

文章编号:1000-582X(2008)12-1342-04

计算典型结构金属元素空位形成能的新方法

张喜燕^{1,2,3}, 赵新春³, 贾冲³, 刘庆¹

(1. 重庆大学材料科学与工程学院 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400030;

2. 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004;

3. 西南交通大学材料科学与工程学院, 四川成都 610031)

摘要:在 Tiwari 和 Patil 计算空位形成能的模型基础上, 对金属表面能的计算方法进行了改进, 计算了面心立方(fcc)、体心立方(bcc)、密排六方(hcp)典型金属的空位形成能, 并引入能量修正因子, 可使理论计算结果与实验值基本一致, 对 fcc, bcc, hcp 结构金属的能量修正因子分别取 1.292, 1.265 和 1.357, 可以比较精确地计算 fcc, bcc, hcp 金属的空位形成能。

关键词:点缺陷; 空位; 空位形成能; 表面能; 结合能

中图分类号:TG111.2; O77+1

文献标志码:A

A new method for calculating the vacancy formation energy of typical-structure metals

ZHANG Xi-yan^{1,2,3}, ZHAO Xin-chun³, JIA Chong³, LIU Qing¹

(1. College of Material science and Engineering, National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing, 400030, P. R. China; 2. Physical Science and Engineering Technology School, Guangxi University, Nanning, 530004, P. R. China; 3. College of Material Science and Engineering, Southwest Jiao tong University, Chengdu Sichuan 610031, P. R. China)

Abstract: Based on the model proposed by Tiwari and Patil, we improved the calculation method for surface energy, and calculated the vacancy formation energy for typical metals such as fcc, bcc and hcp metals. The calculated results and experimental values agree with each other when an energy modification coefficient is introduced. The energy modification coefficients of fcc, bcc and hcp metals are 1.292, 1.265 and 1.357, respectively. The proposed method can calculate and predict the vacancy formation energy of metals efficiently.

Key words: point defect; vacancy; vacancy formation energy; surface energy; cohesive energy

空位是一种重要的点缺陷, 对空位进行表征的一个重要的参量就是空位形成能, 即在材料中形成一个稳定的空位所需的能量(这里所说的空位形成能指的是单空位形成能)。块体普通材料的空位形成能可以由实验测定, 但是, 不同的研究者对同一种

元素测定的空位形成能的差别很大。空位形成能也可以由理论计算^[1-6], 常用的方法有第一原理方法、对势法、赝势法和密度泛函法等。这些方法计算烦琐复杂, 并且得到的结果和实验值也有比较大的差距。Tiwari 和 Patil 提出了一种计算空位形成能的

收稿日期:2007-07-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50461001, 50471086)

作者简介:张喜燕(1958-), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事难熔金属、有色金属纳米结构材料变形工艺和理论研究, (E-mail)kehen888@163.com;

刘庆(联系人), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, (E-mail)qingliu@cqu.edu.cn.

欢迎访问重庆大学期刊网 <http://jks.cqu.edu.cn>

方法^[7],用原子的配位数、结合能以及势函数指数来计算空位形成能,根据此方法得出的结果与实验值相比较,大约小了 1~2 倍。Brooks^[8]提出了一种相对简单的计算空位形成能的方法,以原子半径、表面能及剪切模量来计算,所得的结果要比试验结果大 1.5~2 倍,胡望宇^[9]对 Brooks 的模型进行了修正,根据修正后模型计算的结果与实验测定值部分符合。朱梓忠^[10]使用第一原理赝势法计算简单金属铝中空位的形成能,结果显示,使用第一原理的超原胞方法计算单个空位的形成能时,所得结果与实验值符合很好。陈丽娟等采用平面波展开和第一原理赝势法,计算了 LiAl 化合物中 Li 空位和 Al 空位的形成能^[11],结果显示, Li 空位的形成能要比 Al 空位的形成能小得多,与实验结果相一致。Guellil^[12]用 AEAM(修正嵌入原子法)模拟计算的体心立方(bcc)结构金属空位形成能以及 Adams^[13]等用 EAM(嵌入原子方法)模拟计算的面心立方(fcc)结构金属空位形成能都比实验测定值要大。

笔者提出了一种新的计算空位形成能方法,即在 Tiwari 和 Patil 模型的基础上,通过改进表面能计算方法,并引入能量修正因子,更精确地计算 fcc、bcc 和密排六方(hcp)金属的空位形成能,以便为实验测定以及深入 EAM 模拟研究提供参考。

1 计算模型的建立

Tiwari 和 Patil 给出了关于块体材料空位形成能和结合能的关系^[7]

$$E_{bv} = k \frac{E_b}{z} \times m \times n, \quad (1)$$

其中: E_{bv} 为块状普通材料的空位形成能; z 为原子配位数; E_b 为结合能; $k = 8.557 \times 10^{-2}$ 为常数; m , n 为 Crurison 势函数指数,对不同类别的金属, m , n 取值一般不同,其值可在文献^[14]可查到。

假设晶粒中原子的直径为 d , 则原子的表面积为 $4\pi(\frac{d}{2})^2 = \pi d^2$, 单位面积的结合能(表面能)为 γ , 则 $E_b = \pi\gamma d^2$, 代入式(1), 可以得到块体材料的空位形成能

$$E_{bv} = \frac{kmn\gamma\pi d^2}{z}, \quad (2)$$

式(2)就是 Tiwari 和 Patil 给出的空位形成能的最终表达式。

对于 fcc 结构的金属,其球形晶粒体积为 $\frac{4}{3}\pi R^3$,

R 为半径,假若晶粒由 n 个原子构成,而 fcc 结构的

每个晶胞中含有 4 个原子,则每个原子的体积为 $\frac{a^3}{4}$, 这里的 a 是晶格参数。根据 n 个原子的体积等于晶粒体积的等量关系,有

$$\frac{a^3}{4}n = \frac{4}{3}\pi R^3, \text{ 则 } R = (\frac{3}{16\pi})^{\frac{1}{3}}n^{\frac{1}{3}}a;$$

$$D(=2R) = (\frac{3}{2\pi})^{\frac{1}{3}}n^{\frac{1}{3}}a, \quad (3)$$

假定晶体中晶粒直径为 D , 通过球体体积换算 $\frac{4}{3}\pi(\frac{D}{2})^3 = n\frac{4}{3}\pi(\frac{d}{2})^3$, 可以得到 $D = dn^{\frac{1}{3}}$, 因此

$$d = (\frac{3}{2\pi})^{\frac{1}{3}}a, \quad (4)$$

对于 bcc 结构的金属,其球形晶粒体积为 $\frac{4}{3}\pi R^3$, 假若晶粒由 n 个原子构成, bcc 结构每个晶胞中含有 2 个原子,则每个原子的体积为 $\frac{a^3}{2}$, 根据 n 个原子的体积应该等于晶粒体积的等量关系, $\frac{na^3}{2} = \frac{4}{3}\pi R^3$,

a 是晶格参数。则 $R = (\frac{3}{8\pi})^{\frac{1}{3}}n^{\frac{1}{3}}a$, $D = 2R = (\frac{3}{\pi})^{\frac{1}{3}}n^{\frac{1}{3}}a$, 由 $D = dn^{\frac{1}{3}}$, 可得

$$d = (\frac{3}{\pi})^{\frac{1}{3}}a, \quad (5)$$

对于 hcp 结构,它有 2 个晶格参数 a 和 c 。对于 hcp 结构的正六棱柱晶胞,其体积为 $\frac{3\sqrt{3}a^2c}{2}$, 每个晶胞中含有 6 个原子,因此,每个原子的体积为 $\frac{\sqrt{3}a^2c}{4}$, 若原子为球形,根据 n 个原子的体积应该等

于晶粒体积的等量关系,则有 $\frac{n\sqrt{3}a^2c}{4} = \frac{4}{3}\pi R^3$, 则

$$R = (\frac{3\sqrt{3}}{16\pi})^{\frac{1}{3}}(a^2c)^{\frac{1}{3}}n^{\frac{1}{3}}, \quad D = 2R = (\frac{3\sqrt{3}}{2\pi})^{\frac{1}{3}}(a^2c)^{\frac{1}{3}}n^{\frac{1}{3}},$$

由 $D = dn^{\frac{1}{3}}$, 可得

$$d = (\frac{3\sqrt{3}a^2c}{2\pi})^{\frac{1}{3}}, \quad (6)$$

将 3 个 d 的值代入式(2)中,这样就可以得到 Tiwari 和 Patil 模型。

fcc 结构金属的空位形成能为

$$E_v = \frac{kmn}{z}\pi\gamma(\frac{3}{2\pi})^{\frac{2}{3}}a^2, \quad (7)$$

bcc 结构金属的空位形成能为

$$E_v = \frac{kmn}{z}\pi\gamma(\frac{3}{\pi})^{\frac{2}{3}}a^2, \quad (8)$$

hcp 结构金属的空位形成能为

$$E_v = \frac{kmn}{z} \pi \gamma \left(\frac{3\sqrt{3}a^2c}{2\pi} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (9)$$

Tiwari 和 Patil 模型中,表面能 γ 值在各种文献中略有不同, γ 是一个与温度相关的量,在不同温度下,测得其结果有所偏差,因此,如果不考虑温度的影响,理论计算结果往往与实验值不一致。文中考虑了温度的影响,对 γ 的计算进行改进。从合金相变理论可知,金属在熔点时往往更趋向于各向同性,故对表面能计算均取熔点时的值 γ_m , Miedema^[15] 提出了 γ_m 的线性变化规律

$$\gamma_m = \gamma_0 + \frac{d\gamma}{dT} T_m, \quad (10)$$

其中: γ_0 为温度为 0 时的表面能; $\frac{d\gamma}{dT}$ 为表面能温度梯度; T_m 为各种金属的熔点。对于 Cu 而言, γ_0 为 1.85 J/m^2 , $\frac{d\gamma}{dT} = -19 \times 10^{-2} \text{ mJ/m}^2\text{K}$ 。很多金属的这些数据在文献[16]中可查到。

当使用式(7)~(9)计算空位形成能时,所计算出的结果均小于实验值,但是,对于同种结构类型的金属,空位能的计算值和实验值之间存在一定的线性关系。因此可以引进能量修正因子 α 来修正这些结果,其修正因子 α 的物理意义是,空位的形成能与表面能有某种正比例关系。因此,空位形成能计算公式(5)式可以改写为

fcc 结构金属的空位形成能为

$$E_v = \frac{\alpha kmn}{z} \pi \left(\gamma_0 + \frac{d\gamma}{dT} T_m \right) \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{2}{3}} a^2, \quad (11)$$

bcc 结构金属的空位形成能为

$$E_v = \frac{\alpha kmn}{z} \pi \left(\gamma_0 + \frac{d\gamma}{dT} T_m \right) \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} a^2, \quad (12)$$

hcp 结构金属的空位形成能为

$$E_v = \frac{\alpha kmn}{z} \pi \left(\gamma_0 + \frac{d\gamma}{dT} T_m \right) \left(\frac{3\sqrt{3}a^2c}{2\pi} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (13)$$

2 计算结果与讨论

将未修正($\alpha=1$)的空位形成能计算值,结合文献[10]的实验测量数据,用 origin 软件做图,并对图中的点进行直线拟合,从拟合直线的斜率就可以确定不同晶体结构元素的能量修正因子。图 1,图 2 和图 3 分别表示了 fcc 金属, bcc 金属, hcp 金属的空位形成能的实验值与未修正空位形成能 E_w 的计算值间的关系。图中的三角形是根据 Tiwari 和 Patil 空位形成能模型计算的结果。黑方块代表了按照式(7)取 $\alpha=1$ 的计算结果,这些结果与实验测量值之间存在很明显的线性关系。由直线的斜率可以确定

fcc 金属的空位形成能修正因子 $\alpha=1.292$, bcc 金属的空位形成能修正因子 $\alpha=1.265$, hcp 结构的金属能量修正因子 $\alpha=1.357$ 。将其分别代入式(11)-(13),可重新计算出各种金属的空位形成能,其结果如表 1 所示。对于没有实验数据的 fcc 金属 Ca、Ir、Sr、Rh、Pd 的空位形成能; bcc 金属 Ba、Rb、Cs 的空位形成能;以及 hcp 结构金属 Tc、Os 的空位形成能进行预测,将计算值也列入表 1 中。从表 1 可以看出,利用文中提出的方法计算各种金属元素的空位形成能,其计算结果与实验测定值基本相吻合(如图 4 中黑方块所示),而根据 Tiwari 的方法计算出的值(图中三角形)与实验测定值相差很大。

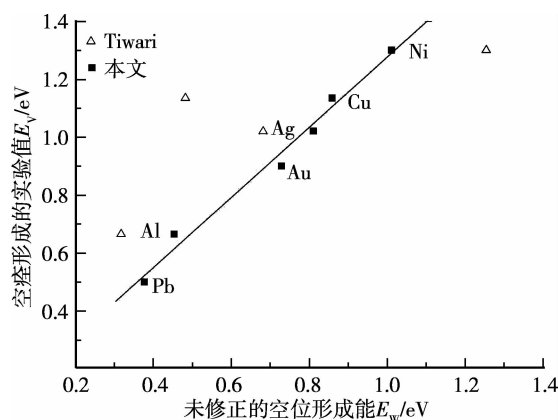


图 1 fcc 金属的未修正空位形成能计算值与实验测定值的关系

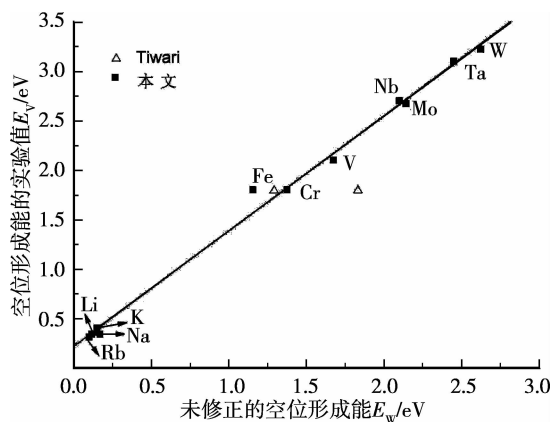


图 2 bcc 金属的未修正空位形成能计算值与实验测定值的关系

对于密排六方金属来说,在理想情况下,轴比 $c/a=1.633$ 时,其配位数为 12。然而多种金属的轴之比都有不同程度的偏差,例如,对于 Zn、Cd 金属, c/a 轴比就超过 1.633 很多,严格来讲,其配位数应为 6(最近邻的同一层的 6 个原子),如果考虑到上、下层各 3 个次邻的原子,配位数才可写为 $6+6$ 。在

文中是按照 $z = 12$ 来计算的,因此在图 4 中可以发现它的值稍偏离了直线,在图 3 中更明显一些。

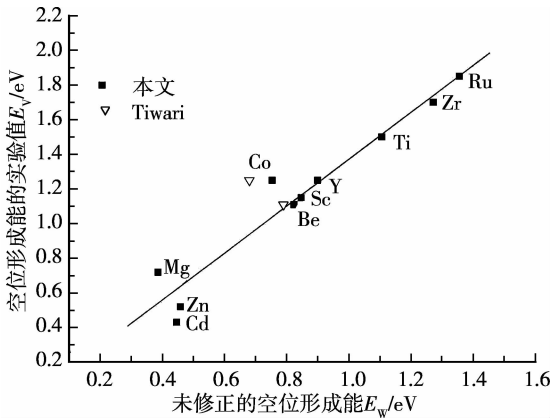


图 3 hcp 金属的未修正空位形成能计算值与实验测定值的关系

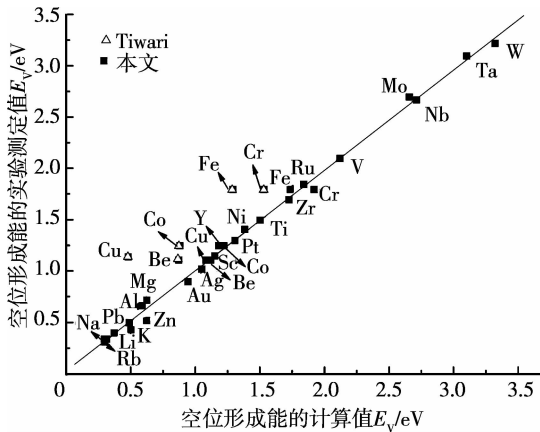


图 4 空位形成能的计算值与实验测定值的关系

表 1 金属元素空位形成能的计算值与实验测量值的对比

元素	文中计算值	Tiwar 计算值	实验测定的数值	元素	文中计算值	Tiwar 计算值	实验测定的数值
Ag	1.05		1.021	Li	0.31		0.344
Al	0.59		0.665	Na	0.30		0.39
Au	0.94		0.901	K	0.37		0.39
Ni	1.38		1.55	Ta	3.10		3.10
Cu	1.11	0.48	1.135	Rb	0.30	0.11	
Pt	1.31		1.30	Cs	0.32		
Pb	0.49		0.50	Be	1.12	0.87	1.11
Ca	0.54	0.10		Mg	0.62		0.72
Ir	1.92			Co	1.22	0.88	1.35
Sr	0.57	0.44		Cd	0.60		0.43
Rh	1.63			Zn	0.62		0.52
Pd	1.40			Sc	1.15		1.15
Cr	1.74	1.53	1.80	Y	1.22		1.25
Mo	3.31		3.2	Ti	1.50		1.50
W	3.32		3.6	Zr	1.73		1.70
Fe	1.92	1.29	1.80	Ru	1.84		1.85
V	2.12		2.10	Tc	2.17		

3 结论

在 Tiwari 和 Patil 计算空位形成能的基础上,对金属表面能的计算方法进行了改进,计算了 fcc, bcc, hcp 典型金属的空位形成能,发现计算结果与实验值存在线性关系,在引入能量修正因子后,可使计算值与实验测定值基本吻合。对 fcc、bcc 和 hcp 结构金属,能量修正因子分别取 1.292, 1.265 和 1.357。这种方法可以比较精确地计算 fcc, bcc, hcp 金属的空位形成能。

参考文献:

[1] TAVAZZA F, WAGNER R, CHAKA A M, et al. Vacancy formation energy near an edge dislocation: A hybrid quantum-classical study[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 400:72-75.

[2] ZHANG J M, WEN Y N, XU K W. Calculation of the formation energies of isolated vacancy and adatom-vacancy pair at low-index surfaces of fcc metals with MAEAM[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 3779-3784.

[3] DE LEEUW S W, GILLAN M J. Calculation of the free energy of vacancy formation in solids[J]. Journal of Physics C, 1982, 15:5161-5169.

[4] 汪永江. 金属中空位的形成能[J]. 物理学报, 1959, 15: 470-473.

WANG YONG-JIANG. The formation energy of vacancy of metal[J]. Acta physica sinica, 1959, 15:470-473.

[5] VAROTSOS P. On the formation and activation volume of a vacancy in tetragonal metals[J]. Journal of Physics F, 1980, 10:571-574.

[6] VAROTSOS P, LUDWIG W, ALEXOPOULOS K. Calculation of the formation volume of vacancies in solids[J]. Physical Review B, 1978, 18:2684-2690.

[7] TIWARI G P, PATIL RV. A correlation between vacancy formation energy and cohesive energy [J]. Scripta Metallurgica, 1975, 9: 833.

[8] BROOK S H. Impurities and imperfections [D]. Cleveland: American Society for Metals, 1955.

[9] 胡望宇, 齐卫宏, 张邦维. 一种估算空位形成能的半经验方法[J]. 湖南大学学报:自然科学版, 1999, 26(5):10.

HU WANG-YU, QI WEI-HONG, ZHANG BANG-WEI. A semiempirical method to estimate vacancy formation energy of metals [J]. Journal of Hunan University: Natural Science Edition, 1999, 26(5):10.

[10] 朱梓忠. 铝中空位形成能计算时的原胞尺寸等参数效应[J]. 物理学报, 1998, 47: 784.

ZHU ZI-ZHONG. Dependence of the AB initio vacancy formation energy in metal Aluminum on the unit cell size[J]. Acta Physica Sinica, 1998, 47: 784.

(下转第 1350 页)

有可行性和实用价值。

4) 运用数值处理方法对具体的产品进行材料构成分析,对于研究复合材料构成的零部件的增强体积分数的分布和进一步的优化设计工作具有一定的指导意义,也为功能梯度复合材料零件设计提供了一种研究思路。

参考文献:

- [1] SADANANFAM J, BIKSHAMIAH G, GOPALAKRISHNA B, et al. Effect of different reinforcements on the therthermal expansion of 2124 aluminium metal-matrix composites [J]. *Journal of Material Science Letter*, 1992, 11: 1518-1520.
- [2] GEIGER A L, HASELMAN D P H, DONALDSON K Y. Effect of reinforcement particle size on the thermal conductivity of a particulate silicon carbide reinforced aluminium-matrix composite [J]. *Journal of Material Science Letter*, 1993, 12: 420-423.
- [3] NAKANISHI H, KAKIHARA K, NAKAYAMA A, et al. Development of aluminum metal matrix composite (Al-MMC) brake rotor and pad [J]. *JSAE Review*, 2002(23): 365-370.
- [4] SHOROWORDI K M, HASEEB A S M A, CELIS J P. Velocity effects on the wear, friction and tribochemistry of aluminum MMC sliding against phenolic brake pad [J]. *Wear*, 2004(256): 1176-1181.
- [5] BLAU P J, MEYER H M. Characteristics of wear particles produced during friction tests of conventional and unconventional disc brake materials [J]. *Wear*, 2003(255): 1261- 1269.
- [6] JANG H, KO K, KIM S J, et al. The effect of metal fibers on the friction performance of automobile brake friction materials [J]. *Wear*, 2004(256): 406-414.
- [7] BONIARDI M, D'ERRICO F, TAGLIABUE C, et al. Failure analysis of a motorcycle brake disc [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2006(13): 933-945.
- [8] CHO J R. Optimum material composition design for thermal stress reduction in FGM lathe bit [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37(10): 1568-1577.
- [9] VELHINHO A, SEQUEIRA P D, MARTINS R, et al. X-ray tomographic imaging of Al/SiC_p functionally graded composites fabricated by centrifugal casting [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2003, 200: 295-302.
- [10] 许富民, 齐民, 朱世杰, 等. SiC 颗粒增强铝基梯度复合材料的制备与性能 [J]. *金属学报*, 2002, 38(9): 998-1001.
- XU FU-MIN, QI MIN, ZHU SHI-JIE, et al. Processing and properties of functionally graded aluminum matrix composites reinforced with SiC particulate [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2002, 38(9): 998-1001.
- [11] 谭银元. 离心铸造过共晶 Al-Si 合金自生梯度复合材料及其阻尼性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(2): 353-358.
- TAN YIN-YUAN. In situ gradient composite of hypereutectic Al-Si alloy by centrifugal casting and its damping property [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(2): 353-358.
- [12] OBATA Y, NOSA N. Optimum material design for functionally gradient material plate [J]. *Arch Appl Mech*, 1996, 66: 581-589.
- [13] 王宝臣, 张伟强. 电磁离心铸造 SiC_p/Al 复合材料励磁电压对不同粒度颗粒分布的影响 [J]. *复合材料学报*, 2006, 23(4): 78-82.
- WANG BAO-CHENG, ZHANG WEI-QIANG. Effect of exciting voltage on the distribution of particles with different size in SiC_p/Al composite prepared by electromagnetic centrifugal casting [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(4): 78-82.
- [14] 曾竟成, 罗青, 唐羽章. 复合材料理化性能 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1998.
- [15] CHO J R, HA D Y. Volume fraction optimization for minimizing thermal stress in Ni-Al₂O₃ functionally graded materials [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 334(1-2): 147-155.

(编辑 李胜春)

(上接第 1345 页)

- [11] 陈丽娟, 侯柱峰, 朱梓忠, 等. LiAl 中空位形成能的第一原理计算 [J]. *物理学报*, 2003, 52: 2229.
- CHEN LI-JUAN, HOU ZHU-FENG, ZHU ZI-ZHONG, et al. First-principles calculation of the vacancy formation energies in LiAl [J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, 52: 2229.
- [12] GUELLIL A M, ADAMS J B. The application of the analytic embedded atom method to bcc metals and alloys [J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7: 639.
- [13] ADAMS J B, FOILES S M, WOLFER W G. Self-diffusion and impurity diffusion of fee metals using the five-frequency model and the embedded atom method [J]. *Journal of Materials Research*, 1989, 4: 102.
- [14] MOLACHLAN J R, CHAUBERLAIN L L. Atomic vibration and the melting process in metals [J]. *Acta Metallurgica*, 1964, 12: 577.
- [15] MIEDEMA A R. Surface energies of solid metals [J]. *ZMetallkde*, 1978, 69: 287.
- [16] 张邦维, 胡望宇, 舒小林. 嵌入原子方法理论及其在材料科学中的应用: 原子尺度材料设计理论 [M]. 长沙: 湖南大学出版社, 1999: 300-312.

(编辑 陈移峰)