

空位所引起的晶体弹性常数的改变*

汪 永 江
(浙 江 大 学)

提 要

认为具有少量空位的晶体是一个均匀的晶体,把完整与不完整晶体的区别,归结为势函数的修改。应用 Morse 函数推导出弹性常数 c_{11} 和 c_{12} 的变化率与空位浓度的关系。因为空位邻近的原子有松弛,考虑了由松弛而改变了的相互作用对弹性常数的影响。首先求得铝中空位的第一和第二最近邻的位移百分率各为 1.61 和 -0.32,这里的正号和负号各表示向空位移进和移出。其次,进行了具体的计算,在铜晶体中,估计 1% 的空位浓度使弹性常数减小 1.3—1.4%。然而,铝晶体中的空位对弹性常数的影响要比铜晶体小。

一、引 言

当晶体中有点缺陷存在时,晶体的许多物理性质将与没有缺陷的晶体不同,并且随着缺陷的数量以及它们的运动发生变化。晶体中的空位使原子间的结合和原子间的距离改变,因而,也使晶体的弹性有所改变。目前,关于这方面的实验和理论工作开展得较少。1952 年, Dienes^[1] 从理论上计算了铜和钠的弹性常数与弗兰克尔缺陷浓度的关系。本文的目的是应用 Morse 函数计算晶体的弹性常数与空位浓度的关系,其中考虑了松弛效应,具体地对铜和铝作了计算。

二、弹性常数的计算

如果已知晶体原子间的势函数,则均匀而完整的晶体的弹性常数是可以求出的。当晶体引入了少量的空位,那么晶体的弹性常数怎么求得呢? 现在作如下的考虑: 在此,由于空位的数量少,以至空位与空位的作用可以忽略。晶体中空位存在的地方产生局部的不均匀性,计算弹性常数时,对这种不均匀性很难作普遍的具体的考虑。为此,近似地认为有空位的不完整的晶体仍旧作为均匀的晶体看待,不过,空位的存在使整个晶体原子间的作用有所改变。这样处理的方法,实质上就是把空位导致的晶体势能的改变分散到整个晶体,而不完整的晶体已被一个均匀的晶体所代替。点阵的几何结构被保留下来,而系统的势能,以至原子间的成对势能将与完整的晶体不同,可以根据产生一个空位所破坏的原子间的结合键数来决定。

最近的工作^[2]表明, Morse 函数尚能满足不少金属作微小变形而保持稳定的要求,所以,可用它作为晶体中两原子 i 和 j 的势函数

$$\varphi(r_{ij}) = D[\beta^2 \exp(-2\alpha r_{ij}) - 2\beta \exp(-\alpha r_{ij})], \quad (1)$$

* 1964 年 3 月 23 日收到; 1965 年 8 月 28 日收到修改稿。

式中 $\beta = \exp(\alpha r_0)$, D 为两个原子间的分离能, r_{ij} 为第 i 个和第 j 个原子间距, r_0 为两原子的平衡距离, α 为一个恒量. 取原子 i 作原点, (1) 式也可以写成

$$\varphi(r_i) = D[\beta^2 \exp(-2\alpha M_i a) - 2\beta \exp(-\alpha M_i a)], \quad (2)$$

式中

$$r_i = (m_i^2 + n_i^2 + l_i^2)^{\frac{1}{2}} a = M_i a,$$

a 为点阵常数的一半, m_i , n_i 和 l_i 为原子 i 在晶体中的位置的指数. 对一个 N 个原子的晶体的点阵能

$$\phi = \frac{N}{2} \sum_i \varphi(r_i) = \frac{1}{2} DN \sum_i [\beta^2 \exp(-2\alpha M_i a) - 2\beta \exp(-\alpha M_i a)],$$

其中 j 为对晶体中 $(N-1)$ 个原子求和.

晶体内产生一个空位, 需要把晶体内的一个原子移到晶体的表面上, 从原子键的破坏来看, 先把原子移至无限远, 要破坏 $(N-1)$ 个原子键, 再从无限远移到表面上, 平均地恢复了 $\frac{1}{2}(N-1)$ 个键. 据此, 若引进 n 个空位, 则晶体点阵能发生以下的变化:

$$\frac{1}{2} N \sum_i \varphi'(r_i) = \frac{1}{2} N \sum_i \varphi(r_i) - \frac{1}{2} n \sum_i \varphi(r_i), \quad (3)$$

这相当于有一个新的势函数 $\varphi'(r_i)$ 代替了原来的 $\varphi(r_i)$:

$$\varphi'(r_i) = \varphi(r_i)(1-c), \quad (4)$$

式中 $c = \frac{n}{N}$ 为空位的浓度. 在此应该指出, 因为 Morse 函数衰减尚快, 一个原子对它的第 10 个最近邻的 $\varphi(r_i)$ 已趋于零, 所以, 在空位浓度小的情况下, 可以不计被空位破坏了结合的原子所分布的区域间的重迭. 均匀晶体中以原子间的成对作用势能表示的弹性常数^[2]为

$$c'_{11} = \frac{a^4}{2Q} \sum_i m_i^4 D_i^2 \varphi'(r_i), \quad (5)$$

$$c'_{12} = \frac{a^4}{2Q} \sum_i m_i^2 n_i^2 D_i^2 \varphi'(r_i), \quad (6)$$

这里算符 $D_i = \frac{1}{r_i} \frac{d}{dr_i}$, Q 为原子的体积. 将 (4) 式代入 (5) 式和 (6) 式, 得到有空位的晶体的弹性常数与空位浓度的关系

$$c'_{11} = (1-c)c_{11}, \quad (7)$$

$$c'_{12} = (1-c)c_{12}, \quad (8)$$

其中

$$c_{11} = \frac{a^4}{2Q} \sum_i m_i^4 D_i^2 \varphi(r_i),$$

$$c_{12} = \frac{a^4}{2Q} \sum_i m_i^2 n_i^2 D_i^2 \varphi(r_i).$$

弹性常数的变化率

$$\frac{\Delta c_{11}}{c_{11}} = -c, \quad (9)$$

$$\frac{\Delta c_{12}}{c_{12}} = -c. \quad (10)$$

这关系表明,弹性常数将随晶体中空位浓度的增加而减小。

三、空位导致的晶体的松弛

上述计算,除考虑晶体中有空位外,晶体原子的排列和位置是与完整的晶体一样。实际上,晶体中空位周围的原子有松弛,晶体的弹性常数须计及松弛而作修正。为此,先要知道空位的松弛。

关于铜中空位周围邻居的松弛,现已有记载^[3],这里可以直接应用这些数据。但是,铝的还没有,所以,需要作铝的空位松弛的计算。计算方法与铜相同。简要地讲,空位周围的各层近邻,由于空位的存在,它们原先所处的位置已不再是相当于能量最小的平衡位置。让各层近邻作径向位移,用逐级近似法可以重新求得空位近邻的相当于能量最小的新的平衡位置。

计算时,第 i 个原子相对于点阵中其他原子的能量写成下列表式较为方便:

$$\begin{aligned} \phi_i = D \left\{ \beta^2 \sum_j \exp \{ -2\alpha a [(m_j - \delta_1)^2 + \right. \\ \left. + (n_j - \delta_2)^2 + (l_j - \delta_3)^2]^{\frac{1}{2}} \} + \right. \\ \left. + 2\beta \sum_j \exp \{ -\alpha a [(m_j - \delta_1)^2 + \right. \\ \left. + (n_j - \delta_2)^2 + (l_j - \delta_3)^2]^{\frac{1}{2}} \} \right\}, \quad (11) \end{aligned}$$

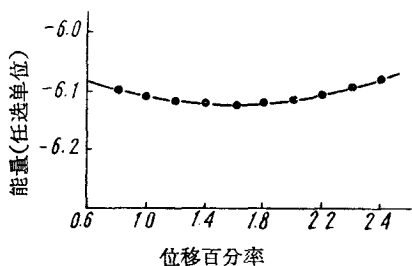


图1 第一最近邻原子的能量与其径向位移的关系

式中 $(\delta_1, \delta_2, \delta_3)$ 为原子 i 的坐标。表1列出铝的势函数中所有恒量的数据^[2],同时,也列入铜的数据以备下节查用。图1画出第一最近邻的能量与该原子径向位移的关系曲线,作为多次计算中的一个例子。这根曲线的最低点即为空位的第一最近邻的新的平衡位置,即向空位移进原子间距 $\sqrt{2}a$ 的 1.61%。计算表明,第二最近邻离开空位移出原子间距 $2a$ 的 0.32%。今将铜的空位松弛结果一并列入表1,其中正号表示原子向空位移进,负号表示原子离空位移出。

表 1

	$D(\text{eV})$	β	αa	$\alpha(\text{\AA}^{-1})$	第一最近邻	第二最近邻
Al	0.2703	44.17	2.347	1.1646	1.61	-0.32
Cu	0.3429	49.11	2.450	1.3588	2.24	-0.40

四、松弛对弹性常数的影响

上一节已经决定了空位周围原子松弛后的位置,如果考虑所有改变了的原子间的相互作用,那就完成了弹性常数由于松弛的修正。

计及松弛后,表示晶体点阵能的公式(3)可改写为

$$\frac{N}{2} \sum_j \varphi'(r_j) = \frac{N}{2} \sum_j \varphi(r_j) - \frac{n}{2} \left[\sum_{\text{第一近邻}} \varphi(r_{1j}) + \sum_{\text{第二近邻}} \varphi(r_{2j}) + \sum_{\substack{\text{第二近邻} \\ \text{以外的近邻}}} \varphi(r_j) \right], \quad (12)$$

式中 r_{1j} 和 r_{2j} 各为考虑了松弛后的空位的第一近邻和第二近邻与空位间的距离。由上式

可知,对第一近邻,新的势函数为

$$\varphi'(r_i) = \varphi(r_i) - c\varphi(r_{1i}), \quad (13)$$

对第二近邻,新的势函数为

$$\varphi'(r_i) = \varphi(r_i) - c\varphi(r_{2i}), \quad (14)$$

对第二近邻以外的近邻,新的势函数为

$$\varphi'(r_i) = \varphi(r_i)(1 - c). \quad (15)$$

另外, 还须计算空位的近邻迁到新的平衡位置引起的晶体能量的变化. 因为第二近邻的松弛较小, 由它的位移引起的晶体能量的变化与第一近邻比较可以忽略, 所以, 这里仅考虑第一近邻. 为叙述方便计, 作图来说明. 图 2 表示面心立方晶体的平面图. 以空位的第一近邻中的原子 a 为例, 原子 a 与其第一近邻的原子间距有下列变化: $r_{ab} \rightarrow r_{\bar{a}\bar{b}}, r_{ac} \rightarrow r_{\bar{a}\bar{c}}, r_{ad} \rightarrow r_{\bar{a}\bar{d}}, \dots$. 原子 a 的第二近邻与原子 a 间的距离有下列变化: $r_{af} \rightarrow r_{\bar{a}\bar{f}}, r_{ag} \rightarrow r_{\bar{a}\bar{g}}, \dots$. 这里的 $a, b, c, \dots$ 和 $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}, \dots$ 各表示未松弛的和松弛的原子. 一般, 这种晶体能量的变化为

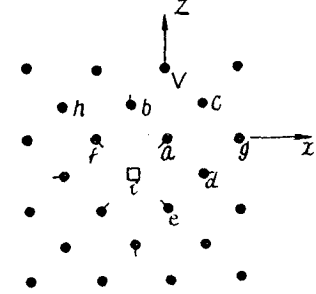


图2 面心立方晶体的(010)晶面

$$nZ \left\{ \sum_{\text{原子 } a \text{ 的第一近邻}} [\varphi(r_i) - \varphi(r_i)] + \sum_{\text{原子 } a \text{ 的第二近邻}} [\varphi(r_i) - \varphi(r_i)] \right\}, \quad (16)$$

上式第一项和第二项各对原子 a 的第一和第二近邻求和, 同时必须注意, 求和时遇到原子 a 的同一层原子的项还需乘 $1/2$, 以免重复计算. 式中 Z 为空位的第一最近邻数. 实际上, (16) 式不只这两项, 计算表明, 更远的近邻所导致的能量变化很小, 故从略. (16) 式的两项应放在 (12) 式的右边. 表面上看, (12) 式和 (16) 式中作为参照的原子不同, 在求包括这两项的成对的原子间势函数时, 求和的符号不能拿掉. 现在把它展开, 可以看得更清楚些, 这里应用了图 2 中的原子的代号:

$$\begin{aligned} & \frac{N}{2} [\varphi'(r_{ia}) + \varphi'(r_{ic}) + \varphi'(r_{id}) + \dots] \\ &= \frac{N}{2} [\varphi(r_{ia}) + \varphi(r_{ic}) + \varphi(r_{id}) + \dots] - \\ & \quad - \frac{n}{2} \{ [\varphi(r_{i\bar{a}}) + \varphi(r_{i\bar{c}}) + \varphi(r_{i\bar{d}}) + \dots] + [\varphi(r_{i\bar{b}}) + \varphi(r_{i\bar{e}}) + \dots] + \\ & \quad + [\varphi(r_{ie}) + \varphi(r_{ih}) + \dots] + \dots \} + Zn \{ [\varphi(r_{\bar{a}\bar{b}}) - \varphi(r_{ab})] + [\varphi(r_{\bar{a}\bar{c}}) - \varphi(r_{ac})] + \\ & \quad + \dots + \frac{1}{2} [\varphi(r_{\bar{a}\bar{f}}) - \varphi(r_{af})] + [\varphi(r_{\bar{a}\bar{g}}) - \varphi(r_{ag})] + \dots \}. \end{aligned} \quad (17)$$

如果进行这样的工作, 即把 (17) 式中右边的最后一个大括号内的脚码 a 调换成参照于 i , 而距离保持与调换前相同, 则 (12) 式中求和的符号即可拿掉, 而写出这一部分能量对成对的原子势函数的贡献

$$Zc \{ [\varphi(r_{3i}) - \varphi(r_{3i})] + [\varphi(r_{4i}) - \varphi(r_{4i})] \}, \quad (18)$$

式中 r_{3i} 、 r_{4i} 和 $r_{3\bar{i}}$ 、 $r_{4\bar{i}}$ 各为未松弛和松弛后原子 a 的第一与第二近邻间的距离. 将 (13)、(14)、(15) 和 (18) 各式代入 (5) 式, 得

$$\begin{aligned}
c'_{11} = & \frac{a^4}{2Q} \sum_{\text{第一近邻}} m_j^4 D_j^2 \varphi(r_j) - c \cdot \frac{a^4}{2Q} \sum_{\text{第一近邻}} m_{1j}^4 D_{1j}^2 \varphi(r_{1j}) + \\
& + \frac{a^4}{2Q} \sum_{\text{第二近邻}} m_j^4 D_j^2 \varphi(r_j) - c \cdot \frac{a^4}{2Q} \sum_{\text{第二近邻}} m_{2j}^4 D_{2j}^2 \varphi(r_{2j}) + \\
& + (1-c) \frac{a^4}{2Q} \sum_{\substack{\text{第二近邻} \\ \text{以外的近邻}}} m_j^4 D_j^2 \varphi(r_j) + \\
& + Zc \cdot \frac{a^4}{2Q} \left\{ \left[\sum_{\substack{\text{原子 } a \text{ 的} \\ \text{第一近邻}}} m_{3j}^4 D_{3j}^2 \varphi(r_{3j}) - \sum_{\substack{\text{原子 } a \text{ 的} \\ \text{第一近邻}}} m_j^4 D_{3j}^2 \varphi(r_{3j}) \right] + \right. \\
& \left. + \left[\sum_{\substack{\text{原子 } a \text{ 的} \\ \text{第二近邻}}} m_{4j}^4 D_{4j}^2 \varphi(r_{4j}) - \sum_{\substack{\text{原子 } a \text{ 的} \\ \text{第二近邻}}} m_j^4 D_{4j}^2 \varphi(r_{4j}) \right] \right\}, \quad (19)
\end{aligned}$$

式中 m_{1j} 和 m_{2j} 各为松弛后空位的第一和第二近邻的位置指数, m_{3j} , m_{4j} 和 m_{3j} , m_{4j} 各为未松弛与松弛后原子 a 与第一和第二近邻间的位置指数. 因为

$$\sum_{\substack{\text{第二近邻} \\ \text{以外的近邻}}} m_j^4 D_j^2 \varphi(r_j) = \sum_j m_j^4 D_j^2 \varphi(r_j) - \sum_{\substack{\text{第一近邻} \\ \text{和第二近邻}}} m_j^4 D_j^2 \varphi(r_j), \quad (20)$$

令

$$K_1 = \frac{a^4}{2Q} \left[\sum_{\substack{\text{第一近邻} \\ \text{和第二近邻}}} m_j^4 D_j^2 \varphi(r_j) - \sum_{\text{第一近邻}} m_{1j}^4 D_{1j}^2 \varphi(r_{1j}) - \sum_{\text{第二近邻}} m_{2j}^4 D_{2j}^2 \varphi(r_{2j}) \right], \quad (21)$$

$$K_2 = \frac{a^4}{2Q} \left[\sum_{\substack{\text{原子 } a \text{ 的} \\ \text{第一近邻}}} m_{3j}^4 D_{3j}^2 \varphi(r_{3j}) - \sum_{\substack{\text{原子 } a \text{ 的} \\ \text{第一近邻}}} m_j^4 D_{3j}^2 \varphi(r_{3j}) \right], \quad (22)$$

$$K_3 = \frac{a^4}{2Q} \left[\sum_{\substack{\text{原子 } a \text{ 的} \\ \text{第二近邻}}} m_{4j}^4 D_{4j}^2 \varphi(r_{4j}) - \sum_{\substack{\text{原子 } a \text{ 的} \\ \text{第二近邻}}} m_j^4 D_{4j}^2 \varphi(r_{4j}) \right]. \quad (23)$$

把(20),(21),(22)和(23)各式代入(19)式,整理后得

$$c'_{11} = (1-c)c_{11} + c[K_1 + z(K_2 + K_3)], \quad (24)$$

弹性常数 c_{11} 的变化率与空位浓度 c 的关系为

$$\frac{\Delta c_{11}}{c_{11}} = -c \left[1 - \frac{K_1 + Z(K_2 + K_3)}{c_{11}} \right]. \quad (25)$$

我们在下面叙述一下 K_1 , K_2 和 K_3 的计算. 相对于空位的第一近邻原子 a , 它的第一和第二近邻, 以及原子 a 本身的坐标均列在表 2. 表 2 中 $r = \sqrt{2}a$, $r' = 2a$, f_1 和 f_2 各为空位的第一和第二近邻原子因松弛而产生的位移百分率. 空位与其第一和第二近邻以及原子 a 与其第一和第二近邻间的距离、 m_j , n_j , l_j 和 M_j 一并在表 3 列出. 在计算原子间距离时, 由于 $f_2 < f_1$, 所以忽略了有 f_2 的项. 因为 $f_1 \ll 1$, 故忽略了 f_1^2 项. 此外, 遇到 $(1+f_1)^{1/2}$ 这种项, 曾用泰勒级数展开, 略去比 f_1 更高次的项.

弹性常数 c'_{11} 的表式中有 m_j^4/M_j^2 这样的系数, 因此, m_j 的数量级为 f_1 的项可从略. 这样, 原子 a 的第一近邻中对 c'_{11} 有贡献的只剩下七项, 原子 a 的第二近邻中剩下两项. 这一部分具体地写出来为

$$K_1 = \frac{a^4}{2Q} \{ [8D^2\varphi(r_1)]_{r_1=r} + 2 \cdot 2^4 [D^2\varphi(r_2)]_{r_2=r'} - 8(1-f_1)^4 [D^2\varphi(r_1)]_{r_1=(1-f_1)r} - \dots$$

$$- 2 \cdot 2^4 (1 + f_2)^4 [D^2 \varphi(r_2)]_{r_2=(1+f_2)r'}, \quad (26)$$

$$K_2 = \frac{a^4}{2Q} \left\{ (1 - f_1)^4 [D^2 \varphi(r_3)]_{r_3=r} + (1 + f_1)^4 [D^2 \varphi(r_3)]_{r_3=(1+f_1)r} + \right. \\ \left. + (1 + 2f_2 + f_1)^4 [D^2 \varphi(r_3)]_{r_3=r} + 2(1 + f_1)^4 [D^2 \varphi(r_3)]_{r_3=(1+\frac{f_1}{2})r} + \right. \\ \left. + 2 \cdot \frac{1}{2} (1 - f_1)^4 [D^2 \varphi(r_3)]_{r_3=(1-f_1)r} - 6 [D^2 \varphi(r_3)]_{r_3=r} \right\}, \quad (27)$$

$$K_3 = \frac{a^4}{2Q} \left\{ 2^4 \left(1 + \frac{f_1}{2}\right)^4 [D^2 \varphi(r_4)]_{r_4=(1+\frac{f_1}{2})r'} + \frac{1}{2} [2(1 - f_1)]^4 [D^2 \varphi(r_4)]_{r_4=(1-f_1)r'} - \right. \\ \left. - \frac{3}{2} \cdot 2^4 [D^2 \varphi(r_4)]_{r_4=r'} \right\}. \quad (28)$$

表 2

	原子 a 的第一近邻的坐标	原子 a 的第二近邻的坐标
原子 b	$-\frac{r}{\sqrt{2}}, 0, (1+2f_2)\frac{r}{\sqrt{2}}$	$r', 0, 0$
原子 c	$\frac{r}{\sqrt{2}}, 0, \frac{r}{\sqrt{2}}$	$(-1+\frac{f_1}{2})r', 0, -\frac{f_1 r'}{2}$
原子 d	$(1+2f_2)\frac{r}{\sqrt{2}}, 0, -\frac{r}{\sqrt{2}}$	$0, 0, r'$
	$0, \frac{r}{\sqrt{2}}, \frac{r}{\sqrt{2}}$	$-\frac{f_1 r'}{2}, 0, (-1+\frac{f_1}{2})r'$
	$0, -\frac{r}{\sqrt{2}}, \frac{r}{\sqrt{2}}$	$0, r', 0$
	$-\frac{f_1 r}{\sqrt{2}}, (1-f_1)\frac{r}{\sqrt{2}}, -\frac{r}{\sqrt{2}}$	$0, -r', 0$
	$-\frac{f_1 r}{\sqrt{2}}, -(1-f_1)\frac{r}{\sqrt{2}}, -\frac{r}{\sqrt{2}}$	
	$\frac{r}{\sqrt{2}}, \frac{r}{\sqrt{2}}, 0$	
	$\frac{r}{\sqrt{2}}, -\frac{r}{\sqrt{2}}, 0$	
	$-\frac{r}{\sqrt{2}}, (1-f_1)\frac{r}{\sqrt{2}}, -\frac{f_1 r}{\sqrt{2}}$	
	$-\frac{r}{\sqrt{2}}, -(1-f_1)\frac{r}{\sqrt{2}}, -\frac{f_1 r}{\sqrt{2}}$	
原子 a	$-\frac{f_1 r}{\sqrt{2}}, 0, -\frac{f_1 r}{\sqrt{2}}$	

用类似的方法可求得弹性常数 c_{12} 的变化。比较(5)式和(6)式可知, c'_{11} 和 c'_{12} 的差别仅为 $m_i^2 n_i^2$ 替代了 m_i^4 。现将 K_1 和 K_2 的表式写在下面:

$$K_1 = \frac{a^4}{2Q} \{ 4 \cdot [D^2 \varphi(r_1)]_{r_1=r} - 4(1 - f_1)^4 [D^2 \varphi(r_1)]_{r_1=(1-f_1)r} \}, \quad (29)$$

$$K_2 = \frac{a^4}{2Q} \left\{ 2 \cdot (1 + f_1)^2 [D^2 \varphi(r_3)]_{r_3=(1+\frac{f_1}{2})r} + 2 \cdot \frac{1}{2} (1 - f_1)^4 [D^2 \varphi(r_3)]_{r_3=(1-f_1)r} - \right. \\ \left. - 3 [D^2 \varphi(r_3)]_{r_3=r} \right\}; \quad (30)$$

表 3

	m_j	n_j	l_j	M_j	原子间距
空位与其第一近邻中的八个原子	$(1-f_1)$	0	$(1-f_1)$	均 为 $\sqrt{2}(1-f_1)$	均 为 $(1-f_1)r$
	$(1-f_1)$	0	$-(1-f_1)$		
	$-(1-f_1)$	0	$(1-f_1)$		
	$-(1-f_1)$	0	$-(1-f_1)$		
	$(1-f_1)$	$(1-f_1)$	0		
	$(1-f_1)$	$-(1-f_1)$	0		
	$-(1-f_1)$	$(1-f_1)$	0		
	$-(1-f_1)$	$-(1-f_1)$	0		
空位与其第二近邻中的两个原子	$2(1+f_2)$	0	0	$2(1+f_2)$	$(1+f_2)r'$
	$-2(1+f_2)$	0	0	$2(1+f_2)$	$(1+f_2)r'$
原子 a 与其第一近邻中的11个原子	$-1+f_1$	0	$1+2f_2+f_1$	$\sqrt{2}$	r
	$1+f_1$	0	$1+f_1$	$\sqrt{2}(1+f_1)$	$(1+f_1)r$
	$1+2f_2+f_1$	0	$-1+f_1$	$\sqrt{2}$	r
	f_1	1	$1+f_1$	$\sqrt{2}\left(1+\frac{f_1}{2}\right)$	$\left(1+\frac{f_1}{2}\right)r$
	f_1	-1	$1+f_1$	$\sqrt{2}\left(1+\frac{f_1}{2}\right)$	$\left(1+\frac{f_1}{2}\right)r$
	0	$1-f_1$	$-1+f_1$	$\sqrt{2}(1-f_1)$	$(1-f_1)r$
	0	$-(1-f_1)$	$-1+f_1$	$\sqrt{2}(1-f_1)$	$(1-f_1)r$
	$1+f_1$	1	f_1	$\sqrt{2}\left(1+\frac{f_1}{2}\right)$	$\left(1+\frac{f_1}{2}\right)r$
	$1+f_1$	-1	f_1	$\sqrt{2}\left(1+\frac{f_1}{2}\right)$	$\left(1+\frac{f_1}{2}\right)r$
	$-1+f_1$	$(1-f_1)$	0	$\sqrt{2}(1-f_1)$	$(1-f_1)r$
	$-1+f_1$	$-(1-f_1)$	0	$\sqrt{2}(1-f_1)$	$(1-f_1)r$
原子 a 与其第二近邻	$2\left(1+\frac{f_1}{2}\right)$	0	f_1	$2\left(1+\frac{f_1}{2}\right)$	$\left(1+\frac{f_1}{2}\right)r'$
	$2(-1+f_1)$	0	0	$2(1-f_1)$	$(1-f_1)r'$
	f_1	0	$2\left(1+\frac{f_1}{2}\right)$	$2\left(1+\frac{f_1}{2}\right)$	$\left(1+\frac{f_1}{2}\right)r'$
	0	0	$2(-1+f_1)$	$2(1-f_1)$	$(1-f_1)r'$
	f_1	2	f_1	2	r'
	f_1	-2	f_1	2	r'

至于 K_3 , 在目前的近似下它的数值为零。

五、结果与讨论

经过数字运算得到 K_1 , K_2 和 K_3 的值, 今在表 4 列出。对 $\text{Al}^{[3]}$, $c_{11} = 1.129 \times 10^{12}$ 达因/厘米², $c_{12} = 0.665 \times 10^{12}$ 达因/厘米²; 对 $\text{Cu}^{[3]}$, $c_{11} = 1.7424 \times 10^{12}$ 达因/厘米², $c_{12} = 1.2309 \times 10^{12}$ 达因/厘米²。由(25)式得到弹性常数的变化率与空位浓度的关系为

$$\text{Al: } \frac{\Delta c_{11}}{c_{11}} = -0.3c, \quad \frac{\Delta c_{12}}{c_{12}} = 0.3c, \quad (31)$$

$$\text{Cu: } \frac{\Delta c_{11}}{c_{11}} = -1.4c, \quad \frac{\Delta c_{12}}{c_{12}} = -1.3c. \quad (32)$$

表 4

		K_1	K_2	K_3	$1 - \frac{K_1 + Z(K_2 + K_3)}{c}$
Al	c'_{11}	-2.49×10^{11}	0.85×10^{11}	0.01×10^{11}	0.3
	c'_{12}	-1.26×10^{11}	0.82×10^{11}	0	-0.3
Cu	c'_{11}	-6.13×10^{11}	-0.16×10^{11}	0.05×10^{11}	1.4
	c'_{12}	-3.09×10^{11}	-0.04×10^{11}	0	1.3

比较(31), (32)式和(9), (10)式, 可以看出, 考虑了松弛以后铜的弹性常数, 不论是 c_{11} 还是 c_{12} , 基本上都没有多大的改变。但是铝则不然, c_{11} 的变化率比未松弛的减小一些, 而 c_{12} 的变化率由(10)式的负号变为(31)式的正号, 这说明有空位的铝晶体的 c'_{12} 可能比完整的铝晶体的 c_{12} 略为大一点。总的看来, 铝晶体中的空位对弹性常数的影响要比铜小。晶体引入空位后, 多数的弹性常数变小了一点, 而且随空位浓度含量的增加而减小。根据以上计算, 弹性常数减小的原因可能是由于空位导致的晶体势能的降落。至于铝的 c'_{12} 的反常增加现象, 一时还难以说明。

Dienes^[1] 估计过晶体中空位浓度与其弹性模量变化率的减小有相同的量级, 这与上述计算结果尚属一致。另外, Folweiler^[6] 等测量了多晶铝丝在 530°C 淬火后, 并继续在室温退火过程中的杨氏模量的变化。由于高温淬火引入的缺陷主要是空位, 所以, 在该工作中可以发现杨氏模量也随空位浓度的增加而减小。

目前尚待开展有关单晶体的弹性与空位浓度关系的实验研究工作。在实验工作中有必要将单晶体样品作好高温熟炼处理, 使尽量减少其中的位错密度, 然后进行淬火, 测量晶体的弹性常数的变化。在这种情况下, 晶体中的缺陷主要是空位, 虽然有些空位可能会钉扎到位错上去, 但是, 为数不多, 测量得到的弹性常数的变化可以认为在相当大的程度上主要是由于空位的贡献。

在晶体上外加一个均匀的应力, 靠近空位的点阵会比别处产生较多的扰乱^[4]。上述计算由于未计及空位所在地的这种局部不均匀性, 结果可能与 Dienes 的结果一样, 或许是低估了一点。但是, 不同近似的焦点是在不均匀的介质中如何适当地取弹性常数的平均值的问题。这问题在弹性理论中也没有完全解决^[5], 何况目前还没有这方面的可靠的实验数据, 似乎一时很难对某种近似作出肯定的结论。

Morse 函数中的恒量只反映完整晶体的电子分布, 当这函数用于不完整的晶体时, 因其中电子的重新分布, 可能引进某些误差。但是, 弹性常数与 Morse 函数的关系是如(5)式所示的微分关系, 从极限概念来看, 一次微分实质上是当原子位移趋于零时, 原子发生位移后与发生位移前的两个势函数之差。所以, 计算弹性常数时, 部分误差至少已被这种减法所消除。因此, 以上的计算不至引起太大的误差。当然, 考虑空位对电子云重新分布的松弛效应是工作继续的一个方面。

参 考 文 献

- [1] Dienes, G. J., *Phys. Rev.*, **86** (1952), 228.
- [2] Girifalco, L. A. and Wiczer, V. G., *Phys. Rev.*, **114** (1959), 687.
- [3] Girifalco, L. A. and Wiczer, V. G., *J. Phys. Chem. Solids*, **12** (1960), 260.

- [4] Nabarro, F. R. N., *Phys. Rev.*, **87** (1952), 665.
[5] Dienes, G. J., *ibid.*, **87** (1952), 666.
[6] Folweiler, R. C. and Brotzen, F. R., *Acta Met.*, **7** (1959), 718.

THE CHANGE OF THE ELASTIC CONSTANTS OF CRYSTALS DUE TO VACANCIES

WANG YUNG-CHIANG

(Chekiang University)

ABSTRACT

Consider the crystal containing a small fraction of vacancies as a homogeneous crystal, and the difference between perfect and imperfect crystal reduces to the modification of the potential function. The relation between the rate of change of the elastic constants, c_{11} and c_{12} , and concentration of vacancies is derived by the use of a Morse function. Owing to the relaxations of the neighbouring atoms, the effect of the elastic constants on the change of mutual interactions due to vacancy relaxation is taken into account. The first and second nearest-neighbour relaxations for Al are found to be (1.61, -0.32), expressed in percentage of normal distances. The positive sign indicates relaxation toward the vacancy and the negative sign indicates relaxation away from the vacancy. In the case of Cu, it is estimated that 1 per cent vacancy concentration would decrease the elastic constants by 1.3—1.4 per cent. However, the vacancy would have less effect on the elastic constants in Al than in Cu.