

# 金属中晶界的原子密度分布与其 正电子湮没寿命谱特征

谌季强<sup>a)c)</sup> 龙期威<sup>b)c)a)</sup> 周瑾<sup>a)</sup> 汪克林<sup>a)</sup>

a) 中国科学技术大学基础物理中心,合肥

b) 中国科学院金属研究所,沈阳

c) 中国科学院国际材料物理中心,沈阳

## 摘 要

在一简单晶界模型的基础之上,求解纯Al晶界的正电子捕获态和计算相应的寿命谱,由此讨论了晶界原子密度分布与寿命谱之间的关联,并尝试对已有的实验结果进行理论上的解释.

## 一、引 言

Mckee 等人<sup>[1]</sup>和 Hidalgo、De Diego 等人<sup>[2-6]</sup>的一系列多晶材料的正电子湮没实验结果表明,寿命谱中总含有与空位正电子寿命  $\tau_v$  相近的寿命分量  $\tau_2$ ; 对于有些实验样品,还明显地存在另一寿命分量  $\tau_1$ :  $\tau_f < \tau_1 < \tau_2$ ,  $\tau_f$  为正电子自由态寿命. Hidalgo 等人对此的解释是:晶界含有两种类型的捕获陷阱,一种对应于  $\tau_2$ , 与晶界处的空位有关,另一种对应于  $\tau_1$ , 它与晶界处比空位电子密度高的低密度区相联系.

最近, Schaefer 等人对一些超细多晶材料的正电子寿命谱进行了实验研究<sup>[7-9]</sup>,发现可以用三个寿命分量来拟合,并把它们解释为晶界处空位、空位团和大空位团表面的正电子湮没.

正电子湮没对晶界的反应相当敏感,表明这一实验手段的适用性. 但晶界的寿命谱较为复杂,它常常有两个或两个以上的寿命成份,甚至形成一定的准连续谱,表现出与其它缺陷(例如空位)的很大不同. 在理论上搞清楚晶界原子组态与其正电子寿命谱之间的关联,并显示这种关联与其它缺陷的异同,这对于实验结果的正确分析是必要的,目前尚未有这方面工作的报导. 考虑到 Al 的正电子湮没研究较为成熟,它也是有代表性的金属,原子和电子结构简单,理论处理较为方便,本文拟以 Al 中的晶界为例,尝试对这一问题作一初步探讨.

## 二、晶界模型及其正电子捕获势

晶界的原子组态相当复杂,难以详尽描述<sup>[10]</sup>. 但是,1)晶界处的平均原子密度总是低

于晶粒内部的值;2)晶界宽度与晶粒尺寸相比很小,可以近似认为界面无穷大.所以,若不追究原子排布细节,采用两参数(分别描述晶界的宽度和深度)模型就能够基本概括晶界的原子密度分布特征,例如所谓的阶梯模型<sup>[11-13]</sup>.

本文采用下面的两参数函数描述对称晶界的原子密度分布:

$$n_i(x) = n_0 \left( 1 - \frac{\alpha}{\operatorname{ch} \frac{2x}{\beta}} \right) \quad (1)$$

$n_0$  为晶粒内部的原子密度,  $\alpha$  和  $\beta$  为两个大于零的可调参数,  $x$  为原点选在晶界过渡区中心的沿界面法向的坐标变量.  $n_i(x)$  的解析行为见图 1. 由(1)式知,

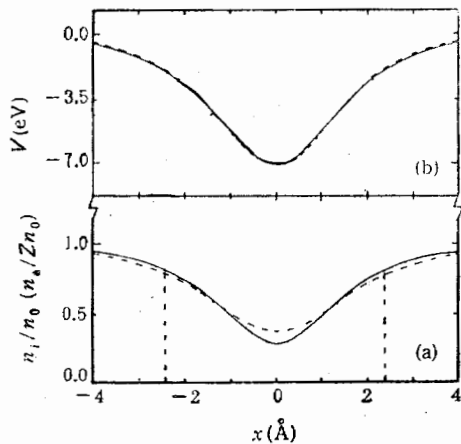


图 1  $\alpha = 0.7, \beta = 2.4 \text{ \AA}$  的晶界

(a) 原子密度分布(实线)和电子密度分布(虚线); 积分结果为原子数:

(b) 正电子捕获势(实线), 它可以用

$$V = -V_0 / \operatorname{ch}^2 \delta x$$

来拟合(虚线), 其中  $V_0 = 7.01 \text{ eV}, 1/\delta = 1.89 \text{ \AA}$

$\epsilon$  为晶界的存在导致缺少的原子数,  $L^2$  为界面面积. 用  $q$  表示单位界面缺少的原子数, 则:

$$q = \epsilon / L^2 = \frac{\pi}{2} n_0 \alpha \beta \quad (4)$$

设想一种晶界由空位排列而成, 考虑到金属 Al 晶体的每个原胞内有 4 个原子, 此时近似有:

$$q' = 1 / \left( \frac{a^3}{4} \right)^{2/3} \quad (5)$$

$a$  为晶格常数. 定义  $q$  与  $q'$  之比为  $P$ :

$$P = q / q' = \frac{\pi}{2} \left( \frac{a^3}{4} \right)^{2/3} n_0 \alpha \beta \quad (6)$$

可以用  $P$  或乘积  $\alpha\beta$  来衡量(1)式的晶界模型所提供的开空间(自由体积)的大小.

金属中缺陷的正电子捕获势由三部分组成<sup>[14]</sup>, 这里采用 Thomas-Fermi 近似方法<sup>[15,16]</sup> 求解静电势部分  $e\varphi(\mathbf{r})$ , 主要精神是求解泊松方程:

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = - \frac{Ze}{\epsilon_0} \left\{ n_i(\mathbf{r}) - n_0 \left[ 1 + \frac{e}{\mu} \varphi(\mathbf{r}) \right]^{3/2} \right\} \quad (7)$$

其中  $Z$  为原子价, 将(1)式代入, 上式蜕变为二元方程并可改写成:

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) - k^2 \Phi(x) = S(\Phi(x)) \quad (8)$$

其中

$$S(\Phi(x)) = \kappa^2 \left\{ \frac{\alpha}{\text{ch} \frac{2x}{\beta}} + [1 + \Phi(x)]^{3/2} - \left[ 1 + \frac{3}{2} \Phi(x) \right] \right\} \quad (9)$$

这里

$$\Phi(x) = \frac{e}{\mu} \varphi(x), \quad k^2 = \frac{3}{2} \kappa^2 = \frac{3}{2} \frac{Ze^2 n_0}{\mu \epsilon_0}.$$

(8)式为一非齐次非线性方程, 难以解析求解, 但可以通过下面的方程进行收敛很快的迭代数值求解:

$$\Phi_n(x) = \int_0^\infty dx' G(x, x') S[\Phi_{n-1}(x')] \quad (10)$$

$$G(x, x') = - \frac{1}{k} [e^{-kx'} \text{ch} kx \theta(x' - x) + e^{-kx} \text{ch} kx' \theta(x - x')] \quad (11)$$

缺陷处正电子动能改变量可以取成<sup>[15]</sup>:

$$V_k(\mathbf{r}) = E_0 \left[ \left( \frac{n_i(\mathbf{r})}{n_0} \right)^{2/3} - 1 \right] \quad (12)$$

$E_0 = 4.8\text{eV}$  为完整晶体 Al 的正电子零点能.

电子-正电子相关势由下式给出:

$$V_{\text{corr}}(\mathbf{r}) = E_{\text{corr}}(n_e(\mathbf{r})) - E_{\text{corr}}(Zn_0) \quad (13)$$

$E_{\text{corr}}$  是电子-正电子相关能, 它是电子密度  $n_e$  的函数, 这里采用文献[17]的结果, 而  $n_e(\mathbf{r})$  可由 Thomas-Fermi 近似的概念由  $\varphi(\mathbf{r})$  求得:

$$n_e(\mathbf{r}) = Zn_0 \left[ 1 + \frac{e}{\mu} \varphi(\mathbf{r}) \right]^{3/2} \quad (14)$$

这样, 就得到正电子在缺陷处的捕获势  $V(\mathbf{r})$ :

$$V(\mathbf{r}) = e\varphi(\mathbf{r}) + V_k(\mathbf{r}) + V_{\text{corr}}(\mathbf{r}) \quad (15)$$

图 1 给出了一例数值计算的结果.

### 三、晶界的正电子捕获态和寿命谱

在所感兴趣的  $\alpha, \beta$  取值范围内, 前面所构造的晶界正电子捕获势的数值结果可以用一个解析函数相当好地拟合:

$$V(x) \approx - \frac{V_0}{\text{ch}^2 \delta x} \quad (16)$$

$V_0$  和  $1/\delta$  分别描述势深和势宽, 见图 1(b). 这样, 正电子在晶界处沿  $x$  方向局域的波函

数满足 Schrödinger 方程:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{V_0}{\text{ch}^2 \delta x}\right) \phi_+(x) = -E_b \phi_+(x) \quad (17)$$

它的基态解为

$$\phi_+^{(0)}(x) = \text{ch}^{\lambda-1} \delta x \quad (18)$$

其中

$$\lambda = \frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{2mV_0}{\hbar^2 \delta^2}\right)^{1/2} \quad (19)$$

当  $n < \lambda < n+1$ ,  $n = 1, 2, 3 \dots$  时, 方程(17)有  $n$  个解, 也即出现  $n$  个捕获态, 例如当  $\lambda > 2$  时就出现第二个捕获态解, 相应的波函数为:

$$\phi_+^{(1)}(x) = \text{sh} \lambda x \text{ch}^{\lambda-1} \delta x \quad (20)$$

可见, 捕获态数目的多少决定于  $\lambda$  的取值, 而  $\lambda$  的取值又决定于捕获势的深度  $V_0$  和宽度  $1/\delta$ , 实质上也就是决定于  $\alpha$  和  $\beta$  的取值. 图 2 给出  $\lambda$  与  $\alpha, \beta$  之间的依赖关系.

各捕获态正电子寿命  $\tau$  由下式计算得到:

$$\frac{1}{\tau} = \left\{ A^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx |\phi_+(x)|^2 [2 + 134n_e(x)] \right\} (\text{ns}^{-1}) \quad (21)$$

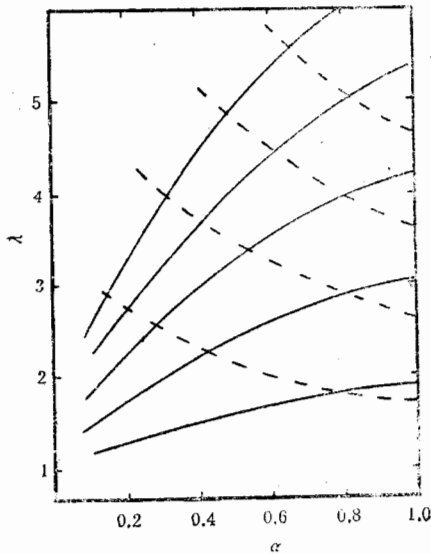


图 2  $\lambda$  与  $\alpha, \beta$  的依赖关系

实线从下至上依次相应于  $\beta = 1 \text{ \AA}, 2 \text{ \AA}, 3 \text{ \AA}, 4 \text{ \AA}, 5 \text{ \AA}$ ; 虚线为晶界开空间大小的等值线, 从下至上分别对应于  $P = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$

其中  $A$  是捕获态波函数  $\phi_+(x)$  的归一化系数. 由于内层电子对湮没过程有影响, 常用有效电子密度  $n_{\text{eff}}$  取代上式中的价电子数密度  $n_e$ :

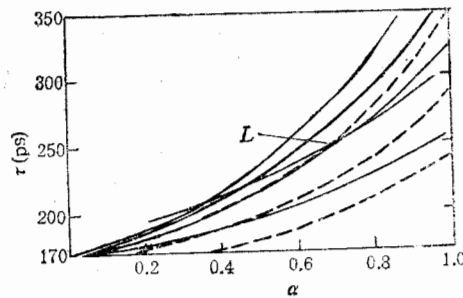


图 3 正电子寿命  $\tau$  与晶界模型参数  $\alpha, \beta$  的依赖关系

实线从上至下 (除  $L$  外) 依次对应于  $\beta = 5 \text{ \AA}, 3 \text{ \AA}, 2 \text{ \AA}, 1 \text{ \AA}$  的晶界基态正电子寿命; 虚线从上至下依次对应于它们的第一激发态寿命 (除  $\beta = 1 \text{ \AA}$  外).  $L$  代表  $P = 1$  的等值线

$$n_{\text{eff}}(x) = n_e(x) + Z\gamma n_i(x) \quad (22)$$

此处取  $\gamma = 0.096^{[14]}$ . 图 3 给出正电子在基态和第一激发态的寿命对  $\alpha$  和  $\beta$  的依赖关系.

#### 四、计算结果的讨论

1) 晶界总有正电子捕获态,而且不论  $\alpha$  和  $\beta$  的取值如何,只要晶界的自由体积大于 0.7 个空位 ( $P > 0.7$ ),一定有两个以上的捕获态(见图 2);而对于空位,理论计算大都只给出一个捕获态(甚至某些金属的空位没有正电子捕获态<sup>[18]</sup>),最近我们曾指出有出现第二个捕获态(激发态)的可能<sup>[19,20]</sup>,但束缚能小于 0.037eV,其在空位处的局域也极其微弱;

2) Al 的单空位正电子寿命  $\tau_v = 243\text{ps}$ <sup>[18]</sup>. 而图 3 表明,只要晶界中心区域自由体积不小于 0.6 个空位,基态寿命一定大于  $\tau_v$ ,例如  $\alpha = 1$  的晶界,  $P = 0.616$  和 1.232 时,基态寿命分别为 255ps 和 323ps, 后者的激发态寿命也高达 238ps;

3) 对于任意给定的  $\alpha$ (或  $\beta$ ),只要  $0.5 < \Delta P < 1.0$ ,一定有  $\Delta\lambda > 1$ ,即对任意确定深度(或宽度)的晶界,只要自由体积变化大于 0.5 个但至多不超过 1 个空位,捕获态数目因而寿命分量多少的变化必定多于 1. 而从单空位到空心球对称的 8 原子空位团,仍然也只有两个捕获态,且激发态的束缚能很小<sup>[21]</sup>,寿命谱中仍只有明显的单一捕获态分量.

所以,本文的计算结果显示了与空位、空位团的极大不同:开空间很小的晶界也能提供多个正电子激发态捕获态,因而多晶材料的寿命谱总表现出多个寿命分量.

很多情况下一种缺陷只有明显地一种捕获态,人们习惯于把寿命谱分量的多少与缺陷类型的多少直接相对应,人们也往往把空位的正电子寿命与开空间大小的数量关系用于其它一些实验数据的分析上,看来把这些观念应用于多晶材料是不甚稳妥的.

#### 五、对现有实验结果的解释

一般的多晶材料总是合金,而合金中的晶界组态比纯金属复杂的多,尽管如此,正电子湮没效应一般主要决定于缺陷自由体积的大小及其分布,而多晶材料中晶界原子分布的两维扩展性总是突出地表现出来,其实验结果必然反映晶界所特有的基本特征,因此可以借用本文的结果对合金多晶材料正电子湮没寿命谱所表现出的共性进行分析和解释:

1) 一些理论计算和实验观测给出<sup>[23]</sup>,纯 Al 样品的晶界半宽大约为 1.5—3.5 Å,晶界的平均原子密度不小于  $0.75n_0$ ,用(1)式的晶界模型描述它,  $\alpha$  和  $\beta$  的取值上限约为 0.5 和 3 Å. 本文的计算表明,此时每种晶界组态给出的寿命分量数目  $n$  满足  $1 \leq n \leq 3$ , 寿命值  $\tau$  满足  $\tau_t < \tau < \tau_v$ ,考虑到实际的多晶材料含有多种晶界组态,相应的寿命值大小和寿命分量多少各个不一,因而导致寿命谱具有许多分量,甚至是近乎连续的. 这一结果与实验上观察到的连续谱现象<sup>[1-6]</sup>一致. 与 Hidalgo 等人的解释相比,这里认为连续谱对应的晶界自由体积远远小于空位,并得到晶界结构理论与实验的支持;

2) Mckee 等人对较大晶粒的 Zn-Al 合金只给出与  $\tau_v$  相近的单一寿命分量, Hidalgo 等人对小晶粒 Zn-Al-Mg 合金给出连续谱,但也明显给出长寿命分量  $\tau_2 \sim \tau_v$ ,且晶粒越小,  $\tau_2$  的谱分量越强. 由 1) 的讨论看,上述实验结果似不来源于晶界本身. 然而工艺上保证了样品中没有大量独立的其它缺陷,甚至 Mckee 等人的实验结果理论上已被证明属于晶界<sup>[22]</sup>,所以可以认为:晶界总含有空位,晶粒较大时(例如大于 1.5  $\mu\text{m}$ ),

界面自由体积小,因而寿命谱中的连续部分极窄,难以与自由态分开,而晶粒变小时,晶界的空位浓度和自由体积都增大,进而使得 $\tau_2$ 的谱分量加强,连续谱也变宽,其上限甚至接近于 $\tau_v$ ;

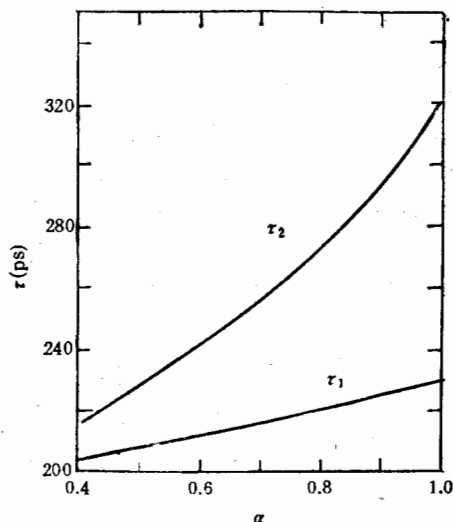


图4  $\alpha\beta = 1.9 \text{ \AA}$  的晶界基态和第一激发态正电子寿命 $\tau_2$ 和 $\tau_1$ 随自由体积向晶界中心的集聚(即 $\alpha$ 的增大或 $\beta$ 的减少)而增大,尤其 $\tau_2$ 表现出迅速增大的趋势

3) 由2)的思路来考察超精细多晶材料,可以设想,此时晶界的自由体积和空位浓度都较大,或许空位浓度如此之大,以致于样品中的晶界组态都可以看作是正常的晶界上嵌套了一层空位。用(1)式描述这样的特殊晶界过低估计了自由体积在晶界过渡区中心的集聚,但本文的计算结果也很有启发意义: $\alpha = 1$ 的晶界当 $\beta = 1.9 \text{ \AA}$  (Al空位的半径约为 $1.6 \text{ \AA}$ )时有两个正电子捕获态,寿命分别为 $\tau_1 = 230 \text{ ps}$ 和 $\tau_2 = 320 \text{ ps}$ ,设想保持自由体积大小不变,但向晶界中心集聚,图2和图3表明,存在两个捕获态的事实不变,但寿命将提高,尤其是基态正电子寿命,由图4估计,若 $\tau_1$ 增至 $240 \text{ ps}$ , $\tau_2$ 将增至 $390 \text{ ps}$ 左右。另外,由正常晶界上存在着

空位这一观点看,超精细材料的晶界存在着较大空位团,它贡献正电子湮没的长寿命分量 $\tau_3$ 。这就不同于Schaefer等人的观点而较自然的说明超细材料的实验寿命谱(见表1): i) 有且只有三个寿命分量; ii)  $\tau_1$ 和 $\tau_2$ 来自于同一缺陷具有不同束缚能的正电子态而有谱强比例关系 $I_1/I_2 < 1$ ; iii)  $\tau_1$ 、 $\tau_2$ 和 $\tau_3$ 之间的差值对每种材料大致一样。

表1 几种超细多晶材料和相应晶态材料的正电子寿命谱,寿命单位为ps

	超细多晶材料				晶态材料	
	$\tau_1$	$\tau_2$	$I_1/I_2$	$\tau_3$	$\tau_f$	$\tau_v$
Cu	$165 \pm 3$	$322 \pm 4$	0.57	$2600 \pm 300$	112	179
Pd	$142 \pm 3$	$321 \pm 6$	0.72	$700 \pm 100$	96	Pt:168
Fe	$185 \pm 5$	$337 \pm 5$	0.63	$4100 \pm 400$	106	175
Si	$212 \pm 8$	$400 \pm 2$		$10900 \pm 1500$	213	266
Al	240*	390*	<1	正电子素湮没	168	243

引自文献[7], \* 为本文估计值

## 六、结 论

本文的结论是:晶界本身趋向于为正电子提供多个不同束缚能的捕获态,因而多晶材料的正电子湮没寿命谱的基本特征是具有多个寿命分量,由此

1) 说明了晶界结构理论与实验提供的晶界结构参数决定的多晶材料寿命谱在 $\tau_f$ 和

$\tau_v$  之间准连续取值, 这与实验结果一致; 2) 支持晶界总含有空位的观点, 晶粒越小, 晶界自由体积越大, 晶界处空位浓度越高; 3) 指出可以用正常的晶界上嵌套了一层空位和点缀着大尺寸空位团的模型描述超细材料的晶界微观结构。

### 参 考 文 献

- [1] B. T. A. Mckee, G. J. C. Carpenter, J. F. Watters and R. J. Schultz, *Philos. Mag.* **A41**, (1980), 65.
- [2] C. Hidalgo, N. de Diego and M. A. Ochando, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **83**(1984), K93.
- [3] C. Hidalgo and N. de Diego, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **80**(1983), K145.
- [4] C. Hidalgo, N. de Diego and M. A. Ochando, *Solid St. Commun.*, **49**(1984), 611.
- [5] C. Hidalgo, N. de Diego and F. Plazaola, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 6941.
- [6] N. de Diego and C. Hidalgo, *Philos. Mag.*, **A53**(1986), 123.
- [7] H.-E. Schaefer, R. Wurschum, R. Birringer, and H. Gleiter, Invited talk at International Conference on Energy Pulse and Particles Beam Modification of Materials, Dresden, (1987), To be published in *Physics Research*, Academic-Verlag, Berlin.
- [8] H.-E. Schaefer, R. Wurschum, *Phys. Lett.*, **A119**(1987), 370.
- [9] R. Wurschum, M. Scheytt and H.-E. Schaefer, *Phys. Stat. Sol., (a)* **102**(1987), 119.
- [10] G. A. Chadwick and D. A. Smith (editors), *Grain boundary structure and properties*, Academic Press, (1976).
- [11] J. H. Rose, John Ferrante and John R. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 675.
- [12] John Ferrante and John R. Smith, *Phys. Rev.*, **B19**(1979), 3911.
- [13] John R. Smith and John Ferrante, *Phys. Rev.*, **B19**(1986), 2238.
- [14] P. Hautojarvi, J. Heinio, M. Manninen and R. Nieminen, *Philos. Mag.*, **35**(1977), 973.
- [15] J. Arponen, P. Hautojarvi, R. Nieminen and E. Pajanne, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **2**(1973), 2092.
- [16] 谌季强, 龙期威, 汪克林, *科学通报*, **32**(1987), 661.
- [17] P. Bhattacharyya and K. S. Singwi, *Phys. Lett.*, **A41**(1972), 457.
- [18] M. Manninen, R. Nieminen, P. Hautojarvi and J. Arponen, *Phys. Rev.*, **B12**, **10**(175), 4012.
- [19] J. Q. Shen (谌季强), C. W. Lung (龙期威), Preprint of ICTP, IC/88/298.
- [20] J. Q. Shen (谌季强), C. W. Lung (龙期威), K. L. Wang (汪克林), *Proceedings of International Workshop on Physics of Materials*, (1988), 127.
- [21] P. Jean, M. J. Ponnambalam, M. Manninen, *Phys. Rev.*, **B24**, **5**(1981), 2884.
- [22] C. Hidalgo and N. de Diego, *Apply. Phys.*, **A27**(1982), 149.

## ATOMIC DENSITY DISTRIBUTIONS OF GRAIN BOUNDARIES IN METALS AND CHARACTERISTICS OF POSITRON ANNIHILATION LIFETIME SPECTRA

SHEN JIQIANG<sup>a)c)</sup> LONG QIWEI (C. W. LUNG)<sup>b)c)a)</sup> ZHOU JIN<sup>a)</sup> WANG KELIN<sup>a)</sup>

a) Centre for Fundamental Physics, University of Science and Technology of China, Hefei

b) Institute of Metal Research, Academia Sinica, Shenyang

c) International Centre for Materials Physics, Academia Sinica, Shenyang

### ABSTRACT

On the basis of one simple grain boundary model, the trapped states of positrons at grain boundaries in pure Aluminium are solved and the corresponding positron annihilation lifetime spectra are calculated. The correlations between the atomic density distributions of grain boundaries and the lifetime spectra are discussed and the existing experimental results are explained theoretically.