

元素周期表中元素单晶基于局域 密度理论的正电子寿命计算^{*}

陈祥磊 孔 伟 杜淮江 叶邦角[†]

(中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

(2009 年 3 月 19 日收到, 2009 年 4 月 3 日收到修改稿)

在局域密度近似理论(LDA)的基础上用中性原子叠加模型和有限插分方法(SNA-FD)计算了元素周期表中各种元素单晶的正电子体寿命和单空位寿命, 分析了不同结构的单晶中自由正电子的分布信息和湮没信息, 元素单晶的正电子寿命计算值与文献中的实验测量值相符合, 表明 LDA 基础上的 SNA-FD 方法可以作为单晶中正电子湮没理论计算的有效研究手段.

关键词: 局域密度近似理论, 正电子寿命

PACC: 3120J, 7870B

1. 引 言

元素周期表中各个元素的单晶在工农业生产中发挥着无可替代的作用, 研究各个元素单晶材料的电子结构, 缺陷类型等信息, 对元素单晶的制备和各种应用下的特殊处理都有着非常重要的指导意义.

正电子技术是利用分析热正电子与晶体中电子的湮没产生的光子的方法来研究材料的结构信息, 缺陷信息的一种实验和理论手段. 正电子技术对缺陷的高灵敏性以及它的无损检测优势, 使得正电子技术在现代的材料研究中发挥着越来越重要的作用^[1-6]. 正电子理论计算是正电子研究中的一个重要环节, 对于判断材料的晶体结构和材料中可能存在的缺陷类型都有着显著的作用, 在实验测量的基础上, 在一定结构的基础上的理论计算值与实验值的相符就可以判断出晶体的结构或者缺陷的可能类型, 因此正电子理论计算在材料的正电子研究中占据着重要的地位^[7-16].

2. 计 算

在局域密度理论(LDA)的基础上, 用 ATSUP 方

法计算正电子的湮没率^[7]. 其中正电子在材料中的势能看作正电子的库仑势能和关联势能之和, 即

$$V = V_{\text{corr}} + V_C, \quad (1)$$

其中 V_{corr} 表示正电子感受到的关联能, V_C 表示正电子感受到的库仑势能.

材料中的电子密度看作原子的电子密度的空间求和

$$n_-(r) = \sum_i n_{i\text{atom}}(r - a_i), \quad (2)$$

其中 $n_{i\text{atom}}$ 是单个原子的电子密度分布, 求和号下的 i 表示对所有原子求和, a_i 是原子的坐标.

材料中的库仑势能看作原子库仑势能的空间求和.

$$V_C(r) = \sum_i V_{i\text{atom}}(r - a_i). \quad (3)$$

求得正电子势能后代入 Schrödinger 方程中迭代求得正电子波函数 $\phi(r)$ 后得到正电子的密度分布 $n_+(r)$, 代入正电子的湮没率公式.

$$\lambda_v = \pi r_0^2 c \sum dv \cdot n_+(r) n_-(r) g(n_-). \quad (4)$$

对于价电子和核心电子, 增强因子 $g(n_-)$ 不同, 所以要分开计算正电子与价电子的湮没率 λ_v 和正电子与核心电子的湮没率 λ_c , 计算价电子湮没率时对于金属, 半导体和绝缘体增强因子也要根据不同的公式^[7].

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10675114, 10835006)资助的课题.

[†] E-mail: xlchen5@mail.ustc.edu.cn

对于导体 增强因子公式是

$$g(n_-) = 1 + 1.23r_s + 0.8295r_s^{3/2} - 1.26r_s^2 + 0.3286r_s^{5/2} + \frac{1}{6}r_s^3. \quad (5)$$

对于半导体 增强因子公式是

$$g(n_-) = 1 + 1.23r_s + 0.8295r_s^{3/2} - 1.26r_s^2 + 0.3286r_s^{5/2} + \frac{1}{6}\left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right)r_s^3. \quad (6)$$

对于绝缘体 增强因子公式是

$$g = 1 + 0.684 + 0.0240a_0^3\Omega \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2}, \quad (7)$$

其中 $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n_-}\right)^{1/3}$ ϵ_∞ 是介质的高频介电常数, a_0 是玻尔半径, Ω 是单胞体积.

正电子寿命



$$\tau = 1/\lambda = 1/(\lambda_v + \lambda_c). \quad (8)$$

3. 结果与分析

元素周期表中不同元素单质的单晶晶体结构不同,有面心立方,体心立方,简单立方,六方密排,正交等各种晶体结构.对于有多种同素异形体的元素单质,研究在室温下可以稳定存在的元素单质.对于常温下为气态或者液态的元素单质,研究在低温下的单晶形态时的正电子湮没信息.不同的晶体结构求得的正电子波函数分布不同,图1中列举了具有典型晶体结构的晶体中正电子波函数分布.正电子主要分布在原子之间的空隙中.在原子所在位置,正电子的出现概率为0.

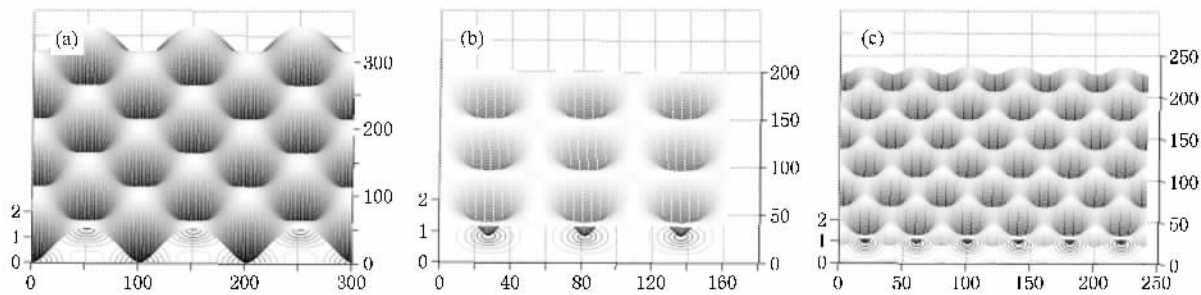


图1 几种典型晶体结构元素单质中的自由态正电子波函数分布 (a)面心立方 (b)体心立方 (c)立方密排

图2是几种典型结构的正电子湮没概率密度的分布.正电子湮没概率密度分布有两个区域比较大,一个是原子周围的圆环状分布,这是核心电子与正

电子湮没的贡献.一个是相互连成一片的大范围突起,这是价电子与正电子湮没的贡献.

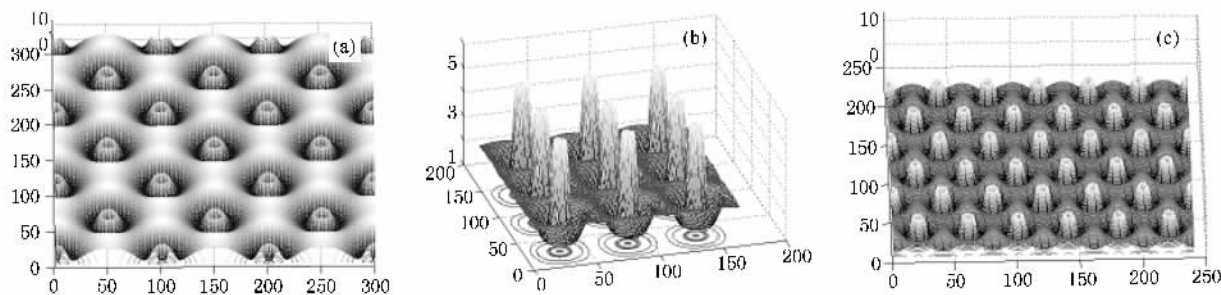


图2 几种典型晶体结构的元素单质中的自由态正电子湮没率密度分布 (a)面心立方 (b)体心立方 (c)立方密排

图3是几种典型结构的单空位附近的正电子波函数和湮没概率分布,每种晶格图(a)是单空位附近束缚态正电子的波函数分布(b)是单空位附近束缚态正电子的湮没率分布.不同晶体结构的晶体单空位俘获的束缚态正电子的波函数分布和湮没率分

布都相差很大.

计算出的元素单晶中的正电子寿命值以周期表形式在图4中列出(不知道高频介电常数实验数值的未列出最后结果).

把计算得到的自由态正电子寿命值与实验测量

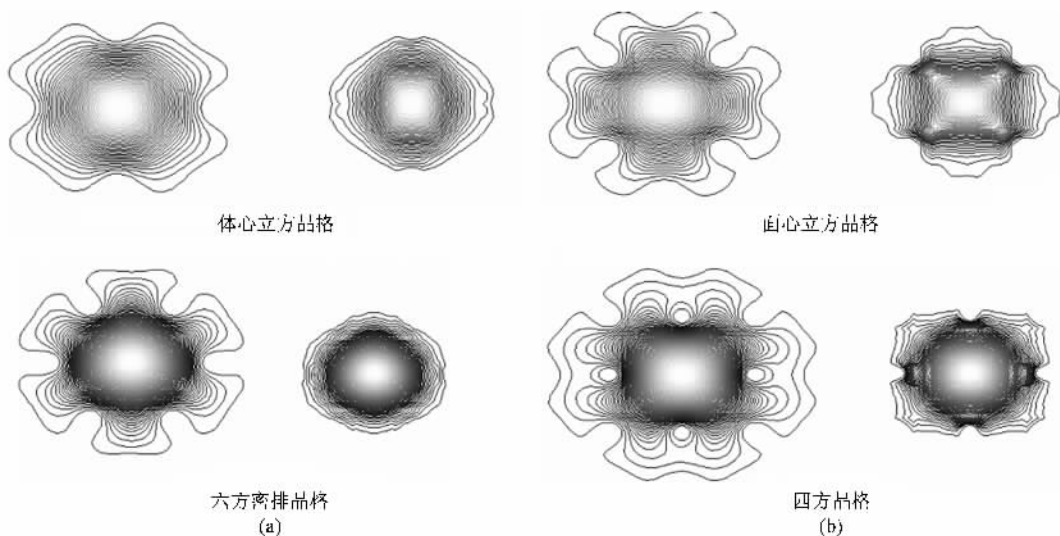


图 3 体心立方,面心立方,六方密排,四方晶格中的单空位附近的束缚态正电子波函数分布(a)和湮没率密度分布(b)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|------------------|---------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------|-------------------|---------|
| H / | | | | | | | | | | | | | | | | | | He / |
| Li 314 345 | Be 139 177 | | | | | Al 171 246 | | | | | | B / | C 111 135 | N / | O / | F / | Ne / | |
| Na 353 387 | Mg 245 320 | | | | | | | | | | | Al 171 246 | Si 215 236 | P 327 433 | S / | Cl / | Ar / | |
| K 399 429 | Ca 305 377 | Sc 231 302 | Ti 158 244 | V 125 204 | Cr 113 191 | Mn 119 206 | α -Fe 108 180 | α -Co 102 176 | Ni 104 178 | Cu 113 188 | Zn 114 217 | Ga 194 246 | Ge 221 254 | As 179 227 | Se 297 268 | Br / | Kr / | |
| Rb 401 433 | Sr 330 400 | Y 237 332 | Zr 172 273 | Nb 134 232 | Mo 111 204 | Tc 107 191 | Ru 101 181 | Rh 100 186 | Pd 113 157 | Ag 130 204 | Cd 165 244 | In 185 280 | β -Sn / | Sb 205 273 | Te 227 277 | I / | Xe / | |
| Cs 413 442 | Ba 330 402 | La — 259 | Hf 157 259 | Ta 119 217 | W 103 197 | Re 97 178 | Os 92 168 | Ir 92 162 | Pt 103 168 | Au 113 199 | β -Hg 164 249 | Tl 183 284 | Pb 187 286 | Bi 251 349 | Po 214 272 | At / | Ru — — | |
| Fr — — | Ra 331 402 | Ac 251 353 | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| γ -Ce 234 325 | Pr 235 329 | Nd 233 328 | Pm 267 327 | Sm 231 325 | Eu 289 377 | Gd 234 327 | Tb 228 323 | Dy 227 322 | Ho 227 321 | Er 223 319 | Tm 221 318 | Yb 277 364 | Lu 223 309 |
| Th 192 304 | Pa 169 265 | U 142 233 | Np 222 272 | Pu 169 228 | Am 212 294 | Cm 216 294 | Bk 207 283 | Cf 176 262 | Es — — | Fm — — | Md — — | No — — | Lr — — |

图 4 元素周期表中单晶的自由态正电子寿命和束缚态正电子寿命计算值

值进行比较,如表 1 中所示.可以看出用 LDA 方法计算得到的元素单晶中的自由态正电子寿命值大部分与实验测量值符合.把计算得到的元素单晶中的单空位寿命值与实验测量结果进行比较,如表 2 中所示.从表中可以看出,一部分的单空位的正电子寿命值与实验结果很接近,还有一部分的正电子寿命

值与结果相差较大.这可能与单空位晶格的固定有关.在计算单空位附近束缚的正电子湮没信息时假定了单空位附近的原子位置不变.可能部分金属的单空位使得周围格点上的原子发生了相对较大的移动,从而使得理论计算值与实验结果出现较大偏差,或者这可能是该方法的固有缺陷.

表 1 元素单晶正电子体寿命计算值与文献中实验测量值

| 元素单质符号 | 计算体寿命/ps | 文献实验体寿命/ps ^[17] | 元素单质符号 | 计算体寿命/ps | 文献实验体寿命/ps ^[17] |
|--------|----------|----------------------------|--------|----------|----------------------------|
| Li | 314 | 291 | Ge | 221 | 228 |
| Be | 139 | 137 | Rb | 401 | 406 |
| α(金刚石) | 111 | 107 | Y | 237 | 249 |
| Na | 353 | 338 | Zr | 172 | 164 |
| Mg | 245 | 225 | Nb | 134 | 120 |
| Al | 171 | 165 | Mo | 111 | 106 |
| Si | 215 | 219 | Pd | 113 | 98 |
| K | 399 | 397 | Ag | 130 | 130 |
| Sc | 231 | 230 | Cd | 165 | 184 |
| Ti | 158 | 150 | In | 185 | 196 |
| V | 125 | 124 | Cs | 413 | 418 |
| Cr | 113 | 110 | W | 103 | 105 |
| α-Fe | 108 | 111 | Pt | 103 | 99 |
| α-Co | 102 | 119 | Au | 113 | 116 |
| Ni | 104 | 109 | Tl | 183 | 226 |
| Cu | 113 | 120 | Pb | 187 | 204 |
| Zn | 144 | 153 | Gd | 234 | 230 |
| Ga | 194 | 198 | | | |

表 2 元素正电子单空位寿命计算值与文献中实验测量值

| 元素符号 | 单空位寿命计算值/ps | 文献实验值/ps ^[17] | 元素符号 | 单空位寿命计算值/ps | 文献实验值/ps ^[17] |
|------|-------------|--------------------------|------|-------------|--------------------------|
| Mg | 320 | 254 | Ag | 204 | 208 |
| Al | 246 | 244 | Gd | 244 | 252 |
| Si | 236 | 272 | In | 280 | 270 |
| Ti | 244 | 222 | W | 197 | 195 |
| V | 204 | 191 | Pt | 168 | 168 |
| Cr | 191 | 150 | Au | 199 | 205 |
| α-Fe | 180 | 175 | Tl | 244 | 258 |
| Ni | 178 | 180 | Pb | 187 | 204 |
| Cu | 188 | 180 | Bi | 251 | 240 |
| Zn | 217 | 220 | | | |
| Ge | 254 | 279 | | | |
| Zr | 273 | 252 | | | |
| Nb | 232 | 210 | | | |
| Mo | 204 | 170 | | | |

对于没有高频介电常数实验数据的元素单晶, 根据湮没率的计算公式得到单晶中正电子体寿命随

可能的高频介电常数的变化趋势图, 如图 5 所示. 从图中可以看出, 随着单晶高频介电常数的增大, 单晶

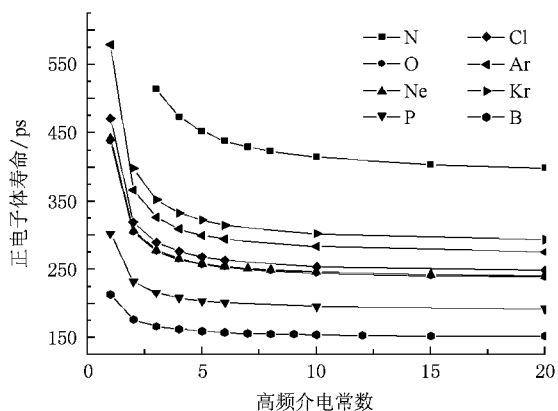


图5 单晶中正电子体寿命随可能的高频介电常数的变化趋势

中的正电子体寿命先迅速减小而后趋于稳定。

4. 结 论

基于局域密度近似理论(LDA)上的中性原子叠加模型和有限插分(SNA-FD)方法可以很好的计算元素周期表中元素单晶的自由态正电子寿命,计算出的结果大部分与实验测量值符合.单空位的束缚态正电子寿命计算值一部分与实验值符合,一部分与实验值相差较大,这可能是由于单空位计算时格点原子的固定化有关,也可能是该方法的固有缺陷.

[1] Dannefaer S , Mascher P , Kerr D 1974 *Phys. Rev. Lett.* **56** 2195
 [2] Jean Y C , SunDar C S , Bharathi A , Kyle J , Nakanishi H , Tseng P K 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 1593
 [3] Saarinen K , Laine T , Kuisma S , Nissilä J , Hautojärvi P 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 3030
 [4] Mackie R A , Singh S , Laverock J , Dugdale S B , Keeble D J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014102
 [5] Dlubek G , Shaikh M Q , Rätzke K , Faupel F 2008 *Phys. Rev. B* **78** 051505
 [6] Zhang H J , Wang D , Chen Z Q , Wang S J , Xu Y M , Luo X H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7333 (in Chinese) [张宏俊、王 栋、陈志权、王少阶、徐友明、罗锡辉 2008 物理学报 **57** 7333]
 [7] Puska M J , Nieminen R M 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 841
 [8] Campillo Robles J M , Ogando E , Plazaola F 2007 *J. Phys. : Condens. Matter* **19** 176222
 [9] Barbiellini B , Genoud P , Jarlborg T 1991 *J. Phys. : Condens.*

Matter **3** 7631

[10] Puska M J , Nieminen R M 1983 *J. Phys. F : Met. Phys.* **13** 333
 [11] Puska M J 1991 *J. Phys. : Condens. Matter* **3** 3455
 [12] Barbiellini B , Puska M J , Korhonen T , Harju A , Torsti T , Nieminen R M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 16201
 [13] Barbiellini B , Puska M J , Torsti T , Nieminen R M 1995 *Phys. Rev. B* **51** 7341
 [14] Sterne P A , Kaiser J H 1991 *Phys. Rev. B* **43** 13892
 [15] Chen X L , Kong w , Weng H M , Ye B J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3271 (in Chinese) [陈祥磊、孔 伟、翁惠民、叶邦角 2008 物理学报 **57** 3271]
 [16] Chen X L , Xi C Y , Ye B J , Weng H M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6695 (in Chinese) [陈祥磊、郗传英、叶邦角、翁惠民 2007 物理学报 **56** 6695]
 [17] Campillo Robles J M , Plazaola F 2003 *Defect Diffus. Forum* **141** 213

Calculation of positron lifetime of single crystals of elements of the periodic table with the theory of local density approximation^{*}

Chen Xiang-Lei Kong Wei Du Huai-Jiang Ye Bang-Jiao[†]

(*Department of Modern Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China*)

(Received 19 March 2009 ; revised manuscript received 3 April 2009)

Abstract

On the basis of local density approximation , superposed-neutral-atom model and the finite-difference method (SNA-FD) are used to calculate the positron bulk lifetime and positron monovacancy lifetime in crystals of elements of the periodic table . The distribution of positron wavefunction and positron annihilation rate are analyzed . The calculated results of positron bulk lifetime in elementary substance agree well with the experiment results in literatures , which shows that the method of SNA-FD is an effective method in the study of positron annihilation in elementary substance .

Keywords : local density approximation , positron lifetime

PACC : 3120J , 7870B

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10675114 , 10835006).

[†] E-mail : xlchen5@mail.ustc.edu.cn