

H, He, Kr 杂质在过渡金属和 贵金属中的行为*

楼永明 顾秉林 高乃飞 熊家炯 曹必松 郁伟中

(清华大学物理系)

1987 年 3 月 26 日收到

提 要

本文以胶体模型为基础,利用密度泛函理论,局域密度近似研究了 H, He 和 Kr 在过渡金属 Ni, Fe, Cr 和贵金属 Cu 中的空位团复合体的电子结构、正电子湮没寿命。结果表明:随着复合体尺寸的增加,杂质的束缚态电子能级变浅,散射态电子在复合体内的平均密度变小,正电子在复合体内的几率增大,正电子湮没寿命增加。

一、引 言

自从正电子技术出现,人们可以从原子尺度研究单杂质与金属空位团的相互作用^[1,2]。作者曾讨论过具有 d 电子的过渡金属和贵金属中空位团的电子结构和正电子湮没寿命^[2,3],并初步讨论过 H 和 He 在 Cu 中的电子结构和正电子湮没寿命。本文采用文献[2]的方法,重点讨论杂质 H, He 和 Kr 在不同基体金属 (Ni, Fe, Cr, Cu) 中所产生的电子结构和正电子寿命谱及它们的相互关系。并从它们相应的正电子湮没寿命的差异中提取反映不同杂质和不同空位团的信息。文中除了特别标出的单位和正电子寿命单位用 Ps 外,其它均采用 Hartree 单位: $\hbar = 1$, $m = 1$, $e^2 = 1$ 。

二、杂质-空位团复合体的电子结构和正电子湮没寿命

H 杂质是最简单的杂质,它既可以处在间隙位,也可以处在空位型缺陷(空位团、位错、晶界)之中。当 H 处在间隙位时,它有两个很浅的束缚态,此时它不能吸引正电子以形成束缚态,因而位于间隙位的 H 不能改变正电子湮没寿命^[2]。这已被实验证实^[4]。当 H 被空位团俘获时,由于空位团的影响, H 没有束缚态电子,只有散射态电子。表 1 列出了 Ni, Fe, Cu 和 Cr 的 H, He, Kr 空位团复合体的正电子束缚能 E_b 和湮没寿命 τ 。在单空位捕获 H 时, 2 价和 3 价的金属都有束缚较紧的正电子束缚态, 1 价金属则要看它的 R_w (Wigner-Seitz 半径)和 E_0 (正电子在完整晶体的零点能)。对于 Cu, H 单空位杂质势不强,只能产生一个束缚很松的正电子束缚态,而 Cr 由于具有较大的 R_w 和 $-E_0$,产生一个

* 中国科学院科学基金资助的课题。

表1 杂质复合体的正电子湮没寿命

杂质	空位数	Ni E_b τ	Fe E_b τ	Cu E_b τ	Cr E_b τ
H	1	0.0347, 134	0.0382, 137	0.0123, 158	0.0300, 148
	2	0.1081, 170	0.1099, 176	0.0595, 193	0.0900, 188
	3		0.1575, 206	0.0947, 223	0.1300, 220
	4	0.1926, 223	0.1899, 230	0.1227, 247	0.1610, 244
	6	0.2267, 256	0.2237, 264	0.1555, 281	0.1959, 279
He	1	0.0120, 124	0.0140, 125	no conver	0.0036, 149
	2	0.0760, 151	0.0770, 156	0.0246, 170	0.0492, 164
	3		0.1211, 183	0.0587, 199	0.0909, 195
	4			0.0863, 222	0.1220, 219
	6	0.1931, 233	0.1895, 241	0.1176, 258	0.1563, 256
Kr	4	0.0663, 146	0.6798, 151	0.0195, 166	0.0431, 158
	6	0.1129, 177	0.1170, 182	0.0186, 182	0.0853, 193

束缚较紧的正电子束缚态。

He 是仅次于 H 的最简单杂质,它与电子有更强的吸引力,会产生与 H 不同的新结果。其中最突出的是出现了束缚态电子。由于 He 核和基体离子势与基体传导电子的强库仑作用,杂质 He 的束缚能级比 He 原子的提高很多,并且复合体尺寸越大,束缚能提高得越多,在一些金属的大空位团中杂质 He 甚至没有束缚态。当这种现象发生时,正电子湮没寿命将发生跳变。

图 1 给出了 Cr 中 He 空位团复合体的束缚态电子分布 n_b 、散射态电子分布 n_{sc} 和正电子分布 n_+ 。可以看出 n_b 的分布基本上不变(图中重叠在一起),从计算结果可知杂质处的总电子密度和它的半高宽保持不变(当 He 存在束缚态时)。散射态电子密度则随着复合体的尺寸增加而降低,正电子分布除了单空位外也随着复合体的尺寸增加而下降。从 Fe, Ni 和 Cu 的曲线也可看出上述规律^[9]。由于 He-单空位缺陷势比较弱(Cu 的没有正电子束缚态, Cr 的正电子束缚能也很浅),Ni, Fe 和 Cr 的单空位-He 复合体的正电子密度峰比 2, 3, 4 空位-He 复合体的要低。

从表 1 可知: 与 H-空位团相比, He 的正电子束缚能变浅,正电子湮没寿命变小很多。这是由于 He 比 H 更能排斥正电子和吸引电子,使得空位团内电子密度增加,正电子密度减小,因此正电子能级变浅,湮没寿命下降。当 He-空位团复合体的尺寸增加时,

表2 Cr 中 Kr 复合体的电子能级

空位数	E_{be} 1s	E_{be} 2s	E_{be} 2p	E_{be} 3s	E_{be} 3p	E_{be} 3d	E_{be} 4s	E_{be} 4p
1	509.697	66.00	59.73	9.030	6.812	2.789	0.5515	0.09695
2	509.67	65.97	59.70	9.003	6.774	2.762	0.5160	0.06006
4	509.64	65.93	59.67	8.968	6.740	2.727	0.4774	0.01373
Kr	515.3	67.77	61.63	9.864	7.625	3.5488	0.9728	0.4760
$\frac{E_{be}^0 - E_{be}^1}{E_{be}^0}$	1.09%	2.61%	3.08%	8.45%	10.66%	21.40%	43.31%	79.63%

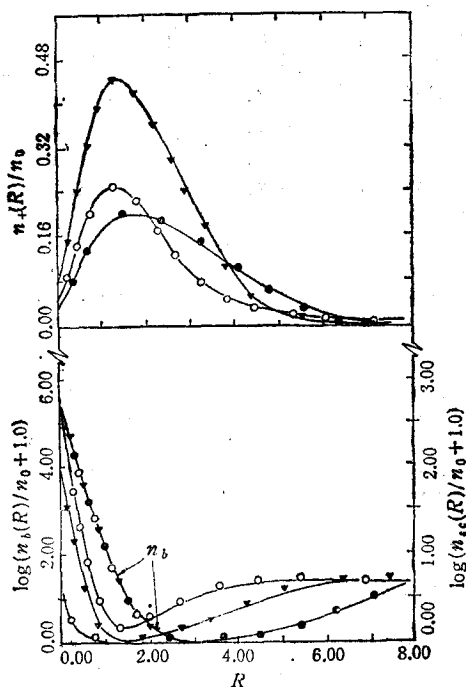


图1 金属Cr中He-空位团复合体的束缚态电子 n_b , 散射态电子 n_{sc} 和正电子 n_+ 分布, $\circ$, ∇ , $\bullet$ 分别表示1, 4, 15空位团-He复合体; 三条束缚态电子密度分布重叠在一起; n_0 是基体的平均传导电子密度

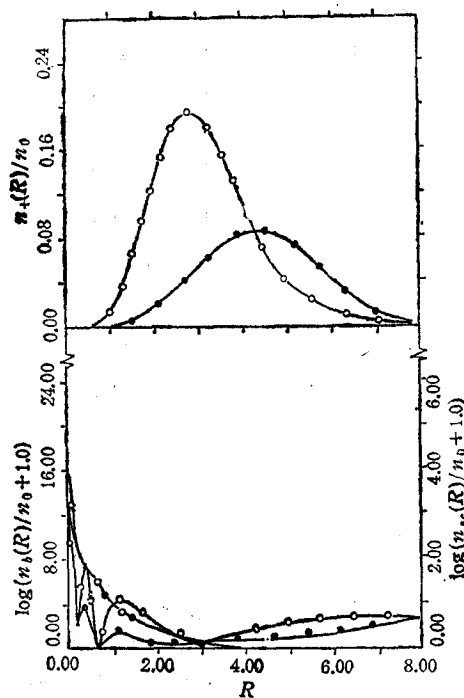


图2 金属Cr中Kr-空位团复合体的束缚态电子 n_b , 散射态电子 n_{sc} 和正电子 n_+ 分布, $\circ$ 和 $\bullet$ 分别表示4和15空位团-Kr复合体; 两条束缚态电子密度分布基本上重叠在一起; n_0 是基体的平均传导电子密度

正电子束缚能级变深,湮没寿命增加。

Kr 的电子结构远比H和He的复杂,它除了提供复合体对电子束缚能级的影响信息外(象He那样),还可以提供当一部分束缚态电子被剥去后对其它束缚态的影响的信息。表2列出了原子Kr和Cr中Kr-空位团复合体的束缚能 E_{bc} 。复合体中Kr的能级都比原子Kr的 E_K^0 提高了,从单空位-Kr的 E_K^0 最内层1s态提高1%,到最外层4p态提高79.6%。He在Cr中单空位内的相应变化是70%,比Kr最外层能级变化要小一些。空位团对电子是一个势垒,它提高杂质的束缚能级,排斥散射态电子。当复合体尺寸增加时,束缚态的能级也相应提高。图2给出Cr中Kr-空位团复合体的电子密度和正电子密度分布。从图2中可以看出:在复合体内散射态电子出现了很大振荡,这是具有多束缚态电子的复合体所具有的新特点。当复合体的尺寸增大时,复合体内的散射态电子密度很快下降,但振荡的相位保持不变;束缚态电子分布受的影响较小,只在 $R > 2a.u.$ 后有些变化;正电子密度在 $R = 0$ 附近有一个很宽的深谷,它的分布也随散射态电子密度一同下降。当Kr的最外层电子被剥去2个时(Cr的9,15空位团-Kr复合体),所有电子束缚态能级都变深,这是由于外层电子对内层电子的屏蔽减弱,同时在 $R = 0$ 处,散射态电子密度大增,可以证明这时正电子湮没寿命会出现振荡。Jensen等人^[6]在实验上观测到Kr在Cu中有远低于体寿命122ps的正电子湮没寿命。这个短寿命很可能是Kr的某个束缚态处于

向散射态转变的临界点时,正电子与杂质复合体内电子湮没产生的。当复合体半径 R 超过相应的临界值时,散射态电子在复合体内的密度分布又随 R 的增加而迅速下降, $\tau(R)$ 又很快上升。

由于杂质 Kr 对正电子的强排斥作用, Ni, Fe, Cu 和 Cr 的 1,2 空位-Kr 复合体都不足以束缚正电子,此时正电子寿命是体寿命。在 3 空位团后,正电子的束缚能级随着复合体的尺寸增加而变深,寿命同时增加。从表 1 可看出: 与小原子序数的杂质-空位团复合体相比,正电子湮没寿命和 $-E_b$ 都变小很多。

Ni, Fe, Cu 和 Cr 的电子结构和正电子湮没寿命谱基本上可以按它们的平均电子密度和价电子数分为 Ni-Fe 和 Cu-Cr 两组,而这两组之间的电子结构和正电子湮没谱差别也不太大,因此我们只要选 Cr 作为代表即可。图 3 给出了 Cr 中空位团、H-, He-和 Kr-空位团复合体的正电子湮没寿命曲线 $\tau(R)$ 。随着杂质核电荷数的增大,正电子在复合体内的湮没寿命不断下降,复合体也需更大的尺寸以束缚正电子。

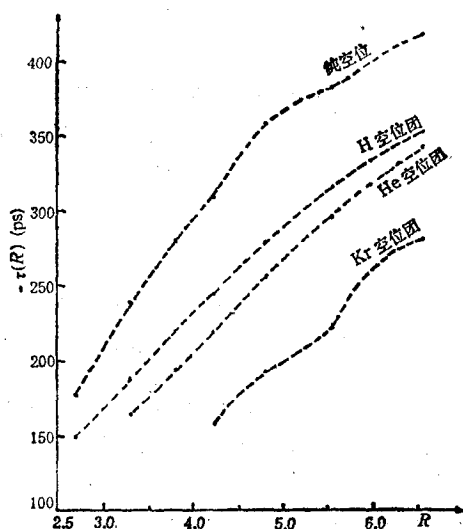


图 3 正电子在 Cr 中空位团、H-, He-, Kr-空位团复合体的湮没寿命与空位团半径 R 的关系

三、结 论

从以上讨论可以得出如下结论: (1)随着复合体尺寸的增加,杂质的束缚态电子能级变浅,直至部分电子向散射态跃迁;散射态电子在复合体内的平均密度变小;正电子束缚能级变深,在复合体内几率增大,湮没寿命增加,最终达到饱和值。(2)杂质电荷数越大和最外层电子数越多,杂质最外层束缚能级变化越大;最内层的束缚能级变化越小,散射态电子密度分布的振荡越多越大;正电子在复合体内的束缚能级 ($-E_b$)、几率和湮没寿命越小。(3)对同杂质、同空位数的复合体,平均电子密度小的,电子束缚能级深;正电子湮没寿命一般说来是大的,当复合体的尺寸比较大时,结论是肯定的;价电子数越大的金属,越容易俘获正电子。

参 考 文 献

- [1] P. Jena, F. Y. Fradin & D. E. Ellis, *Phys. Rev.*, B20(1979), 3543.
- [2] 顾秉林、楼永明、高乃飞、熊家炯, *物理学报*, 35(1986), 17.
- [3] 楼永明、顾秉林、高乃飞、熊家炯, *核技术*, 10(1986), 16.
- [4] Cao Bi-song, Yu Wei-zhong, Gu Bing-ling & Xiong Jia-jiong, *The Proceeding of 7th International Conference on Positron Annihilation*, New Delhi, India, (1985), p. 582.
- [5] 楼永明, 硕士论文, (1985).
- [6] K. O. Jensen, M. Eldrup & J. H. Evans, *The Proceeding of 7th International Conference on Positron Annihilation*, New Delhi, India, (1985), p. 506.

THE BEHAVIOR OF H, He AND Kr IN TRANSITION METAL AND NOBLE METAL

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

CAO BI-SONG YU WEI-ZHONG

(Department of Physics, Tsinghua University)

ABSTRACT

The electronic structures, the positron behavior and the positron annihilation lifetimes for void-H, void-He, void-Kr complex in the transition metals Ni, Fe, Cr and the noble metal Cu have been calculated, by means of the density functional formalism, the local density approximation based on the jellium model. It is shown that: as the size of the complex increases, the energy levels of bound state of impurity become shallower; and consequently the mean density of scattering state electron inside the complex decreases; and the probability of positron inside the complex and the positron annihilation lifetime increases.

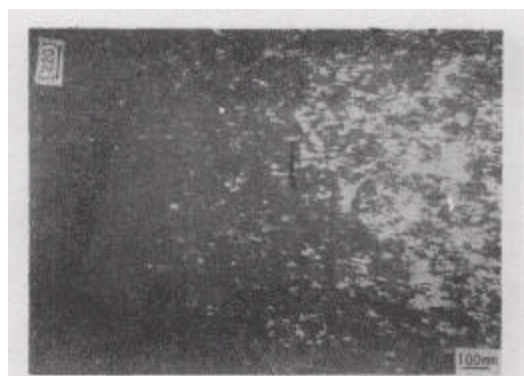


图 2 100 keV, 10^{17} H⁺/cm² 氢离子注入损伤(暗场像)

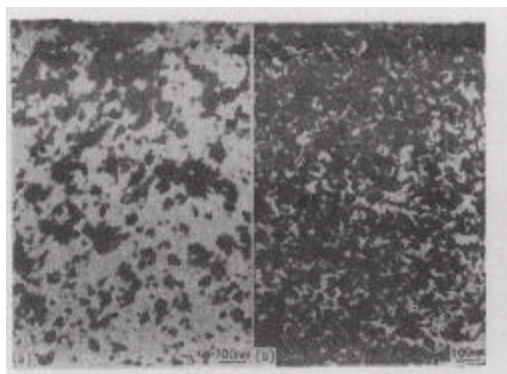


图 3 300°C 退火后的氢离子损伤 (a) 注氢 10^{16} H⁺/cm²; (b) 注氢 10^{17} H⁺/cm²

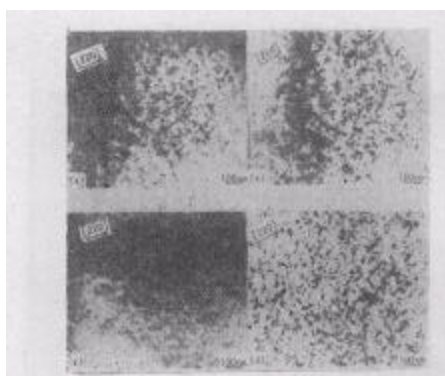


图 4 室温电子辐照缺陷 (a) 未注氢, 辐照 5'; (b) 同上, 8'; (c) 100 keV, 10^{17} /cm² 注氢后, 辐照 15'; (d) 同上, 20'

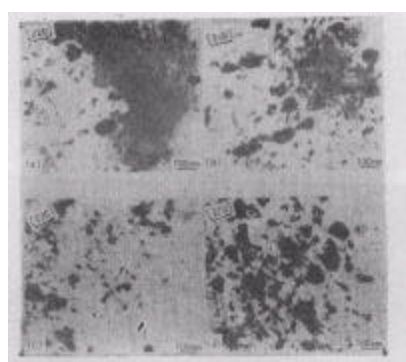


图 5 300°C 电子辐照缺陷 (a) 未注氢, 辐照 15'; (b) 同上, 20'; (c) 100 keV, 10^{17} H⁺/cm² 注氢后, 辐照 15'; (d) 同上, 20'

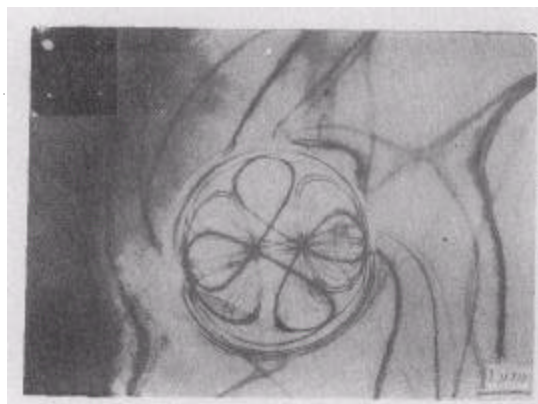


图 8 200°C加热时出现的氢泡



图 11 氢泡加热原位观察 (a) 200°C, 1'; (b) 200°C, 15' + 280°C, 2'; (c) 同上, +290°C, 1'; (d) 同上, +365°C, 5'



图 12 同一氢泡上消光条纹的变化 (a) 电子束方向沿<100>; (b) 同上, 倾斜 1.5°

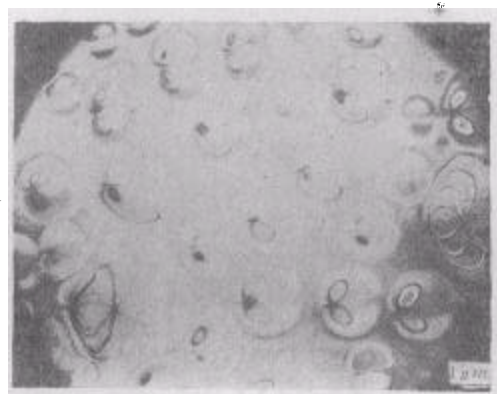


图 13 双束条件下的氢泡明场像