

# 金属中点缺陷的电子结构和缺陷谱

顾秉林 楼永明 高乃飞 熊家炯

(清华大学物理系)

1985年1月16日收到

## 提 要

本文以胶体模型为基础,利用密度泛函理论和局域密度近似研究了过渡金属 Cr, Fe, Ni 和贵金属 Cu 中空位型缺陷、氢杂质、空位-杂质复合体的电子结构以及以正电子湮没寿命表征的缺陷谱. 表明了用正电子湮没寿命谱研究金属点缺陷电子结构和缺陷尺度大小的可行性.

## 一、引 言

近几年来,从原子尺度和电子结构角度研究金属缺陷的工作已取得了较大进展<sup>[1-3]</sup>,这些理论研究开始发展成为“缺陷谱学”. 从实验上说,正电子湮没技术已日益成为研究金属点缺陷(或类点缺陷)的极为有力的工具. 正电子同固体中电子湮没的寿命正比于湮没处的电子密度,因此,正电子湮没实验能提供固体缺陷电子结构和缺陷尺度的信息. 但问题的复杂性在于:正电子处于电子的多体系统中,湮没实验的结果并不直接反映固体中电子的本来面目,因此必须对此作出正确的理论分析.

本文以胶体模型为基础,利用密度泛函理论和局域密度近似系统地研究了某些过渡金属 Cr, Fe, Ni 和贵金属 Cu 中点缺陷和类点缺陷的电子结构以及以正电子湮没寿命为表征的缺陷谱. 它们包括:1)单空位和2, 3, 4, 6, 9, 10, 13, 15 空位(我们称之为类点缺陷)的电子结构;2)氢杂质的电子结构;3)空位-杂质复合体的电子结构. 在此基础上,进一步考虑了d层电子的影响,计算了正电子在上述不同金属缺陷中的湮没寿命,并同 Puska<sup>[3]</sup> 的无相互作用原子模型计算结果进行了比较. 这些结果不但有益于认识和理解缺陷的微观性质,而且为正电子湮没实验工作者提供了许多较为系统的金属缺陷谱的理论数据.

## 二、理 论 方 法

从理论上描述金属缺陷的电子结构和以正电子湮没寿命表征的缺陷谱,其关键在于获得缺陷系统的电子、正电子波函数及相应的能量本征值. 薛定谔方程是定量描述上述问题的出发点. 电子运动的哈密顿量为

$$H = H_{el,kin} + H_{cl-el} + H_{cl-ion}, \quad (1)$$

其中  $H_{\text{el,kin}}$  表示系统中电子的动能项,  $H_{\text{el-el}}$  表示电子与电子之间的相互作用势能项,  $H_{\text{el-ion}}$  表示电子与固定离子间的相互作用势能项.

我们在胶体模型近似下讨论问题, 即把处于固定格点上的离子电荷看成是均匀分布的正电荷海, 电子处于离子所产生的平均外势场中运动. 假如我们用  $n_0$  表示完整金属中正电荷的平均密度分布,  $n_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  表示金属-缺陷系统的正电荷密度. 那么在胶体模型近似下, 对完整金属晶体, 有

$$n_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = n_0. \quad (2)$$

对于本征点缺陷或类点缺陷, 例如半径为  $a$  的空位, 则有

$$n_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = n_0 \theta(r - a), \quad (3)$$

其中  $\theta(r - a)$  是阶跃函数, 它定义为

$$\theta(r - a) = \begin{cases} 1 & r \geq a; \\ 0 & r < a. \end{cases} \quad (4)$$

对于非本征点缺陷, 例如氢在金属中的间隙位置, 有

$$n_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = Z_1 \delta(\mathbf{r}) + n_0, \quad (5)$$

$Z_1$  是杂质原子的核电荷数. 对于空位-杂质复合体, 有

$$n_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = Z_1 \delta(\mathbf{r}) + n_0 \theta(r - a). \quad (6)$$

实际上(6)式是金属-缺陷系统正离子电荷的一般表达式, (6) 式中  $Z_1$  和  $a$  取不同参量值, 可以演化为(2), (3), (5)式情况.

在方程(1)的第二项中, 除了库仑势外, 还包括电子间的交换和关联作用. Hohenberg, Kohn 和 Sham 所提出的密度泛函理论<sup>[4,5]</sup>, 恰当地处理了这种相互作用. 在这种理论体系中, 相互作用电子气的基态能仅仅是电子密度  $n(\mathbf{r})$  的函数, 依据变分原理, 电子波函数满足如下方程组:

$$\{-\nabla^2 + V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r}), \mathbf{r}]\} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}),$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{占据态}} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2,$$

$$V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r}), \mathbf{r}] = \phi(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})], \quad (7)$$

其中  $\varepsilon_i$  和  $\varphi_i$  分别是电子的能量本征值和波函数,  $n(\mathbf{r})$  是坐标为  $\mathbf{r}$  处的电子密度,  $V_{\text{eff}}$  是电子所感受到的有效势,  $\phi(\mathbf{r})$  是静电势, 它可由泊松方程获得

$$\nabla^2 \phi = -4\pi[n(\mathbf{r}) - n_{\text{ext}}(\mathbf{r})], \quad (8)$$

$n_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  为胶体模型近似下的正电荷密度分布.  $V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$  是交换关联势, 它是交换关联能  $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$  对电子密度  $n(\mathbf{r})$  的导数, 对于任意的电子密度  $n(\mathbf{r})$ , 人们很难给出  $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$  的精确表达式, 然而当  $n(\mathbf{r})$  在空间变化足够慢时, 局域密度近似<sup>[4]</sup>可以给出较为理想的结果, 即

$$E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (9)$$

其中  $\varepsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$  是密度为  $n(\mathbf{r})$  的均匀电子气中每个电子的交换关联能, 它的值为

$$\varepsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = -\frac{0.9163}{r_s[n(\mathbf{r})]} - 0.112 + 0.0335 \ln r_s[n(\mathbf{r})]$$

$$-\frac{0.02}{0.1 + r_s[n(\mathbf{r})]},$$

$r_s$  是表征电荷密度的无量纲参量, 它与局域电荷密度的关系为

$$1/n(\mathbf{r}) = \frac{4}{3} \pi(r_s a_0)^3 \quad \text{或} \quad r_s = \left[ \frac{4}{3} \pi n(\mathbf{r}) \right]^{-1/3} a_0^{-1},$$

其中  $a_0$  为玻尔半径.

自洽地解方程组(7), 我们能够获得金属点缺陷的电子结构. 知道了电子结构后, 就可以处理正电子问题.

正电子在这种缺陷系统的波函数, 能够用类似电子的方法获得, 它满足如下的薛定谔方程:

$$\{-\nabla^2 + V_+[n(\mathbf{r}), \mathbf{r}]\} \varphi_+(\mathbf{r}) = \varepsilon_+ \varphi_+(\mathbf{r}). \quad (10)$$

与方程组(7)的第一个方程比较, 两者唯一的区别是势函数. 利用密度泛函理论和局域密度近似, 正电子在这个系统中所经受的势函数  $V_+$  能够表示为

$$V_+[n(\mathbf{r}), \mathbf{r}] = E_0 \theta(r - a) + \{V_{\text{corr}}^+[n(\mathbf{r})] - V_{\text{corr}}^+(n_0)\} + \phi[n(\mathbf{r})], \quad (11)$$

其中  $E_0$  是正电子在完整金属中的零点能,  $V_{\text{corr}}^+$  是正电子和电子的关联势<sup>[6]</sup>,  $\phi[n(\mathbf{r})]$  是正电子-缺陷静电势, 它精确地等于电子-缺陷静电势的负值, 可由方程(8)获得. 方程(11)中不存在交换势, 因为电子和正电子之间没有交换能存在, 虽然正电子之间存在交换能, 但是在实际测量正电子湮没寿命时, 可以认为在任意给定时刻只有一个正电子存在于金属中.

知道了电子和正电子在缺陷系统中的波函数和能量本征值, 不仅能使我们认识缺陷的微观机理, 而且从前者我们可以获得正电子的湮没寿命. 目前, 人们对正电子被金属缺陷捕获而发生湮没的机理已经研究得比较清楚<sup>[7]</sup>. 正电子在非均匀电子气中的寿命  $\tau$  或湮没率  $\lambda$  可以表示为<sup>[7]</sup>

$$\frac{1}{\tau} = \lambda = \int d\mathbf{r} |\varphi_+(\mathbf{r})|^2 \Gamma[n(\mathbf{r})]. \quad (12)$$

这里  $\Gamma[n(\mathbf{r})]$  是电子密度  $n(\mathbf{r})$  的函数, 对于均匀电子气

$$\Gamma[n(\mathbf{r})] = 2 + 134n_0. \quad (13)$$

此时正电子波函数  $\varphi_+$  是平面波, 由此得

$$1/\tau = \lambda = \Gamma[n_0] \int d\mathbf{r} |\varphi_+(\mathbf{r})|^2 = \Gamma(n_0). \quad (14)$$

显然  $\Gamma(n_0)$  就是均匀电子气中的正电子湮没率. 在处理金属的点缺陷或类点缺陷时, 特别是含有 d 层电子的金属时, 三个修正是必要的: 1) 由于正电子波函数与束缚得更紧的内层电子波函数的交迭可能不为零, 特别是与 d 层电子的交迭不能忽略, 因此  $\Gamma$  应由两部分电子密度引起: 一是价电子密度  $n_v(\mathbf{r})$ ; 另一个是内层电子密度  $n_{in}(\mathbf{r})$ , 即:

$$\Gamma[n(\mathbf{r})] = \Gamma_v[n_v(\mathbf{r})] + \Gamma_{in}[n_{in}(\mathbf{r})].$$

2) 可以认为价电子对正电子的响应与自由电子是相同的, 所以对于只存在价电子的区域(例如空位内), 能够应用(13)式, 但常密度  $n_0$  被局域电子密度  $n_v(\mathbf{r})$  取代, 有

$$\Gamma[n(\mathbf{r})] = \Gamma_v[n_v(\mathbf{r})] = 2 + 134n_v(\mathbf{r}). \quad (15)$$

3) 在既存在价电子又存在内层电子的区域(例如空位之外), 两类电子的影响必然同时存

在,我们采用 West<sup>[8]</sup> 重正化电子密度方法,引入有效电子密度  $n_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ . 重正化按下式进行:

$$n_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = n_v(\mathbf{r})(1 + \Gamma_{\text{in}}/\Gamma_v). \quad (16)$$

显然  $\Gamma_{\text{in}}/\Gamma_v$  反映了内层电子对有效电子密度的贡献,人们称它为增强因子,其值可以从角关联或其它一些实验中获得. 重正化的电子密度相应于电子气的局域密度,因此能够应用方程(13),有

$$\Gamma[n(\mathbf{r})] = 2 + 134n_{\text{eff}}(\mathbf{r}). \quad (17)$$

自治地解电子、正电子的本征值和波函数以及正电子湮没寿命的数值计算程序,最近已在清华大学 DPS 8 计算机上完成,利用这些程序,我们研究了几种过渡金属 Cr, Fe, Ni 和贵金属 Cu (见表 1 的点缺陷电子结构和以正电子湮没寿命表征的缺陷谱.

表 1 几种金属的有关参数

| 金 属 | 原子组态           | Z | $E_0(\text{eV})$ | $R_{ws}$ | $r_s(n_0)$ | $\Gamma_{\text{in}}/\Gamma_v$ |
|-----|----------------|---|------------------|----------|------------|-------------------------------|
| Cr  | $3d^5 4s^1$    | 1 | 6.30             | 2.68     | 2.68       | 2.8110                        |
| Fe  | $3d^6 4s^2$    | 2 | 5.94             | 2.67     | 2.12       | 1.1095                        |
| Ni  | $3d^8 4s^2$    | 2 | 6.01             | 2.60     | 2.06       | 0.9479                        |
| Cu  | $3d^{10} 4s^1$ | 1 | 5.11             | 2.67     | 2.67       | 2.1630                        |

### 三、结果和讨论

#### 1. 空位、空位团的电子结构和正电子湮没寿命谱

严格说来,只有单空位属于点缺陷,但本文也将讨论 2, 3, 4, 6, 9, 10, 13 和 15 空位团. 正如方程(3)所暗示的,我们采用了球对称空间近似.

图 1 表示金属 Fe 中 1, 4, 9, 15 空位存在时电子密度分布(见 (a))和正电子密度分布(见(b)). 其中横坐标为实空间距离,以玻尔半径  $a_0$  为单位,为了看清电子密度尾部分

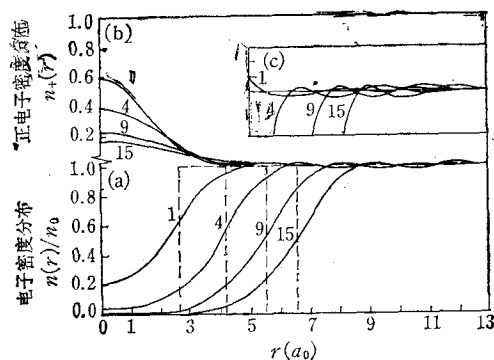


图 1 数标 1, 4, 9, 15 分别表示单空位、4 空位、9 空位和 15 空位; (c) 表示电子在远离空位时的密度分布

布情况,纵坐标的尺度放大了,表示在图 1(c) 中. 由图 1 可以看出: 由于空位的存在,电子被排斥于空位之外而正电子被捕获于空位之中. 随着空位尺度的增加,空位中心区域对电子的排斥力增加,但对正电子的吸引力减弱,所以无论是电子还是正电子,密度分布都变得更加平坦;在空位表面区域,电子密度分布梯度增加而正电子密度分布愈加趋于零,这意味着随着缺陷尺度增加,正电子的大部分局域在空位中.

空位的存在,不但影响到空位内电子和正电子的分布,而且在远离空位处也都受到影响. 在那里,电子密度分布出现了 Friedel 振荡(见图 1(c)),这说明缺陷与基质的相互作用扩延到整个金属空间.

表 2 列出计算获得的几种空位型缺陷的正电子寿命谱. 从表 2 中可以看出: 随着空位尺度增加,寿命增加. 因此利用正电子湮没寿命表征缺陷电子结构和缺陷尺度的大小是可行的. 计算结果还表明: 当空位尺度相当大时,正电子湮没寿命达到某一极限值(表 2 中未列入),此极限值大体上与正电子在该材料表面的湮没寿命相近,此时可以认为空洞内表面效应起了主导作用.

为了便于比较,我们将 Puska 等人<sup>[3]</sup>于 1983 年的理论计算值也列于表 2 中,他们是从无相互作用原子模型出发而获得这些数据的. 两种模型的计算结果定性上是完全一致

表 2 正电子湮没寿命表征的空位型缺陷谱(单位 ns)

| 金 属<br>空 位 | Cr  | Fe  |          | Ni  |          | Cu  |
|------------|-----|-----|----------|-----|----------|-----|
|            | 本工作 | 本工作 | Puska 结果 | 本工作 | Puska 结果 | 本工作 |
| 0          | 120 | 110 |          | 110 |          | 122 |
| 1          | 177 | 171 | 190      | 168 | 184      | 180 |
| 2          | 238 | 223 | 197      | 217 | 203      | 235 |
| 3          | 280 | 262 | 232      |     |          | 278 |
| 4          | 308 | 290 | 262      | 283 | 263      | 307 |
| 6          | 359 | 329 | 304      | 321 | 288      | 346 |
| 9          | 383 | 367 | 294      |     |          | 381 |
| 10         | 390 | 375 | 334      |     |          | 388 |
| 13         |     |     |          | 388 | 376      | 406 |
| 15         | 419 | 407 | 385      |     |          |     |

的,定量上略有差异,我们认为这两种模型实际上是两种极限情况,它们互为补充,给出了各种空位正电子寿命谱的大体范围,例如对于 Fe, 2 空位所对应的正电子湮没寿命谱应在 197—223ns 之间.

## 2. 间隙氢杂质

当氢杂质引入到完整金属后,它究竟以什么形式存在于金属中? 这不仅是理论工作者关心的课题,而且对解决象氢脆等实际问题有重要意义. 人们常常从比较简单的化学键观点出发,提出过几种推测,其中有 1) 氢以负离子形式 ( $H^-$ ) 存在; 2) 氢以中性原子形式 ( $H^0$ ) 存在; 3) 氢以正离子形式 ( $H^+$ ) 存在. 这些不同观点在解决不同领域的某些问题确实起过某种作用,但从我们的观点看,这种分类未免过分简化了目前所研究的问题.

我们回答这一问题的途径是考察电子电荷在实际空间的分布。当一个氢原子引入到金属中,它贡献了一个电子和一个质子,首先正电荷的空间分布将发生变化,由均匀分布  $n_0$  变为  $n_{\text{ext}} = \delta(\mathbf{r}) + n_0$  (见方程(5)),其次电子密度也将发生改变。由于金属-氢杂质系统仍然是电中性的,电子密度的改变  $\delta n(\mathbf{r})$  对整个空间的积分应为 1,即

$$\int \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1. \quad (18)$$

考虑到这一条件,解自洽方程组(7),便可获得间隙氢杂质存在下的电子空间分布。

计算结果表明:对于处在电子气中的质子,存在一个类  $s$  电子的较弱束缚态,在金属 Cu 中质子对电子的束缚能仅为 0.135eV (见表 3)。当束缚态上获得两个电子时,系统的能量最低,那么我们有

$$\int \delta n_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2. \quad (19)$$

这里  $\delta n_b(\mathbf{r})$  表示束缚态上电子密度的改变,倘若以  $\delta n_{sc}(\mathbf{r})$  表示散射态上电子密度的改变,那么

$$\delta n(\mathbf{r}) = \delta n_b(\mathbf{r}) + \delta n_{sc}(\mathbf{r}). \quad (20)$$

由 (18)–(20) 式得

$$\int \delta n_{sc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -1. \quad (21)$$

这意味着由于氢杂质引入,在散射态上存在一个空穴。这个结果与 Jena<sup>[2]</sup> 处理简单金属的结果是一致的。

为了进一步说明金属中间隙氢杂质电子结构与  $H^-$ ,  $H^0$  和  $H^+$  的区别和联系,我们还计算了质子电荷屏蔽半径,它指的是电子密度积分满足于

$$\int_0^R \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 \quad (22)$$

的最小的  $R$  值。表 3 从四个方面比较了金属 Cu 中处于间隙位置的氢杂质和  $H^-$ ,  $H^0$  以及  $H^+$  的区别与联系。

表 3 金属 Cu 中间隙氢杂质的电子结构与自由  $H^-$ ,  $H^0$ ,  $H^+$  电子结构的比较

|         | 束缚能 (eV) | 束缚态电子数 | 散射态电子数 | 质子电荷屏蔽半径 ( $a_0$ ) |
|---------|----------|--------|--------|--------------------|
| $H^+$   |          | 0      | 0      |                    |
| $H^0$   | 13.6     | 1      | 0      | $\gg 2$            |
| $H^-$   | 0.748    | 2      | 0      | $< 2$              |
| Cu 中氢杂质 | 0.135    | 2      | -1     | $\approx 2$        |

图 2 表示金属 Cu 中间隙氢杂质存在时的电子密度分布。在质子位置,电子密度达到了极大值,这是由于质子对电子的强烈库仑引力造成的。在远离质子处,电子密度分布也出现了 Friedel 振荡(见图 2 内插图),这说明杂质对基质的相互作用也扩展到整个金属系统。

解正电子所满足的薛定谔方程,可以知道: 1)不存在正电子的束缚态;2)在  $\mathbf{r} = 0$  处

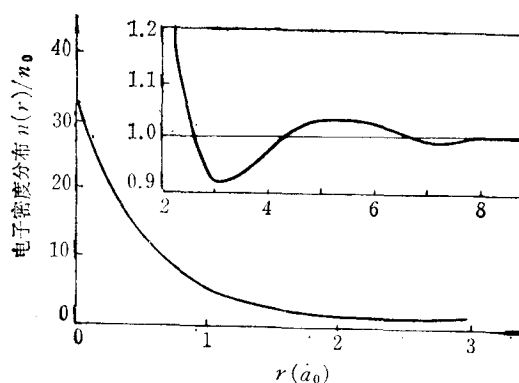


图2 金属 Cu-氢杂质系统中电子密度分布

(质子所在位置),虽然质子对正电子有着强烈排斥力,但正电子在该点的分布并不为零,这是由于质子周围集中了较多的电子电荷,屏蔽了部分质子电荷;3)在远离质子位置的地方,正电子密度分布略有振荡,但其波函数仍可近似看成为平面波。由于上述原因,正电子湮没寿命基本上等于完整金属的体寿命。由此我们可以得出一个重要结论:如果氢杂质引入到完整金属中,倘若正电子湮没寿命发生变化,那么氢杂质的存在必然引起晶格弛豫或产生了新的缺陷。

### 3. 空位-杂质复合体

我们研究了金属 Cr, Fe, Ni 和 Cu 中空位-氢杂质、空位-氦杂质复合体的电子、正电子分布情况。与纯空位相比,捕获了氢或氦的空位内电子密度显著增加而正电子密度显著减少。进一步计算表明:当 Cr, Cu 中单空位捕获了氢;2-空位捕获了氦以及 Fe, Ni 中单空位捕获了氦后都不存在正电子的束缚态,正电子的湮没寿命相当于体寿命,其余情况存在正电子的束缚态,例如当金属 Cu 中2-空位捕获氢杂质或者3-空位捕获氢、氦杂质,其正电子的束缚能分别为 0.39eV, 0.97eV 和 0.47eV 表4列出金属 Cu 中某些空位-杂质复合体的正电子湮没寿命值,从表4中不难看出,空位捕获了氢或氦后,正电子

表4 金属 Cu 中某些空位-杂质复合体的正电子湮没寿命

| 状 态 | 单空位  | 单空位+氢杂质  | 单空位+氢杂质  |
|-----|------|----------|----------|
| 寿 命 | 180  | 122      | 122      |
| 状 态 | 2 空位 | 2 空位+氢杂质 | 2 空位+氢杂质 |
| 寿 命 | 235  | 161      | 122      |
| 状 态 | 3 空位 | 3 空位+氢杂质 | 3 空位+氢杂质 |
| 寿 命 | 278  | 175      | 163      |

湮没寿命明显减少了。因此,正电子湮没寿命可以给出空位与杂质间相互作用的某些信息。

#### 四、结 论

我们以胶体模型为基础,利用密度泛函理论和局域密度近似研究了过渡金属 Cr, Fe, Ni 和贵金属 Cu 的点缺陷和类点缺陷的电子结构,并进一步计算了用正电子湮没寿命表征的缺陷谱。这种方法不但有助于我们认识缺陷的微观状态,而且给出了缺陷谱的定量描述,我们希望这些缺陷谱可以指导正电子湮没的实验研究工作。

杂质、空位、正电子的存在可能会引起晶格弛豫,这种晶格弛豫反过来也影响电子结构和正电子湮没寿命谱的计算。有关晶格弛豫的影响,我们将另行探讨,初步结果表明:晶格弛豫对正电子的束缚能影响较大,不能忽视,但在绝大部分情况下,对正电子湮没寿命谱的计算值影响较小。

刘源源同志参加了部分计算工作,作者向她表示感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] G. Gaglioti, Atomic Structure and Mechanical Properties of Metals, North Holland, (1976).
- [2] P. Jena, F. Y. Fradin and D. E. Ellis, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 3543.
- [3] M. J. Puska and R. M. Nieminen, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **13**(1983), 333.
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**(1964), B864.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**(1965), A1133.
- [6] P. Bhattacharya and K. S. Singni, *Phys. Lett.*, **A41**(1972), 457.
- [7] W. Brandt and J. Reinheimer, *Phys. Lett* **35 A**(1971), 109.
- [8] R. N. West, Positrons in Solids, New York, (1979).

## ELECTRONIC STRUCTURE AND DEFECT SPECTROSCOPY OF POINT DEFECTS IN METALS

GU BING-LIN   LOU YONG-MING   GAO NAI-FEI   XIONG JIA-JIONG

(Department of Physics, Tsinghua University)

#### ABSTRACT

The electronic structures and positron annihilation lifetimes for vacancy-like defects, H-impurity and vacancy-H, vacancy-He complex in the transition metals Cr, Fe, Ni and the noble metal Cu have been calculated, using the density functional formalism and local density approximation based on the jellium model. It is shown that positron lifetime studies can produce fingerprint spectroscopy of defect of various sizes and structures in metals.