

金屬中空位的形成能*

汪永江

(浙 江 大 学)

提 要

从固体的表面張力出发,求得空位的形成能。发现由这理論計算得到的空位形成能的数值与实验值符合,金屬的空位形成能与自扩散激活能以及熔化温度各成正比关系,这些关系中之表明,空位形成能与自扩散激活能的比值为0.43。另外,空位形成能也是原子序数的周期性函数。

一. 引 言

完整的晶体点陣中,原子从正常的格子結点上移去后,在該結点形成一个“空位”。固体的扩散、相变、电导、强度和力学性質等无不直接或間接地与固体中的空位的平衡濃度,或者是空位的分布有关。表征空位在晶体中的性質的主要物理量之一就是空位的形成能。近几年来,在空位的形成能方面已积累了一些实验数据^[1-6],但是,数据并不多,而且对于某些金屬的空位的形成能的数值存在着分歧,可能这是由于实验条件沒有控制好的原因。新近 Dan McLachlan 利用蒸发热和升华热計算液体金屬和固体金屬的表面張力^[7],得到了較滿意的与实验符合的結果。本文应用固体的表面張力的概念給出了一个簡單的形成空位的理論,求得空位形成能的数值与实验結果符合得尚好。

二. 一个簡單的形成空位的理論

表面張力系数也称为比表面自由能,它等于形成單位新的表面积所需的自由能的增量。若在完整的晶体內形成了一个空位,則在空位周圍产生了在晶体內部的新表面,这表面亦具有一定的表面积。要产生一个空位,就需要增加一定数量的自由能。因此,可以应用固体的表面張力推导出空位的形成能。

考虑晶体內一个原子所佔据的体积为

$$V = \frac{M}{\rho N_0}, \quad (1)$$

其中 M 是分子量, ρ 是密度, N_0 是亞佛加特罗常数。在晶体內部,周圍原子对某一个原子的作用可以認為是分布在空間的 $+x, -x, +y, -y, +z, -z$ 6 个方向上。若克服周圍原子的作用,把晶体的原子拆开为个別的互不相关的原子,那末需要化一定的能量,这能量也即升华热 E_s 。至于在晶体表面的原子,因为一个方向的原子是缺掉的,所以,一个原子暴露在表面的面积为

* 1958年12月28日收到。

$$A = \left(\frac{M}{\rho N_0} \right)^{2/3}, \quad (2)$$

而形成这面积所需的能量仅为升华热的六分之一,所以,晶体的表面张力是

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{E_s}{N_0} \left(\frac{\rho N_0}{M} \right)^{2/3}. \quad (3)$$

我們知道,固体原子間的結合是短程的,可以認為对結合有貢獻的只是几个最鄰近的原子,晶体內的原子被它的最鄰近的每一个原子以一定数量的結合能所約束,不管这原子是在晶体的表面,或者在晶体的內部,它們之間的差別就是最近鄰居的数目不同。設在晶体內部一个原子有 Z_i 个最近鄰居,在晶体的表面,一个原子有 Z_s 个最近鄰居,在晶体的表面可認為減少了 $(Z_i - Z_s)$ 个最近鄰居,則相伴随有一定的原子的表面积 A 产生。今考虑空位的所在之处,在那里也有一定的表面,但是在三度空間坐标的某一个方向上的表面积显然不等于 A ,因为在空位所在的地方,表面原子的最近鄰居数与晶体外表面的原子所有的最近鄰居数不同,設为 Z_v 个,以致空位所在处某一个方向上的有效表面积 A_v 是

$$A_v = \frac{Z_i - Z_v}{Z_i - Z_s} A, \quad (4)$$

一个空位所具有的总的有效表面积为 $6A_v$ 。根据公式(3)和(4),空位的形成能 E_f 可写作

$$E_f = \frac{Z_i - Z_v}{Z_i - Z_s} \frac{E_s}{N_0}. \quad (5)$$

表 1 列出面心立方晶体(或稠密六方晶体)和体心立方晶体的最近鄰居数。从表 1 及公式(5)发现,面心立方晶体(或稠密六方晶体)和体心立方晶体的空位形成能都等于升华热的四分之一。表 2 列出一些金屬的表面张力和空位形成能的理論值和实验值。实验测定純金屬的空位形成能的方法有两种:(1)由于在高温下,空位在晶体中的濃度較大,可作額外电阻率和額外体膨胀的测量;(2)研究因輻射、冷加工或淬火所引起的金屬的恢复現象。表 2 中大部分空位形成能和原子迁移激活能的实验数据都是从淬火后测量退火过程中电阻率的恢复变化而求得的,其中淬火速率对結果的影响很大。若淬火速率不合适,往往会形成空位对,或者是三个空位的集团,这可能是引起空位形成能的数据有分歧的主要原因之一。例如,对鋇来講,Bradshaw 和 Pearson^[5]認為 Лазарев 和 Овчаренко^[6]的淬火速率

表 1

	面心立方晶体 (或稠密六方晶体)	体心立方晶体
Z_i	12	8
Z_s	8	4
Z_v	11	7
$Z_i - Z_s$	4	4
$Z_i - Z_v$	1	1

不合产生單个空位的要求,对鋁和金,同样也有这样的問題。从表 2 看出,空位的形成能的計算值与实验值符合得尚好,由此可見,用这种簡單的計算,估計金屬的空位形成能是符合于客觀实际的。这里應該指出,Na 和 K 的空位形成能的实验值均为 0.39ev^[4],它們与計算值不符。关于这一分歧可以这样来分析:在理論上可以証明空位形成能是正比于晶体的結合能的,而

升华热是表达結合能大小的最合适的热化学量;但是,在同一类型的体心立方晶体中的 Li, K 和 Na 的空位形成能的实验数据之間,看不出存在这种与升华热相应的比例关系,可能 Na 和 K 的空位形成能的实验值是有一定的誤差的,所以,沒有將这些值列入表 2 內。

表 2

元 素	晶体类型	原子量, M [克]	密度, ρ [克][厘米] ⁻³	升华热, E_s ¹⁹¹ [千卡][克分子] ⁻¹ 在 25°C	表面张力, σ ¹⁹¹ [达因][厘米] ⁻¹	空位形成能, E_f [电子伏特]	自扩散激活能, E_0 [电子伏特]	原子迁移激活能, E_m [电子伏特]
					计算值 实验值	计算值 实验值		计算值 实验值
Al	面心立方	26.98	2.702	77.4	1380	0.84 0.76 ^[11] , 0.77 ^[28]	1.43 ^[10]	0.59
Be	稠密六方	9.013	1.8	79.0	2230	0.86		
Cd	稠密六方	112.41	8.65	26.8	400	0.29	0.81 ^[11]	0.52
Cr	体心立方	52.01	7.1	93.0	2040	1.00		
Co	面心立方	58.94	8.9	101.5	2380	1.10	2.90 ^[22]	1.80
Cu	面心立方	63.54	8.92	81.5	1820 1800 ^[10]	0.88 0.90 $\pm$ 0.05 ^[23]	2.04 ^[14]	1.10 1.0 ^[27]
Au	面心立方	197.0	19.3	90.5	1580 1440 ^[11]	0.98 0.98 ^[31]	1.76 ^[20]	0.72 0.7 ^[33]
Fe	面心立方	55.85	7.86	95.2	2120	1.03	3.17 ^[15]	2.14
Pb	面心立方	207.21	11.34	46.9	558	0.51 0.53 ^[23]	1.05 ^[19]	0.54
Mg	稠密六方	24.32	1.74	35.6	505	0.39		
Li	体心立方	6.940	0.53	35.5	527	0.38 0.40 ^[4]	0.41 ^[22]	0.01
Mo	体心立方	95.95	10.2	142	2630	1.54		
Pt	面心立方	195.09	21.45	129.3	2440	1.40 1.4 ^[5]	2.5 ^[5]	1.1 1.1 ^[5]
K	体心立方	39.100	0.86	21.5	1390	0.23	0.39 ^[29]	0.16
Rb	体心立方	85.48	1.53	20.5	116	0.22		
Ag	面心立方	107.880	10.50	65.6	1150 1235 ^[12]	0.71 0.73 ^[6]	1.91 ^[17]	1.18
Na	体心立方	22.991	0.97	26.0	260	0.28	0.45 ^[25]	0.17
W	体心立方	183.86	19.3	(203)	~3720	~2.20	6.06 ^[24]	3.86
Zn	稠密六方	65.38	7.140	31.5	593	0.34	1.06 ^[18]	0.66
Zr	体心立方	91.22	6.4	141.6	1990	1.53		
Ta	体心立方	180.95	16.6	185	3100	2.00		
Ti	稠密六方	47.90	4.5	111.7	1900	1.21		
V	体心立方	50.95	5.96	121.9	2400	1.32		

三. 討 論

在表 2 中給出了自扩散激活能 E_0 , 若应用空位扩散机构, 則

$$E_0 = E_m + E_f, \quad (6)$$

其中 E_m 是原子迁移激活能, 我們知道, 計算原子迁移激活能是需要点陣構造的詳細知識的, 而且要求它是扩散原子的位置的函数。現在計算空位形成能, 就可以直接从公式(6)求得 E_m 。算得的原子迁移激活能的值也列在表 2 中。从表 2 看出, E_m 的計算值尚与实验值符合。

图 1 表示空位形成能与自扩散激活能的相互关系, 虽然点較弥散, 但是, 还可以看作

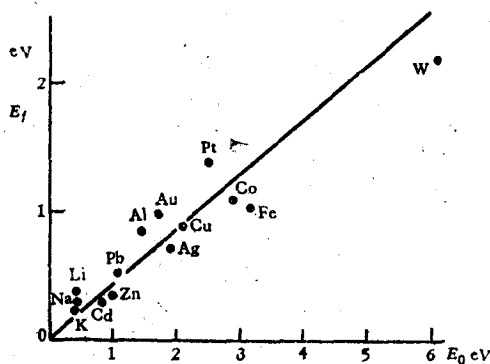


图 1 空位形成能与自扩散激活能間的相互关系

近似地落在一直線的鄰近。由此直線求空位形成能与自扩散激活能的比值为

$$\frac{E_f}{E_0} = 0.43. \quad (7)$$

由公式(6)可知, 原子迁移激活能与自扩散激活能的比值为 $E_m/E_0 = 0.57$ 。

空位形成能与熔化温度的关系以图 2 表示; 它們之間的关系也是綫性的正比关系。这說明金屬的熔化温度愈高, 那末形成空位所須化的能量亦愈多。图 2 表明

$$E_f = 6 \times 10^{-4} T_m. \quad (8)$$

如果知道了固体金屬的熔化温度, 就可以直接用公式(8)估計这金屬的空位形成能。

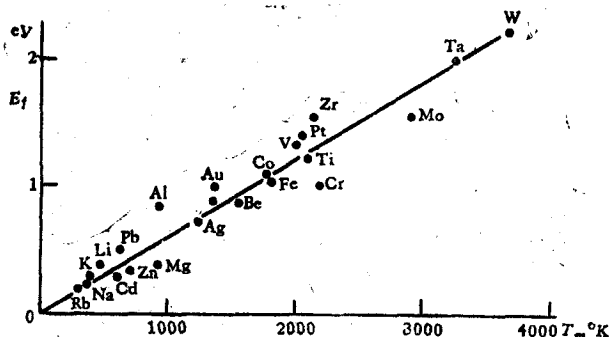


图 2 空位形成能与熔点間的相互关系

图 3 表示原子序与空位形成能的相互关系, 发现 E_f 是原子序数的周期性函数, 在各周期中, 中間的几种元素都有較二旁边为大的空位形成能, 这說明空位形成能与原子的电子結構的周期性变化是密切相关的。將图 3 与晶体的原子間距离和原子序的相互关系^[26]比較, 可以发现一个周期中最大的空位形成能就相当於該周期的晶体的最短的原子間的距离; 与熔化温度和原子序的相互关系^[26]比較, 可以发现一个周期中最大的空位形成能就相当於該周期的晶体的最高熔化温度。这些周期性都同样表明了固体中原子的結合的性質。因此, 空位形成能的大小也是判断固体原子間的結合的主要物理量之一。

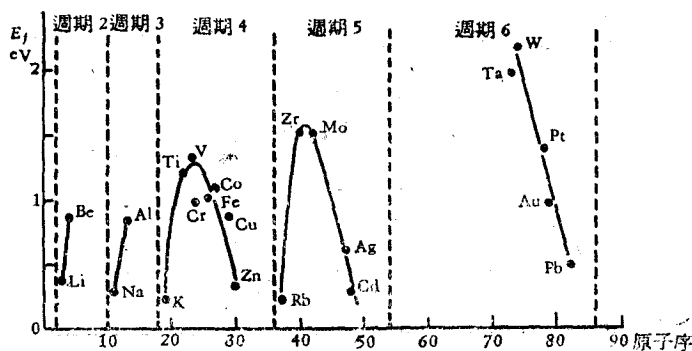


图3 空位形成能与原子序間的相互关系

参 考 文 献

- [1] Federighi, T., *Acta Met.* 6(1958), 379.
- [2] Meechan, J. and Eggleston, R. R., *Acta Met.* 2 (1954), 680. (指 Cu.)
- [3] Banerle, J. E. and Koehler, J. S., *Phys. Rev.* 107 (1957), 1493.
- [4] MacDonald, D. K. C., *J. of Chem. Phys.* 21 (1953), 177, 2097. (指 Li.)
- [5] Bradshaw, F. J. and Pearson, S., *Phil. Mag.* 1 (1956), 812.
- [6] Герцрикян, С. Д., *ФММ* 3 (1956), 238. (指 Ag.)
- [7] Dan McLachlan, *Acta Met.* 5 (1957), 111.
- [8] Лазарев, Б. Г. и Овчаренко, О. Н., *Докл. АН СССР* 100 (1955), 875.
- [9] Smithello C. J., *Metals Reference Book*, 2nd edition (1955), 574.
- [10] Udin, H., Shaler, A. J. and Wulf, J., *Trans. AIME* 185 (1949), 186. 外推至 1100°C 而得.
- [11] Buttner, F. H., Udin, H. and Wulf, J., *J. of Metals* 3 (1951), 1209. 外推至 1280°C 而得.
- [12] Funk, E. R., Udin, H. and Wulf, J., *J. of Metals* 3 (1951), 1206. 外推至 1040°C 而得.
- [13] Wajda, E. S., *Acta Met.*, 3 (1955), 39.
- [14] Kuper, A., Letaw, H., Slifkin, L., Sonder, E. and Tomizuka, C. T., *Phys. Rev.* 103 (1956), 1182.
- [15] Birchenall, C. E. and Mehl, R. F., *Trans. AIME*, 188 (1950), 144.
- [16] Nowick, A. S., *J. App. Phys.* 22 (1951), 1182.
- [17] Sonder, E. and Tomizuka, C. T., *Phys. Rev.* 103 (1956), 1182.
- [18] Wajda, E. S., *Acta Met.* 2 (1954), 184.
- [19] Nachtrieb, N. H. and Handler, G. S., *J. Chem. Phys.* 23 (1955), 1569.
- [20] Banerle, J. E., Klabunde, C. E. and Koehler, J. S., *Phys. Rev.* 103 (1956), 1182.
- [21] Nix, F. C. and Janmot, F. E., *Phys. Rev.*, 82 (1951), 72.
- [22] Sherby, O. D., Orr, R. L. and Dorn, J. E., *Trans. AIME*, 200 (1954), 71.
- [23] MacDonald, D. K. C., *J. Chem. Phys.*, 21 (1953), 177.
- [24] Van Liempt, J. A. M., *Rec. Trav. Chim.* 64 (1945), 239.
- [25] Nachtrieb, N. H., Catalans, E. and Weil, J. A., *J. Chem. Phys.* 20 (1952), 1185.
- [26] Hume-Rothery, W. and Raynor, G. V., *The Structure of Metals and Alloys* (1956), 60.
- [27] Granato, A., Hikata, A. and Lücke, K., *Phys. Rev.*, 108, (1957), 1344.
- [28] Feder, A. and Nowick, A. S., *Phys. Rev.* 109 (1958), 1959.

THE FORMATION ENERGY OF VACANCY OF METAL

WANG YUNG-CHIANG

(*Chekiang University*)

ABSTRACT

The formation energy of vacancy is calculated from the surface tension of solid. It is found that the theoretical values of vacancy formation energy of metals agree with its experimental values, the vacancy formation energies of metals are directly proportional to its energies of self-diffusion and melting points, and the ratio of the energy of vacancy formation to the energy of self-diffusion, determined by one of the above proportional relations, is 0.43. Besides that, the vacancy formation energy is also a periodic function of atomic number.