \frac{1}{\lambda_D}, & I_{II} &= \frac{K_D}{\lambda_I - \lambda_D}.\end{aligned}\tag{25}$$

Záchytová rychlost K_D je přímo úměrná koncentraci daného typu defektů c_D

$$K_D = \nu_D c_D,\tag{26}$$

kde konstanta ν_D se nazývá specifická záchytová rychlost a je charakteristická pro daný typ defektu. Komponenta s dobou života τ_{II} přísluší zachyceným pozitronům a její intenzita roste s rostoucí koncentrací defektů. Doba života τ_{II} však zůstává konstantní. První komponenta s dobou života τ_I je příspěvek od volných pozitronů. Doba života τ_I klesá s rostoucí koncentrací defektů. V případě, že $K_D \gg \lambda_B$, je doba života i intenzita první komponenty prakticky nula a dostáváme saturovaný záchyt



Obr. 7. Spektrum dob života pozitronů vzorku Cu (čistoty 99,99 %) plasticky deformované při pokojové teplotě.

pozitronů v daném typu defektů s jednokomponentním spektrem s dobou života $1/\lambda_D$. Pokud nastává saturovaný záchyt pozitronů, není možné získat údaj o koncentraci defektů.

K ověření platnosti předpokladů konvenčního záchytového modelu se často používá testování platnosti vztahu

$$\lambda_B = I_I \lambda_I + I_{II} \lambda_{II}. \quad (27)$$

Rozklad tohoto spektra na dvě komponenty dává

$$\begin{aligned} \tau_I &= 103 \pm 1 \text{ ps}, & I_I &= 72 \pm 3 \%, \\ \tau_{II} &= 165 \pm 4 \text{ ps}, & I_{II} &= 28 \pm 3 \%. \end{aligned}$$

První komponenta přísluší volným pozitronům, druhá komponenta pozitronům zachyceným v dislokacích. Z literatury známá doba života pozitronu v Cu-dislokaci je 164 ps [8] a souhlasí velmi dobře se změřenou hodnotou. Aplikací vztahu (27) dostáváme pro $\tau_B = 1/\lambda_B$ hodnotu $115,2 \pm 0,3$ ps, která v rámci dvou standardních odchylek souhlasí se změřenou dobou života delokalizovaných pozitronů v Cu $114,5 \pm 0,1$ ps (viz tabulku 1). Předpoklady konvenčního záchytového modelu jsou tedy splněny. Můžeme nyní aplikovat vztah (26) a vypočítat střední hustotu dislokací ve vzorku $\rho_D = (1,7 \pm 0,2) \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$. Pro specifickou záchytovou rychlost pozitronu do Cu-dislokace byla použita hodnota $\nu_D = 0,6 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [3].

V případě, kdy nelze zanedbat dobu potřebnou pro difúzi pozitronu k defektu, nelze konvenční záchyťový model použít, ale je třeba řešit přímo difúzní rovnici pozitronu v materiálu. Při limitním případě záchyťového procesu řízeného difúzí lze použít formálně stejně výrazy jako v konvenčním záchyťovém modelu. Význam záchyťové rychlosti je však jiný, K_D v tomto případě závisí na difúzním koeficientu pozitronu D_+ a nikoli na koncentraci defektů [29].

3.4. Jednotlivé typy defektů v kovech z hlediska PLS

- **Monovakance.** Doba života pozitronu v monovakancích v kovech se pohybuje v rozmezí 150 až 300 ps a vazebná energie je řádově několik elektronvoltů. Specifická záchyťová rychlost ν_{1V} pozitronů do monovakancí je 10^{14} až 10^{15} s^{-1} at. Minimální koncentraci monovakancí, kterou je možné ještě PLS detekovat, odhadneme s použitím vztahů (21), (26). Pokud bude K_D o dva řády menší než λ_B , lze ho již v rovnici (21) zanedbat. Řádově je $\lambda_B \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$, a tedy $K_D^{\text{min}} \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$. Podle vztahu (26) to odpovídá minimální koncentraci $c_{1V}^{\text{min}} \sim 10^{-7} \text{ at.}^{-1}$. Jestliže bude K_D o dva řády větší než λ_B , lze naopak ve vztahu (21) zanedbat λ_B a dostáváme tedy saturovaný záchyť pozitronů v monovakancích. Tomu odpovídá maximální detekovatelná koncentrace $c_{1V}^{\text{max}} \sim 10^{-2} \text{ at.}^{-1}$.
- **Klastry vakancí.** Doba života pozitronu v divakancích se příliš neliší od doby života v monovakancích. Významnější nárůst doby života nastává pro trivakance, které jsou již trojrozměrnými útvary. S rostoucím rozměrem klastru se monotónně zvětšuje doba života až k limitní hodnotě 500 ps. Závislost doby života pozitronu na rozměru klastru byla teoreticky vypočtena v [6]. Z doby života pozitronu v klastru vakancí lze tedy určit rozměr (volný objem) klastru. Pro malé klastry, složené z N vakancí ($N \leq 10$), je specifická záchyťová rychlost pozitronu ν_{NV}

$$\nu_{NV} \simeq N\nu_{1V}. \quad (28)$$

- **Dutiny (voids) a plynové bubliny.** Doba života pozitronu v dutinách ($r > 1 \text{ nm}$) je 450 až 500 ps nezávisle na velikosti dutiny. Je to způsobeno tím, že dochází k záchyťu pozitronu na povrchu dutiny. V případě, že dutina je vyplněna plynem, jsou naměřené doby života zachyceného pozitronu podstatně kratší a klesají s rostoucím tlakem plynu. Např. pro dutiny vyplněné Kr v Cu byla zjištěna doba života zachycených pozitronů v rozmezí 250 až 400 ps [30].
- **Dislokace.** Teoretické výpočty ukazují, že dislokační čára je poměrně mělkým záchyťovým centrem pro pozitrony (vazebná energie $\sim 0,1 \text{ eV}$) [4, 31]. Doba života pozitronu zachyceného v dislokaci je však jen nepatrně menší než doba života pozitronu v monovakanci. Předpokládá se proto, že konečným záchyťovým centrem není pro pozitrony dislokační čára, ale jsou zachyceny ve vakancích vázaných na dislokaci a ve stupních (jogs) na dislokaci. Specifická záchyťová rychlost ν_D pozitronů do dislokací je v kovech 10^{-5} až $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Počet dislokací se uvádí pomocí hustoty dislokací ϱ_D (počet dislokací protínajících jednotkovou plochu). Dolní limitní ϱ_D

detekovatelná ještě PLS je $\sim 10^{11} \text{ m}^{-2}$. Tato hodnota odpovídá dobře zrekrytalizovanému stavu polykrystalického materiálu. Pokud je naopak $\rho_D \sim 10^{16} \text{ m}^{-2}$, dochází k saturovanému záchytu pozitronů v dislokacích.

- **Hranice zrn.** Hranice zrn mohou sloužit jako záchytová centra pro pozitron. Pravděpodobnost záchytu pozitronu na hranici zrna je nezanedbatelná, pouze pokud střední lineární rozměr zrna nepřesahuje jednotky mikrometrů (tj. nepřesahuje příliš L_+ a je reálná šance, že se pozitron během své doby života na hranici zrna difúzním pohybem dostane). Záchyt pozitronů na hranicích zrn proto hraje významnou roli u nanokrystalických materiálů [14, 15, 16, 3]. Vzhledem k tomu, že rozměr zrna je vždy minimálně srovnatelný s L_+ , nelze tento proces považovat za řízený záchytem a je vždy nutno uvažovat difúzi pozitronu k hranici.
- **Precipitáty.** V různých materiálech v kontaktu jsou různé relativní polohy energetických hladin delokalizovaného pozitronu. „Atraktivita“ určitého materiálu pro pozitron je charakterizována afinitou pozitronu A_+ . Tuto veličinu lze pro konkrétní materiál vypočítat [23] a nabývá záporných hodnot o velikosti několika elektronvoltů. Význam afinity A_+ spočívá v tom, že rozdíl energií pozitronu ve dvou různých materiálech v kontaktu je právě rozdíl afinit pozitronu k těmto dvěma materiálům. Pozitron se vždy snaží obsadit nejnižší možnou energetickou hladinu, a proto přechází do materiálu s nižší afinitou. K záchytu pozitronu v precipitátu proto dojde, pokud rozdíl ΔA_+ afinity pozitronu k matici a k precipitátu je kladný a pokud je poloměr precipitátu větší než kritický poloměr r_c [11],

$$r_c [\text{nm}] = 0,31/\sqrt{\Delta A_+ [\text{eV}]} \quad (29)$$

Typicky r_c odpovídá řetězci 5 až 10 atomů. V případě nekoherentních a semikoherentních precipitátů je však možný záchyt pozitronů v defektech na rozhraní precipitátu a matrice nezávisle na afinitě pozitronu k precipitátu (např. [32]). Kromě toho je ještě možný záchyt pozitronu v defektech uvnitř precipitátu.

4. Závěr

PLS je nedestruktivní metoda umožňující studium mnoha jevů v kovových materiálech. Zkoumá objemové vlastnosti materiálu. Její hlavní význam spočívá ve studiu defektů, kde přináší informace o lokální elektronové struktuře daného defektu. PLS umožňuje identifikovat jednotlivé typy defektů v materiálu a určit jejich koncentraci. Experimentálně získané hodnoty lze porovnat s teoretickými modely.

L i t e r a t u r a

- [1] SOININEN, E., HUOMO, H., HUTTUNEN, P. A., MÄKINEN, J., VEHANEN, A., HAUTOJÄRVI, P.: *Phys. Rev. B* **41** (1990), 6227.
- [2] KITTEL, CH.: *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, Praha 1985.
- [3] ČÍŽEK, J., PROCHÁZKA, I., VOŠTRÝ, P., CHMELÍK, F., ISLAMGALIEV, R. K.: *Acta Physica Polonica A* **95** (1999), 487.

-
- [4] HÄKKINEN, H., MÄKINEN, S., MANNINEN, M.: *Phys. Rev. B* 41 (1990), 12441.
- [5] DLUBEK, G., BRÜMMER, O., MEYENDORF, N., HAUTOJÄRVI, P., VEHANEN, A., YLI-KAUPPILA, J.: *J. Phys. F* 9 (1979), 1961.
- [6] PUSKA, M. J., NIEMINEN, R. M.: *J. Phys. F* 13 (1983), 333.
- [7] KLUIN, J.-E., HEHENKAMP, TH.: *Phys. Rev. B* 44 (1991), 11597.
- [8] MCKEE, B. T. A., SAIMOTE, S., STEWARD, A. T., STOTT, M. J.: *Can. J. Phys.* 52 (1987), 117.
- [9] BRANDT, W.: In: *Proceedings of the International School of Physics „Enrico Fermi“*, Course LXXXIII. Ed. W. BRANDT, A. DUPASQUIER. North-Holland Publishing Company, Varenna 1983, 1.
- [10] BERGENSEN, B., PAJANE, E.: *Appl. Phys.* 4 (1974), 25.
- [11] HAUTOJÄRVI, P., CORBEL, C.: In: *Proceedings of the International School of Physics „Enrico Fermi“*, Course CXXV. Ed. A. DUPASQUIER, A. P. MILLS. IOS Press, Varenna 1995, 491.
- [12] BRANDT, W., PAULIN, R.: *Phys. Rev. B* 15 (1977), 2511.
- [13] LAWThER, D. W., SIMPSON, P. J.: *Defect and Diffusion Forum* 138–139 (1996), 1.
- [14] BIRNINGER, R.: *Mat. Sci. Eng. A* 117 (1989), 33.
- [15] WÜRSCHUM, R., SCHEYTT, M., SCHAEFER, H.-E.: *Phys. stat. sol. (a)* 102 (1987), 119.
- [16] SCHAEFER, H.-E., WÜRSCHUM, R., BIRNINGER, R., GLEITER, H.: *Phys. Rev. B* 38 (1988), 9545.
- [17] WEST, R. N.: In: *Positrons in Solids, Topics in Current Physics*, Vol. 12. Ed. P. HAUTOJÄRVI. Springer, Heidelberg 1979, 88.
- [18] BRANDT, W.: In: *Proceedings of the International School of Physics „Enrico Fermi“*, Course LXXXIII. Ed. W. BRANDT, A. DUPASQUIER. North-Holland Publishing Company, Varenna 1983, 510.
- [19] GOLDANSKII, V. I.: *Atomic Energy Rev.* 6 (1968), 3.
- [20] BERGENSEN, B., PAJANNE, E., KUBICA, P., STOTT, M. J., HODGES, C. D.: *Solid State Commun.* 15 (1974), 1377.
- [21] PUSKA, M. J., NIEMINEN, R. M.: *Rev. Mod. Phys.* 66 (1994), 841.
- [22] SEEGER, A., BANHART, F.: *Phys. stat. sol. (a)* 102 (1987), 171.
- [23] NIEMINEN, R. M.: In: *Proceedings of the International School of Physics „Enrico Fermi“*, Course CXXV. Ed. A. DUPASQUIER, A. P. MILLS. IOS Press, Varenna 1995, 443.
- [24] LEO, W. R.: *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1987.
- [25] DE VRIES, J.: *Positron Lifetime Technique with Applications in Material Science*. Delftse Universitaire Pers, 1987.
- [26] GOWOREK, T., GÓRNIAK, W., WAWRYSZCZUK, J.: *Nucl. Instr. and Meth. A* 321 (1992), 560.
- [27] BEČVÁŘ, F., LEŠTÁK, L., NOVOTNÝ, I., PROCHÁZKA, I., ŠEBESTA, F., VRZAL, J.: *Mat. Sci. Forum* 175–178 (1995), 947.
- [28] EADIE, W. T., DRYARD, D., JAMES, F. E., ROOS, M., SADOULET, B.: *Statistical Methods in Experimental Physics*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1971.
- [29] BRANDT, W., PAULIN, R.: *Phys. Rev. B* 5 (1972), 2430.
- [30] JENSEN, K. D., ELDRUP, M., PETERSEN, N. J., EVANS, J.-H.: *J. Phys. F* 18 (1988), 1703.
- [31] SMEDSKJAER, L. C., MANNINEN, M., FLUSS, M. J.: *J. Phys. F* 10 (1980), 2237.
- [31] BRAUER, G., LISZKAY, L., MOLNAR, B., KRAUSE, R.: *Nucl. Eng. Des.* 127 (1991), 47.