第41卷 第9期 物 理 学 报 Vol. 41, No. 9
1992年9月 ACTA PHYSICA SINICA Sept., 1992

Fe-V-N稀合金中空位复合体特性的研究(II)*

王小刚[1)] 张宏
中国科学院上海冶金研究所，上海 200050

1991年8月14日收到；1992年1月10日收到修改稿

本文利用离散变分法，集团模型和三维数值弛豫技术，研究了 Fe-V-N 稀合金中 V-N-空位复合体的几何构型，正电子湮没特性和电子结构．根据正电子湮没寿命实验的结果和总能量极小原理，确定了V和N在 V-N-空位复合体中的最佳占据位置．分析了 V-N-空位复合体的成键特性和电荷转移情况．

PACC: 6170; 7110; 8160B; 7870B

一、引 言

我们曾应用正电子湮没技术研究了 Fe-V 合金渗N后的缺陷特性[1]，从实验上确定了该合金渗N后出现的空位型缺陷为 V-N-空位复合体，并测定了这种复合结构的正电子湮没寿命值和空位形成能．正电子湮没技术虽然能很好地分辨空位和空位复合体，及得到空位复合体的大概形态，但不能确定空位复合体的具体几何构型的原子坐标位置，这是正电子湮没技术的不足之处． 本文旨在利用从第一性原理出发的局域密度泛函理论·离散变分电荷自洽法[2]、集团模型[3]和三维数值弛豫技术[4]对 V-N-空位复合体进行结合能、电子结构和正电子湮没特性计算研究．通过总结合能和正电子湮没寿命的计算，并根据正电子湮没寿命实验结果，确定V和N在 Fe 单空位中的占据位置，分析 V-N-空位复合体的成键特性和电荷转移情况．

二、计 算 方 法

本文采用的是局域密度泛函集团近似[3]，电子结构计算则采用 Ellis 等人[2]发展起来的离散变分电荷自洽 X_α 方法 (DV-SCC-X_α)，该方法的主要特点在于久期方程中矩阵元的计算用离散点求和来代替积分，文献 [2] 对此方法已进行详细介绍，这里不再赘述．

集团结合能由下式给出[3]：

---

* 国家自然科学基金资助的课题．

1) 现在工作单位：湖南师范大学物理系，长沙 410006．

$$E_b = E_{tot} - E_{tot}^{ref}, \tag{1}$$

其中

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i f_i - \frac{1}{2}\int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int n(r)[E_{xc}(r) - V_{xc}(r)]dr + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu} \frac{Z_\mu Z_\nu}{r_{\mu\nu}}, \tag{2}$$

E_{tot}^{ref} 为组成集团的原子为自由原子时的能量之和，在（2）式中，V_{xc} 为交换关联势，E_{xc} 为相应交换关联能。

正电子波函数由数值弛豫法迭代求解[4,5]，即

$$\phi_{ijk}^{+,n+1} = \frac{\phi_{(i+1)jk}^{+,n} + \phi_{(i-1)jk}^{+,n} + \phi_{i(j+1)k}^{+,n} + \phi_{i(j-1)k}^{+,n} + \phi_{ij(k+1)}^{+,n} + \phi_{ij(k-1)}^{+,n}}{6 + 2h^2(V_{ijk}^{+} - \varepsilon^{+,n})}, \tag{3}$$

其中（i, j, k）对应空间网格点，n 为迭代次数，h 为网格间距，V_{ijk}^{+} 为正电子有效势，它由离散变分法求解给出，$\varepsilon^{+,n}$ 为正电子本征值，可以表示为

$$\varepsilon^{+,n} = \left[\sum_{ijk} -\frac{1}{2h^2}\phi_{ijk}^{+,n}(\phi_{(i+1)jk}^{+,n} + \phi_{(i-1)jk}^{+,n} + \phi_{i(j+1)k}^{+,n} + \phi_{i(j-1)k}^{+,n} + \phi_{ij(k+1)}^{+,n} + \phi_{ij(k-1)}^{+,n} - 6\phi_{ijk}^{+,n}) + V_{ijk}^{+,n}|\phi_{ijk}^{+,n}|^2\right] \Big/ \left[\sum_{ijk}(\phi_{ijk}^{+,n})^2\right]. \tag{4}$$

在局域密度近似下，非均匀电子气体中正电子寿命 τ 或湮没率 λ 可以表示为[6]

$$\frac{1}{\tau} = \lambda = \int dr |\phi^{+}(r)|^2 \Gamma(n^{-}(r)), \tag{5}$$

其中

$$\Gamma(n^{-}) = \pi r_0^2 c n^{-}(1 + 1.23r_s + 0.8295r_s^{3/2} - 1.26r_s^2 + 0.3286r_s^{5/2} + r_s^3/6), \tag{6}$$

r_0 为经典电子半径，c 为光速，$r_s = (3/4\pi n^{-})^{1/3}$。

集团由 13 个 Fe 原子，一个V原子和一个N原子组成，具有 C_{1h} 的点群对称性，图 1 表明了这一集团，取图 1 中空位中心为坐标原点，x 轴沿 [111] 方向，y 轴沿 [110] 方向，z 轴沿 [001] 方向。根据集团的对称性，N原子和V原子仅在 xz 平面内变化位置。bcc Fe 的晶格常数取 5.416au。为了减少计算量，在计算中冻结了V原子的 1s，2s，2p，3s 轨道，xz 平面上空位最近邻四个 Fe 原子的 1s，2s，2p，3s 轨道，其余 Fe 原子的 1s，2s，2p，3s，3p 轨道。Kohn-Sham-Slater 交换参数 α 取为 0.7。

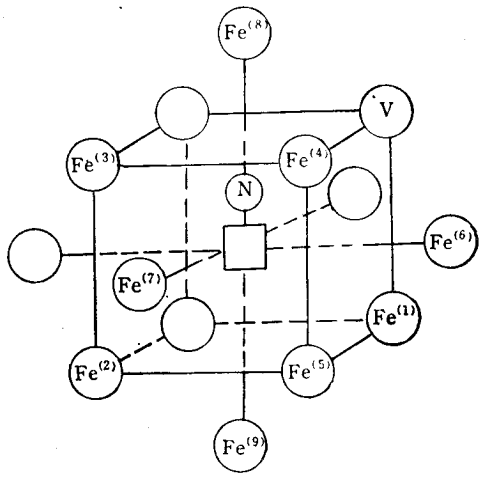

图 1　$Fe_{13}VN$ 集团，其中正方形为空位

由于V原子和N原子的位置都是待定的，情况比较复杂，这里采用了两种判据来决定V原子和N原子的位置：

1）集团的结合能最小；

2）计算所得的正电子湮没寿命与实验值符合.

为了减少计算量，首先采用正电子寿命判据初步估计N原子可能占据的位置，然后采用能量逐点优化法来确定V原子和N原子的平衡几何构型. 所谓能量逐点优化法，就是找到平衡构型附近计算点，对每一特定的体系可变参数，用一抛物线函数去逼近位能面上相应曲线. 这里V和N在 xz 平面内变化位置，每个原子都有两个坐标变化参数. 因已有文献[7]对此方法进行了详细介绍，这里不作描述.

三、结果与讨论

整个计算是这样进行的：首先设V原子固定于被替换的Fe原子的格点位置上，求出N处于八面体中心位置（$z=2.708$au）时系统的正电子寿命，此时，正电子寿命 τ_v 为171ps，与纯Fe中单空位的寿命值相近，也就是说N原子处于八面体中心位置，对空位的正电子寿命值影响较小；这与正电子湮没寿命的实验结果不符[1]，因此体系不可能处于此种几何构型. 那时再将N置于空位中心，计算得正电子寿命为 113ps，这与纯Fe的基体寿命相近，对照正电子湮没寿命实验结果可知[1]，体系也不可能处于此种几何构型.

表1 V原子固定在Fe原子格点上的 $Fe_{13}VN$ 集团中N与其它原子的交叠集居数分布

N-V	0.239	N-Fe(5)	0.031
N-Fe(1)	−0.007	N-Fe(6)	−0.144
N-Fe(2)	0.000	N-Fe(7)	−0.152
N-Fe(3)	0.149	N-Fe(8)	0.093
N-Fe(4)	0.210	N-Fe(9)	−0.028

仍设V原子处于Fe原子的格点，沿[001]方向变化N的位置，求得集团结合能最小处的坐标为 $z=1.91$au，此时系统的正电子寿命为 152ps，但这与实验值不符. 表1给出此时N原子与其它各原子的交叠集居数[9]，可以看出，V-N 间交叠集居数大于 Fe-N

表2 $Fe_{13}VN$ 集团的 Mulliken 集居数分布（au）

	1s	2s	2p	ΔQ
N	1.9998	1.8467	3.8027	−0.6491
	3p	3d	4s	ΔQ
V	5.9763	3.5577	1.2440	0.2220
Fe(1)	5.9956	6.5246	1.5031	−0.0233
Fe(2)	5.9970	6.5105	1.5052	−0.0126
Fe(3)	5.9956	6.4964	1.4229	0.0851
Fe(4)		6.5078	1.3935	0.0987
Fe(5)		6.5065	1.5137	−0.0201
Fe(6)		6.5500	1.4374	0.0126
Fe(7)		6.5256	1.4478	0.0265
Fe(8)		6.5221	1.3852	0.0928
Fe(9)		6.5286	1.4217	0.0496

注：$\Delta Q=Q_a-Q_c$，Q_a 为自由状态原子的电子电荷量；Q_c 为组成集团后原子的电子电荷量.

之间的，说明 V-N 间相互作用较强。因此考虑V原子向空位内弛豫，同时认为 Fe 原子仍固定在原来格点上。根据能量逐点优化法，经过繁复的计算，得体系结合能最小时V原子的位置为 $x=3.462$au，$z=2.432$au，N原子的位置为 $z=1.591$au，$x=0.110$au，此时对应的正电子寿命为 138ps，与实验值[1]接近。我们确定集团的此种几何构型为最佳构型。此时的正电子束缚能为 0.95eV。

表 2 和表 3 分别为集团原子的 Mulliken 集居数分布和N与其它原子的交叠集居数分布[8,9]。由表 2 知，N趋向于吸引电子，N周围原子的电子向N原子转移，而 V-N 之间电子转移量最大。由表 3 知，N和V的交叠集居数也最大，这说明 V-N 之间以较强的共

表 3　$Fe_{13}VN$ 集团中N原子与其它原子的交叠集居数分布

N-V	0.326	N_{1s}-V_{3p}	0.000
N-Fe(1)	−0.009	N_{1s}-V_{3d}	0.000
N-Fe(2)	0.001	N_{1s}-V_{4s}	−0.002
N-Fe(3)	0.137	N_{2s}-V_{3p}	−0.028
N-Fe(4)	0.232	N_{2s}-V_{3d}	0.101
N-Fe(5)	0.026	N_{2s}-V_{4s}	−0.046
N-Fe(6)	−0.105	N_{2p}-V_{3p}	−0.051
N-Fe(7)	−0.155	N_{2p}-V_{3d}	0.355
N-Fe(8)	0.083	N_{2p}-V_{4s}	−0.003
N-Fe(9)	−0.027		

价键形式结合。从表 3 看出，N原子的 2p 电子与V原子的 3d 电子交叠集居数较大，这表明 V-N 的键合作用主要是N原子的 P 电子与V原子的 d 电子成键，N原子的 s 电子与V原子的 d 电子成键较弱，而V和N原子的 s 电子之间不成键。

表 3 表明，Fe-N 之间的交叠集居数都小于 V-N 之间的交叠集居数，这表明 V-N 之间具有较强的相互作用。V将优先捕获N和空位形成 V-N-空位复合体。V-N 之间较强的相互作用，也许是 V-N- 空位复合体的形成能较小的原因之一。

本工作是在吴自良教授指导下完成的。

[1] 王小刚、张　宏，物理学报，本期.
[2] A. Rosen, D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill, *J. Chem. Phys.*, **65**(1976), 3629.
[3] B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends and D. Post, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 2132.
[4] M. J. Puska, R. M. Nieminen, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 5382.
[5] H. Hakkinen, S. Makinen and M. Manninen, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 12441.
[6] J. O. Jensen, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**(1989), 10595.
[7] 廖沐真、吴国是、刘洪霖，量子化学从头计算方法，清华大学出版社，北京，(1984). 122 页.
[8] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**(1955), 1833.
[9] E. Steiner 著，潘道皑，钮泽富译，分子波函数的确定和解释，上海科学技术出版社，上海，(1983). 176 页.

A STUDY ON CHARACTERISTICS OF THE VACANCY COMPLEX IN Fe-V-N DILUTE ALLOY (II)

WANG XIAO-GANG ZHANG HONG

Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050

(Received 14 August 1991; revised manuscript received 10 January 1992)

ABSTRACT

The discrete variational method, cluster model and a fully-three dimensional numerical relaxation technique are used to study the atomic configuration, positron annihilation characteristics and electronic structure of the V-N-vacancy complex in the dilute Fe-V-N alloy. Optimum location of nitrogen and vanadium in the V-N-vacancy complex is determined, according to the result of the positron annihilation lifetime experiment and minimizing the total energy. The bond characteristics and charge transfer in the V-N-vacancy complex are analyzed.

PACC: 6170; 7110; 8160B; 7870B