

代位合金中的空穴擴散和有序化*

施士元

(南京大學)

提 要

本文根據空穴擴散促使有序化的觀點導出決定恆溫有序化幾率的一個公式。這個公式中包括擴散係數，柯諾庫夫溫度及其他實驗都可以直接測定的數量。引用了現有的這些數量的實驗數據，證明所提出的有序化幾率公式和實驗結果是符合的。

有序化幾率公式

代位固溶體有序化需要原子作微擴散。在像 AuCu_3 等面心立方的晶體中，這樣的微擴散是通過空穴來實現的^[1]。根據這種觀點，作者曾簡要地報告過一個表示有序化幾率的公式^[2]。本文中比較詳細地說明這個公式的推導和實驗數據證實這個公式的情況。所謂有序化幾率就是在單位時間內一個無序的原子轉變成為有序原子的幾率。試考慮在有序區與無序區分界面上有一個空穴，那個空穴的 z 個近鄰中有 z_1 個在有序區中，有 z_2 個在無序區中。如果那個空穴是在面心立方晶胞角上的一個 α 空穴，則那個空穴對有序化幾率的貢獻為

$$\frac{1}{4} z_2 v_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} - \frac{3}{4} z_2 v_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} - z_1 v_2 e^{-\frac{E_2}{kT}},$$

其中 v_1, v_2 分別為金原子和銅原子的振動頻率， E_1, E_2 分別為一個金原子和一個銅原子落到空穴中所需克服的位壘的高度。

如果那個空穴是在面心立方晶胞面心上的一個 β 空穴，則那個空穴對有序化幾率的貢獻為

$$-\frac{1}{4} z_2 v_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + \frac{3}{4} z_2 v_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} - \frac{1}{3} z_1 v_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + \frac{2}{3} \delta z_1 v_2 e^{-\frac{E_2}{kT}},$$

其中 δ 是一個小於 1 的因數，它被用來表示有序的銅原子落到 β 空穴內減少有序化的影響。

*1957年1月24日收到。

設在單位體積內有 n 個空穴, 則平均其中有 $\frac{n}{4}$ 個 α 空穴, $\frac{3n}{4}$ 個 β 空穴, 因之有序化幾率為

$$\alpha = \frac{n}{4} \left[\frac{1}{4} z_2 v_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} - \frac{3}{4} z_2 v_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} - z_1 v_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} \right] + \frac{3n}{4} \left[\frac{3}{4} z_2 v_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} - \frac{1}{4} z_2 v_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} - \frac{1}{3} z_1 v_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + \frac{2}{3} \delta z_1 v_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} \right]. \quad (1)$$

我們可以假設

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}},$$

其中 m_1 , m_2 分別是金原子和銅原子的質量. 並從在柯諾庫夫溫度, $E_1 = E_2$, 而 $\alpha = 0$ 的條件, 得

$$1 + 4\delta = 3\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}.$$

這樣一來, 當假定平均的 $z_1 = z_2 = \frac{z}{2}$ 時, (1) 式變為

$$\alpha = \frac{3z}{16} n \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} v_2 \left(e^{-\frac{E_2}{kT}} - e^{-\frac{E_1}{kT}} \right). \quad (2)$$

令

$$E_1 - E_2 = \Delta E,$$

且將 ΔE 展開成為 $T - T_c$ 的幕級數, 並且注意到 $(\Delta E)_{T_c} = 0$, 於是得

$$\Delta E = \left(\frac{d\Delta E}{dT} \right)_{T_c} (T_c - T), \quad (3)$$

T_c 為柯諾庫夫溫度.

用了 (3) 式的關係且注意到對於面心立方晶體 $z = 12$, (2) 式可以寫作

$$\alpha = \frac{9}{4} n \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} v_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} \left(\frac{d(\Delta E)}{dT} \right)_{T_c} \frac{(T_c - T)}{kT}. \quad (4)$$

考慮到原子在從它的結點坐位落到空穴中時還可以有和它的結點坐位及空穴的連線相垂直的平面中的運動, 同時也考慮到在落到空穴的過程中周圍的點陣中原子的位置有變化, (4) 式中的 E_2 應該代以吉布斯自由能的增加 $\Delta G^{[3]}$, 並且有

$$\Delta G = H - T\Delta S,$$

其中 H 為激活熱; ΔS 為熵的增加. 於是 (4) 式變為

$$\alpha = \frac{9}{4} n \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} v_2 e^{\frac{\Delta S_2}{k}} e^{-\frac{H_2}{kT}} \left(\frac{d(\Delta E)}{dT} \right)_{T_c} \frac{T_c - T}{kT}. \quad (5)$$

金屬中擴散也有通過空穴作為媒介的^[4]，這時候擴散係數可以證明^[5]為

$$D = n a^2 v_2 e^{\frac{\Delta S_2}{k}} e^{-\frac{H_2}{kT}}, \quad (6)$$

其中 n 仍為一個結點位置是空穴的幾率， a ， v_2 ， ΔS_2 ， H_2 等的意義和 (5) 式中的完全一致。

空穴的濃度為

$$n = e^{\frac{\Delta S_0}{k}} e^{-\frac{H_0}{kT}}, \quad (7)$$

其中 H_0 和 ΔS_0 分別為形成一個空穴的熱量和熵的改變。若令

$$H_0 + H_2 = H, \quad \Delta S_0 + \Delta S_2 = \Delta S, \quad (8)$$

則 (6) 式變為

$$D = a^2 v_2 e^{\frac{\Delta S}{k}} e^{-\frac{H}{kT}} = D_0 e^{-\frac{H}{kT}}, \quad (9)$$

其中

$$D_0 = a^2 v_2 e^{\frac{\Delta S}{k}}. \quad (10)$$

用了 (7)，(8)，(9) 式的關係，(5) 式變為

$$\alpha = \frac{9}{4} \frac{D}{a^2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \left(\frac{d(\Delta E)}{dT} \right)_{T_c} \left(\frac{T_c - T}{kT} \right). \quad (11)$$

(11) 式中

$$\frac{d(\Delta E)}{dT} = \frac{dE_1}{dT} - \frac{dE_2}{dT} = \Delta S_2 - \Delta S_1, \quad (12)$$

因為從 (4) 式過渡到 (5) 式時， E_2 變為 $H_2 - T\Delta S_2$ ，但我們同時也有

$$E_2 = H_2 + T \frac{dE_2}{dT}. \quad (13)$$

用了 (12) 式，(11) 式變為

$$\alpha = \frac{9}{4} \frac{D}{a^2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \frac{\Delta S_2 - \Delta S_1}{kT} (T_c - T). \quad (14)$$

這就是有序化幾率的公式。現在我們要討論實驗的數據。

實 驗 數 據

首先我們考慮怎樣從實驗的數據定出有序化幾率 α 。依照定義 $\alpha = -\frac{1}{N} \frac{dN}{dt}$ ，其中 N 為無序區每 c.c. 中的無序原子數。將此式積分，得 $N = N_0 e^{-\alpha t}$ ，其中 N_0

爲 $t = 0$ 時的無序原子數。如果能够直接數出各霎時候的無序原子數，則就可以定出 α 值。但可惜這只能用間接的方法依靠電阻率或超點陣線的強度的改變定出來。合金有序時電阻率小，無序時電阻率大，而電阻率的改變是很顯著的。如果完全無序時電阻率爲 ρ_d ，有序時電阻率爲 ρ_0 ，則當電阻率爲 ρ 時，無序原子數 N 可以當做和 $\rho - \rho_0$ 成正比，而 $\frac{N}{N_0}$ 可以當做等於 $\frac{\rho - \rho_0}{\rho_d - \rho_0}$ 。令 $\rho_d - \rho_0 = \Delta\rho_\infty$ ， $\Delta\rho = \rho_d - \rho = \rho_d - \rho_0 + \rho_0 - \rho$ ，於是 $\frac{N}{N_0} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_d - \rho_0} = 1 - \frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_\infty}$ ，而 $\alpha = \frac{1}{t} \left[-\ln \left(1 - \frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_\infty} \right) \right]$ 。表 1 列出根據這樣的關係從電阻率的實驗^[6]所計算出來的 α 值。

表 1. AuCu₃ 從電阻率算得的 α 值

時 間(秒)	315°C		360°C		372°C		382°C	
	$\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_\infty}$	α	$\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_\infty}$	α	$\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_\infty}$	α	$\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_\infty}$	α
0	0	—	0	—	0	—	0	—
300	0.002	0.08×10^{-4}	0.0713	2.41×10^{-4}	0.096	3.33×10^{-4}	0.081	2.78×10^{-4}
900	0.048	0.5×10^{-4}	0.157	1.9×10^{-4}	0.220	2.76×10^{-4}	0.19	1.045×10^{-4}
1800	0.174	1.06×10^{-4}	0.0345	2.37×10^{-4}	0.381	2.11×10^{-4}	0.357	2.45×10^{-4}
3600	0.315	1.04×10^{-4}	0.0459	1.70×10^{-4}	0.507	1.96×10^{-4}	0.486	1.85×10^{-4}
7200	0.398	0.702×10^{-4}	0.613	1.16×10^{-4}	0.655	1.475×10^{-4}	0.667	1.53×10^{-4}
14400	0.555	0.568×10^{-4}	0.735	0.925×10^{-4}	0.800	1.115×10^{-4}	0.803	1.12×10^{-4}

從這個表算得從 900 秒到 7200 秒之間的在各個溫度平均的 α 值如表 2。

表 2. 平均的 α

溫 度	315°C	360°C	372°C	382°C
平 均 α	0.66×10^{-4}	1.74×10^{-4}	2.11×10^{-4}	1.8×10^{-4}

現在討論銅原子在 AuCu₃ 中的擴散係數， $D = D_0 e^{-\frac{H}{RT}}$ ，其中包括頻率因數 D_0 和激活熱 H_0 。這樣的數據現在還沒有，但是金在銅中，當金濃度低時，放射性示踪原子的實驗表示在 $750 \rightarrow 1000^\circ\text{C}$ 之間， $D_0 = 0.1 \pm 0.06$ 厘米²/秒， $H = 44900 \pm 1300$ 卡/克分子^[7]。並且看到在 Au 原子溶度 $0.001 \rightarrow 1.0\%$ 間， D_0 和 H 都是常數，不隨濃度改變的。

另外在 1111°K 到 1250°K 之間銅的自擴散的實驗得 $D_0 = 0.32$ ， $H = 47500$ 卡/克分子^[8]，實驗也證明化學擴散的激活能等於自擴散的激活能^[9]，這表示對於代位固溶體而言，如果原子價一樣、晶體結構一樣，則溶質原子的大小不同，對於激活能影

響很少,但原子大小對 D_0 有影響。因為 D_0 直接和原子振動頻率 ν 成正比。離子半徑大則 D_0 小^[10]。 H 相同, D_0 可以不同。

根據這些實驗看來,銅原子在 AuCu_3 中的擴散係數和銅原子在銅中的自擴散係數接近。這兩種擴散係數的頻率因數 D_0 可以當做相等,因為都是銅原子,振動頻率改變不應該太大。但銅原子在銅中和在 AuCu_3 中的激活熱是否一致,預先我們還不能肯定。因此我們祇取 D_0 當做自擴散的頻率因數,而 H 則從現在的實驗數據代入公式(14)中來決定。

應用公式(14)還需要知道當一個金原子跳到空穴中或一個銅原子跳到空穴中的熵的改變 ΔS_1 及 ΔS_2 。這兩個數量可以分別從金及銅的自擴散係數中的頻率因數 D_{01} 及 D_{02} 來計算。

現在

$$\frac{\Delta S_2}{k} - \frac{\Delta S_1}{k} = \ln\left(\frac{D_{01}}{\nu_1} / \frac{D_{02}}{\nu_2}\right) = \ln\left(\frac{D_{01}}{D_{02}} \frac{\nu_2}{\nu_1}\right) = \ln\left(\frac{D_{01}}{D_{02}} \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}\right),$$

從實驗結果,

$$D_{01} = 0.1 \text{ 厘米}^2/\text{秒}, \quad D_{02} = 0.32 \text{ 厘米}^2/\text{秒},$$

於是得

$$\frac{\Delta S_2 - \Delta S_1}{k} = 0.601.$$

AuCu_3 在 18°C 時點陣常數 $a_{18} = 3.7452 \text{ \AA}$ 或 $3.7527 \text{ \AA}$ 在 360°C 左右 $a = 3.77 \text{ \AA}$ 。 $D_0 = 0.32$, $T_c = 659^\circ\text{K}$, $m_1 = 197.2$ 克, $m_2 = 63.54$ 克。利用了這些數據得(14)式中 $\left(\frac{T_c}{T} - 1\right) e^{-\frac{H}{kT}}$ 的係數為

$$\beta = \frac{9}{4} \frac{D_0}{a^2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \frac{\Delta S_2 - \Delta S_1}{k} = 3.44 \times 10^{14}.$$

從此得

$$\alpha = 3.44 \times 10^{14} \left(\frac{T_c}{T} - 1\right) e^{-\frac{H}{kT}}. \quad (15)$$

從電阻法所得的 α 值,得表 3 中列出的激活熱。

銅的自擴散激活熱為 47500 卡/克分子。這個數值和表 3 中列出的激活熱是很接近的。

在有序化幾率公式(14)中, $\frac{D_0}{a^2}$ 可以看做和溫度無關,特別當溫度範圍不太大時, $\left(\frac{T_c}{T} - 1\right)$ 在柯諾庫夫點以下隨溫度下降而增加,而 $e^{-\frac{H}{kT}}$ 則隨溫度下降而減

表3. 各個溫度的激活熱

溫 度 °C	α	激 活 熱	
		電 子 伏	卡/克分子
315	0.66×10^{-4}	2.10	48250
360	1.74×10^{-4}	2.12	48800
372	2.11×10^{-4}	2.10	48250
382	1.8×10^{-4}	2.08	47800

少。因之在有一個溫度有序化幾率可以最大，在那個溫度轉變最快。

將 (15) 式微分，得

$$\frac{d\alpha}{dT} = \beta \left(-\frac{T_c}{T^2} + \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) \frac{H}{kT^2} \right) e^{-\frac{H}{kT}},$$

當 $\frac{d\alpha}{dT} = 0$ 時

$$H = \frac{kT_c}{\frac{T_c}{T_m} - 1}, \quad (16)$$

其中 T_m 為轉變最快的溫度。利用 (16) 式可以從轉變最快的溫度 T_m 定出激活熱 H ，或從已知的激活熱而定出轉變最快的溫度 T_m 。

現在 H 已知為 2.10 電子伏，代入 (16) 式得轉變最快的溫度 $T_m = 369^\circ\text{C}$ 。

從超點陣線的實驗我們曾證明^[11] $T_m = 370^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ 。顯然這和 (16) 式所得的是一致的。

結 論

從以上的結果可見，在實驗差誤範圍內，本文中所提出的有序化幾率公式對 AuCu_3 是可以適用的。這個公式的適用使通過空穴的有序化機構得到更有力的證明。這個公式表示有序化幾率和擴散係數存在着密切的聯繫關係。這個公式也可以說明在臨界點以下有一溫度轉變最快的實驗事實。

參 考 文 獻

- [1] 施士元, 洪永炎, 物理學報, 12 (1956), 559. Dugdale, R. A., *Phil. Mag.* Ser. 8, 1 (1956), 537.
- [2] 施士元, 科學通報 (1957), 第三期, 84.
- [3] Wert, C. and Zener, C., *Phys. Rev.* 76 (1949), 1162.
- [4] Wert, C., *Phys. Rev.* 79 (1950), 601.
- [5] Shockley, W. 等, *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Wiley (1952), 289.
- [6] 施士元, 劉聖康, 南京大學學報 (1956), 第四期.

- [7] Martin, A. B. and Asaro, F., *Phys. Rev.* **80** (1950), 123.
- [8] Maier, M. S. and Nelson, H. R., *Trans. A.I.M.E.* **147** (1942), 39.
- [9] Tomizaka and Slikin, *Phys. Rev.* **96** (1954), 610.
- [10] Jaumot, F. E. Jr. and Sawatzky, A. J., *App. Phys.* **27** (1956), 1186.
- [11] 施士元, 張國煥, *物理學報*, **12** (1956), 80.

ORDERING AND VACANCY DIFFUSION IN AuCu_3

SZE SHIH-YUAN

(Nanking University)

ABSTRACT

It is shown that the probability of an disordered atom to be ordered in unit time can be correlated to the coefficient of diffusion by the relation

$$\alpha = \frac{9}{4} \frac{D}{a^2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \frac{\Delta S_2 - \Delta S_1}{k} \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right)$$

where α = the probability of ordering,

D = the coefficient of diffusion,

a = the lattice constant of AuCu_3 ,

m_1 and m_2 the mass of an atom of gold and copper respectively,

ΔS_1 , ΔS_2 being respectively the entropy change when a gold and a copper atom jumps to a neighboring vacancy,

k , the Boltzmann constant,

T_c , T , the critical temperature and the absolute temperature under consideration.

This relation has been verified with experimental data. With experimental value of α and D_0 , it gives an activation energy of 2.10 eV which is equal to the activation energy of self-diffusion of copper within the limits of experimental accuracy. This expression explains the existence of a temperature at which the rate of ordering is maximum both qualitatively and quantitatively.