

# 铝中氢-空位复合体的正电子湮没特性\*

王小刚<sup>1)</sup> 张 宏

中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050

1991年4月15日收到

本文从第一性原理出发,应用离散变分法、嵌入集团模型和三维数值弛豫技术计算了铝中一氢-空位复合体和多氢-空位复合体的正电子湮没特性,讨论了氢在铝单空位中可能的占据位置.表明正电子湮没技术是研究固体中缺陷的微观结构的有力工具.

PACC: 7165;6170;7870

## 一、引 言

众所周知,溶解的氢对于金属和合金的物理和机械性能有很大的影响,钢中的氢脆为最明显的例子.业已查明,这种影响起因于氢致缺陷.氢致缺陷的产生是和氢与金属和合金中缺陷的交互作用密切相关.因此,研究这种交互作用对详细了解各种金属材料的力学性质和化学性质,以及金属中杂质原子的行为和它们对缺陷回复过程的影响,都有着重要意义.人们从实验上和理论上对金属中氢与缺陷的交互作用已做过许多研究<sup>[1,2]</sup>.

正电子湮没技术是研究固体中缺陷和杂质-缺陷复合体的有力工具.氢-缺陷复合体的不同几何组态对应着不同的正电子寿命,因而正电子寿命谱的研究将提供有关氢-空位复合体特征的信息.许多研究者利用正电子湮没技术对金属中氢的行为做过研究<sup>[3-6]</sup>.相应从理论计算上对铝中氢-空位复合体的行为和正电子湮没特性的研究也已有一些工作. Jean 等人<sup>[7,8]</sup>曾在胶体模型的基础上计算了铝中氢-空位复合体的正电子寿命和正电子束缚能.他们认为,氢-空位复合体对正电子束缚能影响不大,而对正电子寿命影响很大.他们得到铝中氢-空位复合体的正电子寿命和正电子束缚能分别为 188ps 和 1.6eV. Iyakutti 等人<sup>[9]</sup>曾利用多重散射 X<sub>α</sub> 方法计算了铝中氢-空位复合体的正电子湮没特性.他们得到铝中氢-空位复合体的正电子寿命为 191ps, 正电子束缚能为 0.47eV. 他们的计算表明氢-空位复合体对正电子寿命和正电子束缚能的影响都很大. 上述计算都假设了氢占据在空位中心,这与实验事实不相符合. Bugeat 等人<sup>[10]</sup>曾用沟道实验证实了氢并不是占据空位中心,而是偏向在四面体间隙位置. Larsen 等人<sup>[11]</sup>曾利用胶体模型加势修正的方法计算了铝空位中单个氢的位置. 他们的结果表明氢应优先占据 [111] 方向的四面体间隙位置. Hansen 等人<sup>[12]</sup>利用无相互作用模型计算了铝中氢-空位复合体的正电子寿命,但

\* 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.

他们为了计算方便,仅考虑了氢置于八面体间隙时的情况。以前的工作大多以胶体模型为基础,它忽略了晶格点对电子结构和正电子态的影响,用来计算氢-空位复合体这类对称性较差的体系,会带来很大误差,而无相互作用模型。虽然考虑了晶格效应,却忽略了原子之间的相互作用,电子密度分布只是各格点上孤立原子的电子分布的叠加,这与实际的电子密度分布不相符合。本文从第一性原理出发,应用离散变分法(DVM)<sup>[13-15]</sup>、嵌入集团模型<sup>[16,17]</sup>和三维数值弛豫技术<sup>[18]</sup>计算了铝中氢-空位复合体的正电子湮没特性,并讨论了氢在空位中的可能占据位置。

## 二、理论方法

在固体中,电子与正电子相互作用系统处于晶格离子场的作用下。作为 Kohn-Sham 密度泛函理论的直接推广,电子和正电子相互作用系统能量的两分量密度泛函表达式可以写为<sup>[19](au)</sup>

$$E[n^-, n^+] = F[n^-] + F[n^+] + \int d\mathbf{r} \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} [n^+(\mathbf{r}) - n^-(\mathbf{r})] - \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n^-(\mathbf{r})n^+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_c^{e-p}[n^-, n^+], \quad (1)$$

其中  $F[n]$  为单分量密度泛函,  $Z_i, \mathbf{R}_i$  分别为第  $i$  个晶格离子的电荷量和所处位置,  $E_c^{e-p}[n^-, n^+]$  为电子-正电子关联能泛函。

将  $E[n^-, n^+]$  分别对  $n^-$  和  $n^+$  求变分得方程组

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i^-(\mathbf{r}) + \left[ \frac{\delta E_{xc}[n^-]}{\delta n^-(\mathbf{r})} + \phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_c^{e-p}[n^-, n^+]}{\delta n^-(\mathbf{r})} \right] \phi_i^-(\mathbf{r}) = \epsilon_i^- \phi_i^-(\mathbf{r}), \quad (2)$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i^+(\mathbf{r}) + \left[ \frac{\delta E_{xc}[n^+]}{\delta n^+(\mathbf{r})} + \phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_c^{e-p}[n^-, n^+]}{\delta n^+(\mathbf{r})} \right] \phi_i^+(\mathbf{r}) = \epsilon_i^+ \phi_i^+(\mathbf{r}), \quad (3)$$

$$n^-(\mathbf{r}) = \sum_{i(\text{occ})} |\phi_i^-(\mathbf{r})|^2, \quad n^+(\mathbf{r}) = \sum_{i(\text{occ})} |\phi_i^+(\mathbf{r})|^2, \quad (4)$$

其中  $E_{xc}[n]$  为交换关联能,  $\phi(\mathbf{r})$  为库仑势。

$$\phi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n^-(\mathbf{r}') - n^+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}. \quad (5)$$

(4)式中求和是对所有占据态求和。

在局域密度近似(LDA)下,

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})), \quad (6)$$

$$E_c^{e-p}[n^-, n^+] = \int d\mathbf{r} n^+(\mathbf{r}) \epsilon_c^{e-p}(n^-(\mathbf{r}), n^+(\mathbf{r})), \quad (7)$$

其中  $\epsilon_{xc}(n)$  为均匀电子(正电子)气体中每个粒子的交换关联能,本文采用了 Kohn-Sham-Slater 交换-关联能形式<sup>[20,21]</sup>,  $\epsilon_c^{e-p}(n^-, n^+)$  为密度  $n^-$  和  $n^+$  的两分量气体中每个正电子的电子-正电子交换关联能,本文采用了 Boronski 和 Nieminen<sup>[22]</sup> 导出的内插形式。

本文的计算中忽略了方程(2)中电子-正电子关联项,作者曾证明这对计算正电子寿命影响较小<sup>[23]</sup>,方程(2)在离散变分的框架内处理,系统电子波函数采用了数值基组展开

$$\psi_i^-(\mathbf{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (8)$$

其中  $\varphi_j$  为中心位于各原子上的数值型自由原子波函数的对称化线性组合, 展开系数  $C_{ij}$  由求解(2)式的久期方程

$$(H - ES)C = 0 \quad (9)$$

得到, 其中矩阵元不是积分而是按取样点带权重求和。

本文只考虑单个正电子在固体中的湮没情况, 因此在(3)式中忽略了正电子的自库仑作用项和自关联项, 正电子波函数由数值弛豫法迭代求解<sup>[18]</sup>, 即

$$\phi_{ijk}^{+,n+1} = \frac{\phi_{i+1jk}^{+,n} + \phi_{i-1jk}^{+,n} + \phi_{ij+1k}^{+,n} + \phi_{ij-1k}^{+,n} + \phi_{ijk+1}^{+,n} + \phi_{ijk-1}^{+,n}}{6 + 2h^2(V_{ijk}^+ - \epsilon^n)}, \quad (10)$$

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,  $\epsilon^n$  为正电子本征值, 可以表示为

$$\epsilon^n = \left[ \sum_{ijk} -\frac{1}{2h^2} \phi_{ijk}^{+,n} (\phi_{i+1jk}^{+,n} + \phi_{i-1jk}^{+,n} + \phi_{ij+1k}^{+,n} + \phi_{ij-1k}^{+,n} + \phi_{ijk+1}^{+,n} + \phi_{ijk-1}^{+,n}) - 6\phi_{ijk}^{+,n} + V_{ijk}^+ |\phi_{ijk}^{+,n}|^2 \right] / \left[ \sum_{ijk} (\phi_{ijk}^{+,n})^2 \right]. \quad (11)$$

在局域密度近似下, 非均匀电子气体中正电子寿命  $\tau$  或湮没率  $\lambda$  可以表示为<sup>[22,24]</sup>

$$\frac{1}{\tau} = \lambda = \int d\mathbf{r} |\psi^+(\mathbf{r})|^2 \Gamma(n^-(\mathbf{r})), \quad (12)$$

其中

$$\Gamma(n^-) = \pi r_0^3 c n^- (1 + 1.23r_s + 0.8295r_s^{3/2} - 1.26r_s^2 + 0.3286r_s^{5/2} + r_s^3/6), \quad (13)$$

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

### 三、一氢-空位复合体的正电子湮没特性

在计算中, fcc 结构的完整铝原子集团由 43 个铝原子组成, 最近邻铝原子之间距离取 5.4094Bohrs, 除掉中心的铝原子为单空位情况。坐标原点设在空位中心, 根据 Bugeat 的实验<sup>[9]</sup>, 氢占据在四面体位置, 因此, 氢放置在 [111] 方向, 整个体系的对称点群为  $C_{3v}$ 。集团外部的晶格势场由占据集团近邻五个壳层格点上的 98 个铝原子的自洽库仑场模拟。为了减少计算量, 采用了冻芯近似, 这里冻结了铝原子的 1s, 2s, 2p 轨道。Kohn-Sham-Slater 交换参数  $\alpha$  取 0.72853<sup>[25]</sup>。

首先假设氢处于空位中心, 计算得此时的正电子寿命为 202ps, 相近于 Puska<sup>[26]</sup> 用无相互作用模型计算得 204ps。Iyakutti<sup>[9]</sup> 用多重散射  $X_\alpha$  方法计算得 191ps。Jean<sup>[7]</sup> 用胶体模型计算得 188ps。但这些结果与 Linderoth 等人<sup>[5]</sup> 的实验结果不相符合。他们在对低温质子辐照后的铝的正电子寿命测量中发现, 在整个等时退火处理过程中, 氢-空位复合体(包含少量多氢-空位复合体)仅使单空位寿命成份变化不超过 15ps, 实验寿命值明显大于上面氢处于空位中心的特征寿命, 这表明氢不占据空位中心位置, 并且亦与 Bugeat<sup>[10]</sup> 的沟道实验相符合。作者以集团结合能最小作为体系最稳定几何构型的判据, 亦得到氢应占据在 [111] 方向离空位中心 2.85au 处<sup>[27]</sup>。

图 1 给出正电子寿命与氢在[111]方向占据位置的关系。可以看出：当  $r > 3.4\text{au}$ ，正电子寿命基本不变，与铝单空位的正电子寿命相等，因此此时氢对单空位正电子寿命几乎没有影响；当  $r < 3.4\text{au}$ ，氢的占据位置对复合体的正电子寿命有明显影响，随  $r$  的下降正电子寿命下降。若认为复合体稳定构型为氢处于  $r = 2.85\text{au}$  处，此时正电子寿命为  $236\text{ps}$ ，比单空位情况减少  $8\text{ps}$ 。计算所得的正电子束缚能为  $1.72\text{eV}$ ，比单空位情况减少  $0.18\text{eV}$ 。

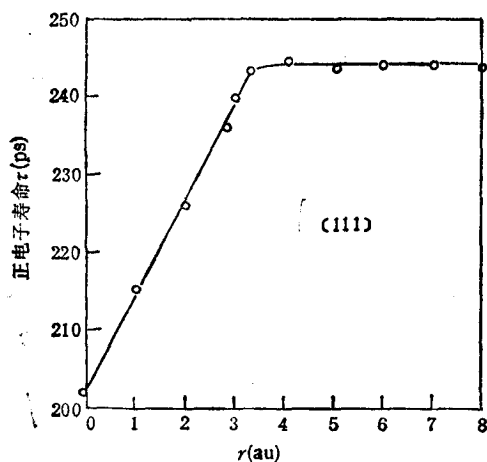


图 1 正电子寿命与氢在[111]方向占据位置的关系  
本文所用构型更加符合实验所得构型。

Hansen<sup>[12]</sup>将氢置于[100]方向  $r = 3.45\text{au}$  处，用无相互作用模型计算得正电子寿命比单空位情况减少  $7\text{ps}$ ，正电子束缚能减少  $0.1\text{eV}$ 。由于正电子寿命正比于正电子和电子密度的交叠积分，致使对这两种不同构型的计算结果相近，但本

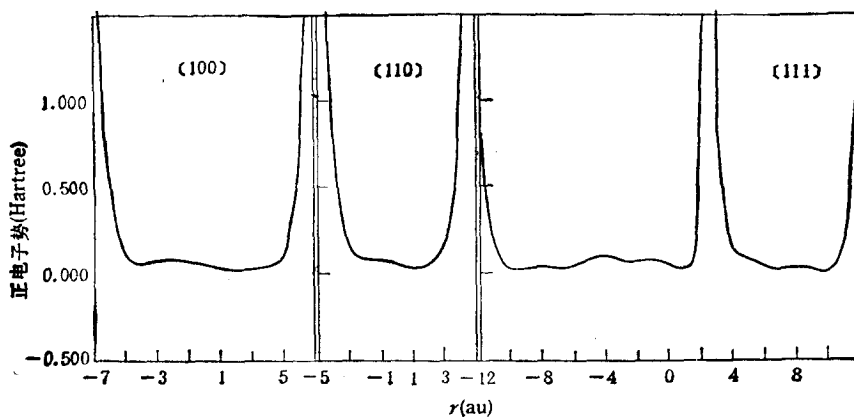


图 2 氢处于空位中[111]方向  $r = 2.85\text{au}$  的正电子有效势

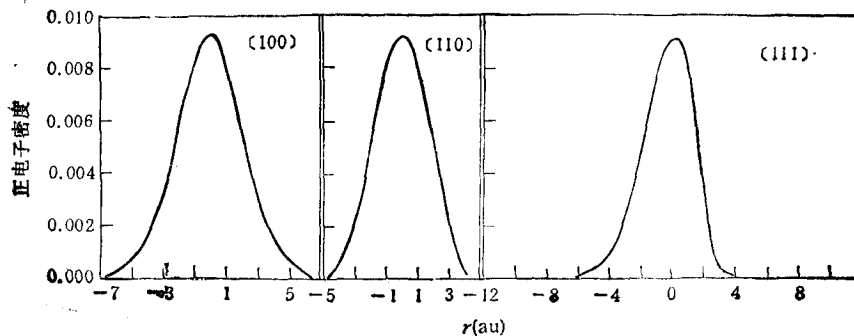


图 3 氢处于空位中[111]方向  $r = 2.85\text{au}$  的正电子密度分布

图 2 和图 3 表明氢占据在[111]方向  $r = 2.85\text{au}$  处正电子有效势和正电子密度分布情况。在[111]方向,由于氢原子核的高势垒作用,在  $r > 0$  的区域,正电子密度迅速减小,因此在此方向形成明显非对称分布。但在[110]和[100]方向,正电子分布受氢原子影响较小。虽然氢被空位捕获后,氢附近电子密度增加,但在氢所占位置附近,正电子密度相应减小,那样,对正电子密度和电子密度交叠积分不会发生较大变化,因此氢-空位复合体的正电子湮没寿命接近单空位值。

#### 四、二氢-空位复合体的正电子湮没特性

铝集团的构成与上面相同,基本计算参数也完全相同。不同的是假定了在[111]方向上,有两个氢对称地占据在空位中心两侧。用上面相同的方法计算正电子湮没特性。

首先假设两个氢原子以分子形式占据在空位中心,计算得此时的正电子寿命为 182 ps,这不符合 Linderoth 等人<sup>[5]</sup>的实验结果。他们的实验表明,质子辐照后的铝在 250K 退火后,虽然存在二氢-空位复合体,但并没有使二分量拟合的长寿命成份减小许多(最大变化仅为 15ps),由此说明两个氢不可能以分子形式占据在空位中心。我们以集团结合能最小求得两个氢应分别占据在[111]方向两侧距空位中心 2.92au 处<sup>[27]</sup>,比单个氢原子占据位置偏离空位中心稍远,这一距离远大于氢分子中氢原子之间的距离。这种两个氢原子在单空位中不形成氢分子,而是以原子形式各自占据在一定对称位置的情况,在其它金属中也同样存在(如 Ni<sup>[28]</sup>, Nb<sup>[29]</sup>, Ta<sup>[29]</sup>)。这与 Myers 等人<sup>[28]</sup>在有效介质理论上所作出的多个氢原子可能占据单空位中相应对称位置的预期相符合。

计算得二氢-空位复合体的正电子寿命为 228 ps,比自由空位正电子寿命减少 16ps,与 Hansen<sup>[12]</sup>将两个氢固定在[100]方向八面体位置用无相互作用模型计算得到的结果相差不大。计算得二氢-空位复合体的正电子束缚能为 1.48eV,仅比自由空位情况减少 0.42eV,这表明了正电子可以被包含多个氢的空位所捕获。图 4 表明二氢-空位复合体内正电子密度分布情况。可以看出,在[111]方向正电子密度分布更加局域化。

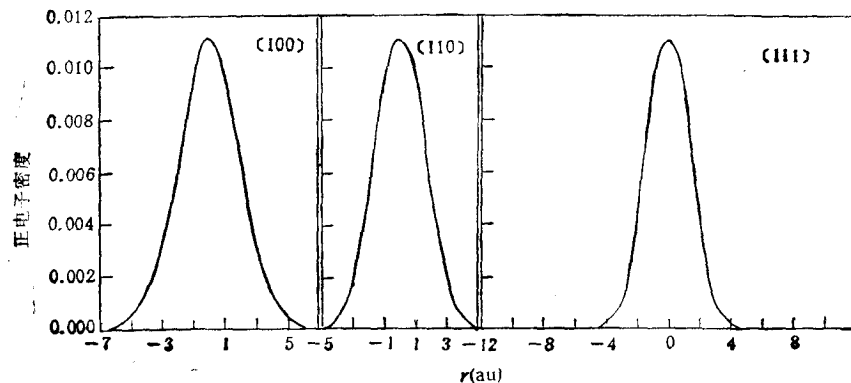


图 4 二氢-空位复合体内正电子密度分布

## 五、多氢-空位复合体的正电子湮没特性

铝集团的构成与上面相同,基本参数也完全相同,不同的是在单空位内对称地分别由四个和八个氢占据。我们假定了氢原子在空位中均分别占据在一个氢原子占据空位时所占据的四面体间隙位置,不考虑多个氢之间相互作用对氢的占据位置的影响。

当四个氢占据空位时,计算了两种占据情况的正电子湮没特性。

1. 设四个氢分别对称地占据在 $[111]$ 方向和 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向四个四面体间隙位置上,此时得正电子寿命为 218ps,正电子束缚能为 1.21eV。

2. 设  $z$  坐标轴沿 $[001]$ 方向,氢分别占据在  $z > 0$  的四个四面体间隙位置,此时得正电子寿命为 220ps,正电子束缚能为 1.26eV。

当八个氢占据空位时,这也是单空位所能捕获的最多氢原子个数,设它们占据了所有八个四面体间隙位置,此时得正电子寿命为 190ps,正电子束缚能为 0.65eV,这与假设单个氢占据在空位中心时的寿命相近。

在实际多个氢占据单空位情况,由于氢原子之间的相互作用,氢原子占据的位置与单个氢占据空位时的位置会有所变化,但从两氢占据空位时氢原子占据位置变化很小这一情况可推知,这种变化的变化量不会很大,故对正电子寿命影响较小,因此,本节的计算也许能为今后的实验提供一些理论依据。

本工作是在吴自良教授指导下完成的。

- [ 1 ] G. Alfeld and J. Volkl (ed.), *Hydrogen in Metals*, Topics in Applied Physics 28, Springer, Heidelberg, (1978).
- [ 2 ] I. M. Bernstein, A. W. Thompson (ed.), *Hydrogen Effects in Metals*, A Publication of the Metallurgical Society of AIME, (1981).
- [ 3 ] H. E. Hansen, R. Talja, H. Rajainmaki, H. K. Nielsen, B. Nielsen and R. M. Nieminen, *Appl. Phys.*, **A36** (1985), 81.
- [ 4 ] S. Linderoth, H. Rajainmaki, B. Nielsen, H. E. Hansen, R. M. Nieminen and K. Petersen, *Mater. Sci. Forum.*, 15—18(1987), 751.
- [ 5 ] S. Linderoth, H. Rajainmai and R. M. Nieminen, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 5524.
- [ 6 ] H. Rajainmaki, S. Linderoth, R. M. Nieminen, H. E. Hansen and M. D. Bentzon, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 1087.
- [ 7 ] P. Jean, M. J. Ponnambalam and M. Manninen, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 2884.
- [ 8 ] P. Jean, M. J. Ponnambalam, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 5264.
- [ 9 ] K. Iyakutti, Jean-Louis Calais and A. H. Tang Kai, *J. Phys. F*, **13**(1983), 1.
- [ 10 ] J. P. Bugeat, A. C. Chamí and E. Ligeon, *Phys. Lett.*, **58A**(1976), 127.
- [ 11 ] D. S. Larsen and J. K. Nørskov, *J. Phys. F*, **9**(1979), 1975.
- [ 12 ] H. E. Hansen, R. M. Nieminen and M. J. Puska, *J. Phys. F*, **14**(1984), 1299.
- [ 13 ] D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev.*, **B2**(1970), 2887.
- [ 14 ] A. Rosen, D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill, *J. Chem. Phys.*, **65**(1976), 3629.
- [ 15 ] B. Delley and D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.*, **76**(1982), 1949.
- [ 16 ] D. E. Ellis, G. A. Benesh and E. Byrom, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 1198.
- [ 17 ] C. Umrigar and D. E. Ellis, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 852.
- [ 18 ] M. J. Puska, R. M. Nieminen, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 5382.
- [ 19 ] R. M. Nieminen, *Positron Solid State Physics*, ed. by W. Brandt and A. Dupasquier, North-Holland, Amsterdam, (1983), p. 359.

- [20] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**(1965), A1133.
- [21] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 4, McGraw-Hill, New York, (1974).
- [22] E. Boronski and R. M. Nieminen, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 3820.
- [23] Xiao-Gang Wang and Hong Zhang, *J. Phys. Condens. Matter* **2**(1990), 7275.
- [24] K. O. Jensen, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**(1989), 10595.
- [25] K. Schwarz, *Phys. Rev.*, **B5**(1972), 2466.
- [26] M. J. Puska and R. M. Nieminen, *J. Phys. F.*, **13**(1983), 333.
- [27] 王小刚、张宏, 已投化学物理学报.
- [28] S. M. Myers, P. Nordlander, F. Besenbacher, J. K. Nørskov, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 854.
- [29] P. Hautojarvi, H. Huomo, M. J. Puska and A. Vehanen *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 4326.

## POSITRON ANNIHILATION CHARACTERISTICS OF HYDROGEN-VACANCY COMPLEX IN ALUMINUM

WANG XIAO-GANG    ZHANG HONG

*Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, 200050*

Received 15 April 1991)

### ABSTRACT

The positron annihilation characteristics of one hydrogenvacancy complex and many hydrogens-vacancy complex in aluminum have been calculated, using the discrete variational method, embedded-cluster model based on the first-principles and a fully-three-dimensional numerical relaxation technique. The possible location of hydrogen atom in the single vacancy in aluminum is discussed.

**PACC:** 7165; 6170; 7870