

晶体中热缺陷的产生动力学

邢 修 三

(北京工业学院应用物理系)

1987 年 3 月 2 日收到

提 要

本文讨论了热缺陷的产生动力学过程,给出了热缺陷浓度的公式。

目前产生晶体热缺陷的理论,都是基于平衡态统计热力学,它告诉人们,当晶体处于平衡温度 T 时,其中的热缺陷浓度为^[1]

$$\frac{n}{N} = e^{-v/kT}. \quad (1)$$

这里 v 为产生点缺陷所需的能量, k 为波耳兹曼常数, n 为点缺陷密度数, N 为晶格粒子密度数. 这种理论的优点是方法和结果都较简明,而其主要不足处则是不能讨论热缺陷产生的动力学过程. 这种过程在实际中是常见的,例如,当晶体从低温突然升至高温时,它将处于不平衡态. 从这个不平衡态向平衡态的弛豫,其间点缺陷浓度不断增加,直至热平衡态为止. 这正是典型的动力学过程. 显然,平衡态统计理论对此过程是无能为力的. 本文目的是提出热缺陷产生的动力学理论.

为了讨论热缺陷产生的动力学问题,我们从晶格粒子与声子的相互作用开始. 在最近的工作中,我们研究了晶格粒子和声子的相互作用^[2]. 通过频谱连续化和高温近似,声子对晶格粒子的作用可简化为声子气阻力及随机涨落力的作用. 根据这些结果,当我们研究晶格粒子围绕其平衡点振动时,其所受的作用将来自三个方面:一是晶格平均场的作用;二是单个声子的随机碰撞;三是声子气作为整体对晶格粒子运动产生的阻力. 当晶格粒子受声子的碰撞所获得的能量足以克服晶格场的吸引而逃出晶格时,就会产生点缺陷. 设 x 为晶格粒子偏离平衡点的坐标, V 为其速度,则这个晶格粒子的动力学方程为

$$\dot{V} = K(x) - \beta V + A(t), \quad \dot{x} = V. \quad (2)$$

这里 $K(x) = -\frac{1}{m} \frac{d\nu(x)}{dx}$ 为晶格场的作用力, $\nu(x)$ 为晶格势能, m 为晶格粒子质量, $A(t)$ 为声子的随机碰撞力, $-\beta V$ 为声子气的阻力, β 为阻力系数. 显然, (2) 式正是广义朗之万方程. 根据随机力 $A(t)$ 的高斯分布性质,应有

$$\begin{aligned} \langle A(t) \rangle &= 0, \\ \langle A(t) A(t') \rangle &= D_v \delta(t - t'), \end{aligned} \quad (3)$$

D_v 为扩散系数, $\delta(t - t')$ 为 Dirac 函数.

根据随机理论^[3],与 (2) 式等价的 Fokker-Planck 方程应为

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -V \frac{\partial f}{\partial x} - K \frac{\partial f}{\partial V} + \frac{\partial}{\partial V} \left(\beta V f + D_v \frac{\partial f}{\partial V} \right), \quad (4)$$

其中 $f dx dV \equiv f(x, V, t; x_0, V_0) dx dV$ 为 $t=0$ 时坐标为 x_0 速度为 V_0 的晶格粒子到 t 时坐标变为在 x 和 $x+dx$ 间而速度在 V 和 $V+dV$ 间的几率。

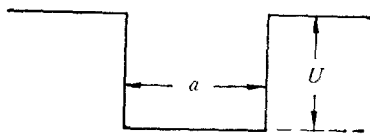


图 1

由于晶格场力 $K(x)$ 较复杂, (4) 式难以求出解析解。为此, 我们来讨论晶格势能为位阱势的简化情形(如图 1 所示), 其中 U 为位阱深度, a 为宽度。在这种情形下, 有

$$K(x) = -\frac{U}{m} \delta(x-a),$$

$$\int m K(x) dx = -U. \quad (5)$$

将 (5) 式代入 (4) 式, 则得

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -V \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{U}{m} \delta(x-a) \frac{\partial f}{\partial V} + \frac{\partial}{\partial V} \left(\beta V f + D_v \frac{\partial f}{\partial V} \right). \quad (6)$$

此式仍难求解析解。幸好我们的目的是研究点缺陷的产生动力学, 因此我们想象: 由于位垒 U 的阻挡, 绝大多数晶格粒子仅在位阱内运动而逃不出位阱, 仅当那些速度 $V \geq V_c = \left(\frac{2U}{m}\right)^{1/2}$ 即动能 $E = \frac{1}{2} m V^2 \geq \frac{1}{2} m V_c^2 = U$ 的晶格粒子才能越过位垒 U 逃出位阱而成为点缺陷, 故 U 相当于产生点缺陷所需的能量。根据这种思想, 点缺陷的产生几率就是晶格粒子从位阱内越过位垒的几率。由 (6) 式, 晶格粒子在位阱内的运动方程为

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -V \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial V} \left(\beta V f + D_v \frac{\partial f}{\partial V} \right). \quad (7)$$

利用傅氏积分变换方法, 可得 (7) 式的解为

$$f(x, V, t; x_0, V_0) = \frac{\beta^2}{2\pi D_v \sqrt{FG-H}} \exp \left[-\frac{FR^2 - 2HRS + GS^2}{\frac{2D_v}{\beta^2} (FG-H^2)} \right], \quad (8)$$

其中

$$R = x - x_0 - \frac{V}{\beta} (1 - e^{-\beta t}), \quad S = V - V_0 e^{-\beta t},$$

$$F = \beta (1 - e^{-2\beta t}), \quad G = \frac{1}{\beta} (2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t}),$$

$$H = (1 - e^{-\beta t})^2.$$

晶格粒子在 t 时在速度 V 和 $V+dV$ 间的几率为

$$f(V, t; V_0) dV = \left(\int_{-\infty}^{\infty} f(x, V, t; x_0, V_0) dx \right) dV$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\frac{2\pi D_v}{\beta}(1 - e^{-2\beta t})}} \exp \left[-\frac{(V - V_0 e^{-\beta t})^2}{\frac{2D_v}{\beta}(1 - e^{-2\beta t})} \right] dV. \quad (9)$$

因在 t 时所有晶格粒子中, 仅那些速度 $V \geq V_c = \left(\frac{2U}{m}\right)^{1/2}$ 的才能越过位垒 U 而产生点缺陷, 故一个晶格粒子变成点缺陷的几率即点缺陷的浓度为

$$\begin{aligned} \chi(t) &= \frac{n(t)}{N} = \int_{V_c}^{\infty} f(V, t; V_0) dV \\ &= \frac{2}{\sqrt{\frac{2\pi D_v}{\beta}(1 - e^{-2\beta t})}} \int_{V_c}^{\infty} \exp \left[-\frac{(V - V_0 e^{-\beta t})^2}{\frac{2D_v}{\beta}(1 - e^{-2\beta t})} \right] dV. \end{aligned} \quad (10)$$

由此可见, 点缺陷浓度 $\chi(t)$ 是随时间 t 的流逝而增加的. 这结果是目下平衡态理论得不到的. 若扩散系数 $D_v \rightarrow 0$, 或阻力系数 $\beta \rightarrow 0$, 或位垒 $U \rightarrow \infty$, 则 $n(t) = 0$, $\chi(t) = 0$, 晶体中不产生点缺陷, 这在物理上是易于理解的.

当 $t \gg \tau = \frac{1}{\beta}$ 时, $e^{-\beta t} \simeq 0$, 系统达到热平衡态, 故 τ 可看成晶体达到热平衡态所需的时间. 为了估算 τ , 需估算 β 的数值. 由于晶格粒子在位阱内的振动是由晶格场和声子气阻力两部分决定的, 故在估算 (10) 式的 β 时亦应考虑此两部分的作用, 为此我们用 β' 表示之. 粒子在位阱内振动时, 其扩散系数 D_q 可按下式估算之:

$$D_q = \frac{kT}{\beta' m} \simeq \frac{a^2}{\tau_0}, \quad (11)$$

其中 a 为晶格间距, τ_0 为振动周期, 由此式可算出 Cu 在 1000K 的 $\beta' \simeq 10^{11}/s$. 同样, 我们由下式:

$$\beta' \simeq \left(\beta - \frac{K}{V} \right) \simeq \left(\beta + \frac{U}{ma \sqrt{\frac{kT}{m}}} \right) \quad (12)$$

估算, 亦可得 $\beta' \simeq 10^{12}/s$. 由此可知, 热平衡弛豫时间 $\tau \simeq 10^{-11} - 10^{-12}s$. 这意味着, 若整块晶体同时突然升高到同一高温, 则其内部点缺陷浓度只需约 $10^{-11}s$ 即达到平衡. 应该指出, 这个结果只对小块晶体才正确. 若是大块晶体, 点缺陷浓度要达到平衡, 还必需考虑到晶体表面高温传导到整个晶体内部所必需的时间.

在平衡温度 T 时, $D_v = \beta kT/m$, 将此结果代入 (10) 式, 则得平衡态的点缺陷浓度为

$$\begin{aligned} \frac{n}{N} &= \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} \int_{\sqrt{\frac{2U}{m}}}^{\infty} \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) dV \\ &= 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\frac{U}{kT}}} e^{-y^2} dy = 1 - \Phi \left(\sqrt{\frac{U}{kT}} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

当 $T \rightarrow 0$ 或 $v \rightarrow \infty$ 时, $n/N \rightarrow 0$, 这在定性上与 (1) 式是一致的.

为了进一步与 (1) 式比较, 可将 (13) 式展开. 对多数金属从低温直到接近熔点的高

温, $\sqrt{\frac{U}{kT}} \geq 3$, 这时 $\Phi\left(\sqrt{\frac{U}{kT}}\right) \simeq 1 - \sqrt{\frac{kT}{\pi U}} e^{-U/kT}$, (13) 式变为

$$\frac{n}{N} \simeq \sqrt{\frac{kT}{\pi U}} e^{-U/kT}. \quad (14)$$

(14) 式与 (1) 式相比, 多了个因子 $\sqrt{kT/\pi U}$. 为了将 (14) 式与 (1) 式的数值进行比较, 以 Cu 为例(取 $U = 1\text{eV}$), 对几个温度计算的结果列于表 1.

表 1

$T(\text{K})$	1200	1100	1000	900	800	700	600
$\frac{1 - \Phi\left(\sqrt{\frac{U}{kT}}\right)}{e^{-U/kT}}$	0.174	0.167	0.159	0.151	0.141	0.133	0.125

由此可见, 由 (14) 式所算出的点缺陷浓度, 约比 (1) 式的小 6—7 倍. 这一结果是否正确, 当然要由实验来判断. 但因目前的实验结果主要是由点缺陷产生附加电阻的对数函数表示的, 而不同作者算得的点缺陷产生附加电阻的理论值差别又很大(空位的差别可高达 4 倍, 填隙原子的差别甚至可高达 10 倍)^[4], 因而就使目前的实验难与理论直接比较, 我们期望着精确更直接的实验; 本文的理论方法尚需进一步探讨.

参 考 文 献

- [1] A. C. Damask and G. T. Dienes, *Point Defects in Metals*, Science Publishers, New York, (1963).
- [2] 邢修三、韩文述, 待发表.
- [3] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation*, Springer-Verlag Berlin Heideberg, (1984).
- [4] 冯端等, *金属物理(上册)*, 科学出版社(1964), 153页.

THE PRODUCTION KINETICS OF THERMAL DEFECTS
IN CRYSTALS

XING XIU-SAN

(Department of Applied Physics, Beijing Institute of Technology)

ABSTRACT

The production kinetics of thermal defects is discussed. The formula for thermal defect concentration has been derived.