

# Formation and Migration Mechanism of the Vacancy in Three Typical Structures Metal\*

Shuo Huang, Chuanhui Zhang<sup>#</sup>, Jing Sun, Yaping Li, Zhenfeng Zhang, Jiang Shen

Institute of Applied Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing  
Email: <sup>#</sup>ym23\_24@yahoo.com.cn

Received: Jan. 12th, 2012; revised: Feb. 3rd, 2012; accepted: Feb. 8th, 2012

**Abstract:** The formation and migration mechanisms of the vacancy for FCC, BCC and HCP metal are studied by Chen's lattice inversion embedded-atom-method (CLI-EAM). The results show that the most stable, divacancy configuration of BCC and HCP metal are the first neighbor divacancy configurations (FNDC) or the second neighbor divacancy configurations (SNDC) while in FCC metal is FNDC. The single vacancy defect migration mechanism of all the metal is first neighbor migration. The divacancy mechanism of FCC metal Ag is FNDC, the divacancy mechanism of BCC metal Mo is FNDC and SNDC conversion, and the divacancy mechanism of HCP metal Sc is the transition between FNDC and SNDC or the initial configuration.

**Keywords:** Lattice Inversion; EAM; Vacancy; Migration Mechanism

## 三种典型结构金属的空位形成与迁移机制\*

黄 烁, 张川晖<sup>#</sup>, 孙 婧, 李亚萍, 张振峰, 申 江

北京科技大学应用物理研究所, 北京  
Email: <sup>#</sup>ym23\_24@yahoo.com.cn

收稿日期: 2012年1月12日; 修回日期: 2012年2月3日; 录用日期: 2012年2月8日

**摘 要:** 本文应用陈氏晶格反演嵌入原子势(CLI-EAM)分析了面心、体心和六角三种典型结构金属的空位形成与迁移机制。结果表明, 对于形成的最稳定双空位结构, 面心结构的金属银为最近邻组态, 体心结构的金属钼和六角结构的金属钪为最近邻组态或次近邻组态。对于单空位迁移机制, 三种结构的金属均为最近邻迁移。对于双空位迁移机制, 面心金属银保持最近邻双空位组态; 体心金属钼为最近邻和次近邻双空位组态的相互转化; 六角金属钪为最近邻和次近邻双空位组态的相互转化, 或者是保持其原来的组态。

**关键词:** 晶格反演; 嵌入原子方法; 空位; 迁移机制

### 1. 引言

固体材料中的诸多性质都和点缺陷的相互作用有关, 当材料中空位含量较大时, 空位容易发生迁移和聚集, 这些现象会对金属材料的物理和化学性质产生较大影响, 因此研究金属晶体中点缺陷的规律对理解金属材料的微观和宏观性能有巨大的帮助。由于点

缺陷以及其相互作用对实验条件要求高, 且不易处理较大规模的动态问题, 直接进行实验观察较为困难<sup>[1]</sup>, 因此通过理论研究就显得十分重要<sup>[2-4]</sup>。然而利用第一性原理方法研究空位计算量巨大、模拟尺度有限。在实际研究中, 人们更多的是使用经验势函数的方法。传统的经验势函数在精确描述原子间相互作用方面的困难导致其对空位性能的研究存在一定缺陷<sup>[5]</sup>。针对此问题, 我们尝试着采用具有严格数学证明的陈氏

\*资助信息: 国家重点基础研究发展计划资助项目(No. 2011CB606401)。  
<sup>#</sup>通讯作者。

晶格反演方法<sup>[6]</sup>得到势参数。陈难先教授于 1991 年建立的反演公式的思路是利用数论中的乘法半群方法直接从体系的结合能出发反演得到体系内部的对势。该方法很快得到认同并成功应用到稀土 - 过渡金属间化合物<sup>[7]</sup>、铜系金属间化合物<sup>[8]</sup>、金属/陶瓷界面<sup>[9-11]</sup>材料的模拟计算中。这里我们可以利用陈氏反演方法,分析反演体系的结合能和背景电荷密度值,得到 EAM 模型<sup>[12,13]</sup>中的原子电荷密度和原子间的对势函数,并将这种方法称为陈氏晶格反演嵌入原子方法 (CLI-EAM: chen's lattice inversion embedded atom method)。之前作者和同事们<sup>[14]</sup>又进一步简化了 CLI-EAM 理论,在对 FCC 结构纯金属的研究中取得较为理想的结果。我们运用该理论所构建的原子间相互作用势计算了面心、体心和六角三种典型结构金属的空位形成能和结合能以及迁移能,并进一步探讨了空位可能的迁移机制。

## 2. 陈氏晶格反演嵌入原子势

EAM 的基本思想是将原子系统中的每一个原子都看作嵌入于其余原子所组成的基体中的杂质,原子系统的总结合能等于所有原子的嵌入能以及所有核之间短程排斥对势相互作用能的总合,其基本方程如下<sup>[11,12]</sup>

$$E = F(\rho) + \frac{1}{2} \sum_{m=1} Z_0(m) \varphi(r_m) \quad (1)$$

$$\rho = \sum_{m=1} Z_0(m) f(r_m) \quad (2)$$

其中,  $E$  是平均每个原子的结合能,  $r_m$  是第  $m$  近邻距离,  $Z_0(m)$  是第  $m$  近邻的原子数目。  $F(\rho)$  为嵌入函数,  $f(r)$  为原子电子密度函数,  $\varphi(r)$  为对势函数。

我们应用陈氏晶格反演方法直接从 EAM 模型中得到原子电子密度函数和对势函数<sup>[14]</sup>

$$\varphi(r) = 2 \sum_{k=1}^{+\infty} I(k) [E(d(k)r) - F(\rho(r))] \quad (3)$$

$$f(r) = \sum_{k=1}^{+\infty} I(k) \rho(d(k)r) \quad (4)$$

其中,  $d_0(k)$  为第  $k$  近邻距离与第一近邻距离之比。在此我们将集合  $\{d_0(k)\}$  扩展成一个乘法半群  $\{d(k)\}$ , 即对任意两个整数  $i$  和  $j$  总能找到整数  $k$  使得等式  $d(i)d(j) = d(k)$  恒成立, 则集合  $\{Z_0(m)\}$  同时扩展为  $\{Z(m)\}$ , 即

相当于多出许多个虚格点。为满足实际情况, 令其相应的虚配位数为零。于是, 晶格反演系数  $I(k)$  满足如下递推关系

$$\sum_{d(k)|d(m)} I(k) Z \left( d^{-1} \left[ \frac{d(m)}{d(k)} \right] \right) = \delta_{m1} \quad (5)$$

其中求和是对乘法半群  $\{d(k)\}$  中  $d(m)$  的所有因子  $d(k)$  的求和。晶格反演系数  $I(k)$  反映了不同结构类型的材料各自在结构上的特征。所有参数在表 1 中列出。

## 3. 空位迁移机制

由于准确描述原子间的相互作用存在一定困难, 目前对于空位迁移的计算模拟研究工作较少。我们结合本组拟合的 CLI-EAM 势来构建力场, 探讨典型金属结构的空位的形成能, 分析可能的空位迁移机制, 为进一步研究材料的扩散性能提供参考数据。其中, 定义  $N$  个原子所组成的完整晶格中,  $n$  个空位的形成能为  $E_{nv}^f$ , 结合能  $E_{nv}^b$  和自扩散激活能  $Q_{nv}$  以及单空位迁移能  $E_{iv}^m$  的计算公式为<sup>[15]</sup>

$$E_{nv}^f = E_c^{N-n} - \frac{N-n}{N} E_c^N \quad (6)$$

$$E_{nv}^b = nE_{iv}^f - E_{nv}^f \quad (7)$$

$$Q_{nv} = E_{nv}^f + E_{nv}^m \quad (8)$$

$$E_{iv}^m = E_m - E_0 \quad (9)$$

$E_c^{N-n}$  和  $E_c^N$  分别表示存在  $n$  个空位和完整晶格时体系的能量,  $E_m$  和  $E_0$  分别表示迁移原子处于迁移路径中点位置和处于平衡位置时的能量。

Table 1. Optimized parameters of CLI-EAM for Ag, Mo and Sc  
表 1. 银、钼和钪金属 CLI-EAM 参数

金属	银	钼	钪
$\rho_e (\text{\AA}^{-3})$	0.0144	0.0296	0.0205
$A$	8.176	7.563	6.002
$f_e (\text{\AA}^{-3})$	0.00179	0.00295	0.00099
$B$	7.933	7.112	6.303
$F_0$ (eV)	1.450	4.370	1.800
$n$	0.58	0.66	0.54
$D_0$ (eV)	0.188	0.344	0.224
$\alpha$	1.588	1.852	1.114
$r_0$ (\text{\AA})	3.021	2.878	3.425

### 3.1. 单空位迁移机制

在本小节中，我们应用 CLI-EAM 势分析了单空位的形成与迁移过程，在不考虑晶格弛豫的情况下，计算了银、钼和钪三种典型结构金属的单空位形成能，并且分析了其中可能存在的迁移路径：最近邻(FN)，次近邻(SN)和三近邻(TN)。在表 2 中分别给出了相应金属的形成能和各自迁移路径的迁移能。

表 2 中列出我们的计算结果与实验结果(括号内)，对于密堆型结构的面心和六角体系我们的计算结构普遍略小于实验值，对于密堆性较低的体心结构计算结果与实验值相比偏大。对于密堆性较好的结构，采用陈氏晶格反演的方法得到的势函数较光滑，再结合较软的 rose 函数，因此得到的能量比实验值较低；相反密堆性差的体心立方的截断距离近，反演级数低，因此得到的势函数和能量值都高于实验值。整体上讲，我们计算的结果与实验值在同一数量级上并且相差不大，因此我们可用该原子势来预测单空位的迁移趋势。对于面心结构金属银，其单空位迁移至次近邻所需能量(11.7 eV)和迁移至三近邻所需能量(53.8 eV)远大于迁移至最近邻所需的能量(1.27 eV)，根据能量最小化原理，银的单空位最佳迁移路径为最近邻迁移。同理，体心结构金属钼的单空位最佳迁移路径也是最近邻迁移(1.19 < 8.58 < 84.9 eV)。对于六角结构金属钪，其单空位迁移至最近邻位置(非基平面)所需能量(0.49 eV)和迁移至次近邻位置(基平面)所需能量(0.54 eV)接近且远小于迁移至三近邻所需的能量(3.92 eV)，这就表明单空位迁移在基平面和非基平面均有可能发生。而最近邻迁移能最低，说明空位更容易在非基平面上移动。

### 3.2. 双空位迁移机制

接下来，同样是在不考虑晶格弛豫的情况下，我们进一步讨论银、钼和钪三种典型结构金属的双空位形成能和结合能，并深刻探讨双空位的迁移机制，即双空位如何从亚稳态结构过渡到稳态结构。在表 3 中，我们列出了双空位形成能与结合能。

对于双空位结合能，正值表示两个空位相互吸引，负值表示两个空位相互排斥，正值越大表明双空位越容易形成且更稳定。从表 3 中可以看出，我们的计算结果与实验结果(括号内)的符合程度与表 2 中类

Table 2. The formation energy and migration energy of single vacancy defects for Ag, Mo and Sc

表 2. 银、钼和钪金属单空位形成能与迁移能(单位: eV)

金属	单空位形成能	单空位迁移能			自扩散激活能
		FN	SN	TN	FN
银	1.51 (1.02 <sup>[16]</sup> )	1.27 (0.804 <sup>[16]</sup> )	11.7	53.8	2.78 (1.83 <sup>[16]</sup> )
钼	2.51 (3.2 <sup>[17]</sup> )	1.19 (1.35 <sup>[17]</sup> )	8.58	84.9	3.7 (4.5 <sup>[18]</sup> )
钪	2.68 (1.15 <sup>[19]</sup> )	0.49	0.54	3.92	3.18

Table 3. The formation energy and binding energy of divacancy defects for Ag, Mo and Sc

表 3. 银、钼和钪金属双空位形成能与结合能(单位: eV)

金属	双空位形成能			双空位结合能		
	FN	SN	TN	FN	SN	TN
银	2.85 (1.70 <sup>[16]</sup> )	2.97	3.01	0.17 (0.35 <sup>[16]</sup> )	0.05	0.01
钼	4.73	4.74	5.03	0.29	0.28	-0.01
钪	5.15	5.14	5.34	0.21	0.22	0.02

似，因此我们继续使用该原子势来预测双空位的形成趋势。对于面心结构金属银，其最近邻双空位组态结合能(0.17 eV)远大于次近邻双空位组态结合能(0.05 eV)和三近邻双空位组态结合能(0.01 eV)，这就说明相比于次近邻和三近邻的双空位组态，最近邻双空位组态更容易形成。对于体心结构金属钼，其最近邻双空位组态结合能(0.29 eV)和次近邻双空位组态结合能(0.28 eV)接近，都远大于三近邻双空位组态(-0.01 eV)，表明最近邻和次近邻的双空位组态容易形成，三近邻的双空位组态较难形成。同理，六角结构金属钪易形成最近邻(0.21 eV)和次近邻(0.22 eV)的双空位组态，较难形成三近邻(0.02 eV)的双空位组态。表 3 中的数据为实验和理论中进一步研究双空位的迁移机制提供了重要帮助。

接下来我们将进一步探讨双空位的迁移机制，对面心结构金属，我们考虑最近邻(FN)组态，对体心和六角结构金属，我们考虑最近邻(FN)和次近邻(SN)两种组态，其可能的迁移途径如图 1 所示。在面心结构金属中，最近邻组态迁移路径  $j_1$ 、 $j_2$ 、 $j_3$  和  $j_4$  分别表示体系中某一个空位迁移至最近邻且对应另一个空位的最近邻、次近邻、三近邻和四近邻； $j_5$  路径表示某一个空位迁移至次近邻且对应另一个空位的最近邻。在体心结构金属中，前面已经讨论得出单空位最

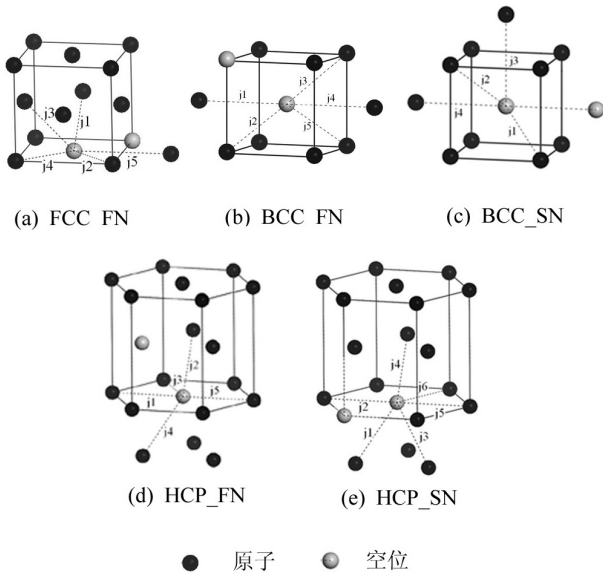


Figure 1. The migration mechanism of divacancy defects  
图 1. 双空位迁移机制示意图

佳迁移路径为最近邻，因此这里只考虑空位迁移至最近邻和次紧邻。最近邻组态迁移路径  $j_1$ 、 $j_2$ 、 $j_3$ 、 $j_4$  和  $j_5$  分别对应另一个空位的最近邻、次近邻、三近邻、四近邻和五近邻；次近邻组态迁移路径  $j_1$ 、 $j_2$ 、 $j_3$  和  $j_4$  分别对应另一个空位的最近邻、四近邻、三近邻和六近邻。在六角结构金属中，最近邻组态和次近邻组态迁移路径  $j_1$ 、 $j_2$ 、 $j_3$ 、 $j_4$ 、 $j_5$  和  $j_6$  分别对应另一个空位的最近邻、次近邻、三近邻、四近邻、五近邻和六近邻。我们在表 4 中列出了 CLI-EAM 理论计算的两种组态对应的不同空位迁移路径所需要的能量。

从表 4 中可以看出，对于面心结构金属银，CLI-EAM 计算给出最近邻双空位组态  $j_1$  路径的迁移能 (0.96 eV) 最低且小于单空位的迁移能 (1.27 eV)，说明该路径是双空位迁移最有可能发生的路径。因此，在面心结构金属中，一般仅形成最近邻双空位而不形成单空位，即某一个空位迁移至最近邻且对应另一个空位的最近邻。对于体心结构金属，我们计算得到最近邻双空位组态沿着  $j_2$  (1.14 eV)， $j_3$  (1.34 eV) 和  $j_5$  (1.25 eV) 路径迁移所需能量比沿着  $j_1$  (6.34 eV) 和  $j_4$  (8.65 eV) 路径要低很多，因此双空位迁移更有可能发生在  $j_2$ 、 $j_3$  和  $j_5$  路径。同时迁移能最低的  $j_2$  路径是最有利于扩散的，即从最近邻双空位组态转变为次近邻双空位组态。而次近邻双空位组态各路径中， $j_1$  (1.06 eV) 和  $j_2$  (1.22 eV) 路径迁移所需能量比  $j_3$  (8.61 eV) 和  $j_4$  (8.41 eV) 路径低很多。这说明最有可能在扩散过程中发生

Table 4. The migration energy of divacancy configuration for Ag, Mo and Sc  
表 4. 银、钼和钪金属双空位组态迁移能(单位: eV)

金属	银	钼	钪
$E_{j_1}^{FN}$	0.96	6.34	0.40
$E_{j_2}^{FN}$	1.37	1.14	0.42
$E_{j_3}^{FN}$	1.34	1.34	2.88
$E_{j_4}^{FN}$	4.28	8.65	6.13
$E_{j_5}^{FN}$	8.96	1.25	6.67
$E_{j_1}^{SN}$	-	1.06	0.42
$E_{j_2}^{SN}$	-	1.22	0.46
$E_{j_3}^{SN}$	-	8.61	0.60
$E_{j_4}^{SN}$	-	8.41	0.58
$E_{j_5}^{SN}$	-	-	0.60
$E_{j_6}^{SN}$	-	-	0.45

的双空位迁移路径为  $j_1$  和  $j_2$ ，并且  $j_1$  路径的迁移能最低，是最有利于扩散的，即从次近邻双空位组态转变为最近邻双空位组态。因此，在连续扩散过程中这两种组态的相互转化占主要过程。对于六角结构金属，我们计算得到最近邻双空位组态沿着  $j_1$  (0.40 eV) 和  $j_2$  (0.42 eV) 路径迁移所需能量比沿着  $j_3$  (2.88 eV)， $j_4$  (6.13 eV) 和  $j_5$  (6.67 eV) 路径要低很多，因此双空位迁移更有可能发生在  $j_1$  和  $j_2$  路径，即保持最近邻双空位组态或者转变为次近邻双空位组态。而次近邻双空位组态各路径中，各迁移能相差较小，表明各路径均有可能发生空位迁移。并且  $j_1$  路径的迁移能最低，是最有利于扩散的，即从次近邻双空位组态转变为最近邻双空位组态。因此，在连续扩散过程中可能是最近邻双空位组态和次近邻双空位组态的相互转化，也可能是各自保持原来的组态。

#### 4. 结论

我们应用本组构建的 CLI-EAM 原子间相互作用势研究了面心、体心和六角三种典型结构金属的空位形成与迁移过程。所得结果说明三种典型结构金属的单空位最佳迁移路径均为最近邻迁移。面心结构金属最容易形成的是最近邻组态的双空位；体心和六角结构金属最容易形成的是最近邻和次近邻组态的双空位。面心结构金属迁移机制为某一个空位迁移至最近邻且对应另一个空位的最近邻，迁移后仍然保持最近邻双空位组态；体心结构金属的迁移机制为最近邻和次近邻双空位组态的相互转化；六角结构金属的迁移机制为最近邻和次近邻双空位组态的相互转化，或者

是各自保持原来的组态。希望我们对金属中缺陷的形成及迁移规律的模拟能在实验中得以证实，并为进一步揭示金属的结构性质提供定性的帮助。

## 5. 致谢

本文感谢国家重点基础研究发展计划基金项目(No. 2011CB606401)的支持。感谢科技部新金属材料模拟设计实验室的老师和同学们对于撰写本论文所提供的帮助。

## 参考文献 (References)

- [1] S. Dannefaer, P. Mascher and D. Kerr. Monovacancy formation enthalpy in silicon. *Physical Review Letters*, 1986, 56(20): 2195-2198.
- [2] E. Martínez, C. C. Fu. Cr interactions with He and vacancies in dilute Fe-Cr alloys from first principles. *Physical Review B*, 2011, 84(1): Article ID 041203(10).
- [3] D. J. Backlund, S. K. Estreicher. Ti, Fe, and Ni in Si and their interactions with the vacancy and the A center: A theoretical study. *Physical Review B*, 2010, 81(23): Article ID 235213(8).
- [4] L. Ismer, M. S. Park, A. Janotti, et al. Interactions between hydrogen impurities and vacancies in Mg and Al: A comparative analysis based on density functional theory. *Physical Review B*, 2009, 80(18): Article ID 184110(10).
- [5] 王超营, 王振清, 孟庆元. 空位的第一性原理及经验势函数的对比研究[J]. *物理学报*, 2010, 59(5): 3370-3376.
- [6] N. X. Chen. Modified mobius inverse formula and its applications in physics. *Physical Review Letters*, 1990, 64(11): 1193-1195.
- [7] P. Qian, J. L. Liu, Y. W. Hu, et al. Atomistic simulation of site preference, Curie temperature, and lattice vibration of  $\text{Nd}_2\text{Co}_{7-x}\text{Fe}_x$ . *Chinese Physics B*, 2011, 20(7): Article ID 076104.
- [8] P. Qian, Q. Y. Hu, J. Shen, et al. An atomistic simulation of the structural and vibrational properties of  $\text{A}_4\text{Fe}_3\text{Al}_{32}$  (A = Th, U). *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(4): Article ID 045002.
- [9] Y. Long, N. X. Chen. An atomistic simulation and phenomenological approach of misfit dislocation in metal/oxide interface. *Surface Science*, 2008, 602: 1122-1130.
- [10] H. Y. Zhao, N. X. Chen and Y. Long. Interfacial potentials for Al/SiC(111). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(22): Article ID 225002.
- [11] Y. D. Wang, N. X. Chen. Atomistic investigations of misfit dislocation for Pt/SiC(111) interface fracture. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(6): Article ID 065012.
- [12] M. S. Daw, M. I. Baskes. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Physical Review Letters*, 1983, 50(17): 1285-1288.
- [13] M. S. Daw, M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 1984, 29(12): 6443-6453.
- [14] C. H. Zhang, J. J. Han, S. Huang, et al. Chen's lattice inversion embedded-atom method for FCC metal. *Advanced Materials Research*, 2011, 320: 415-420.
- [15] J. M. Zhang, Y. N. Wen, K. W. Xu, et al. Formation mechanism of the divacancy in FCC metal Pt. *Journal of Physics Chemistry of Solids*, 2008, 69(8): 1957-1962.
- [16] J. Takamura, M. Doyama, M. Kiritani, et al. Proceedings of Yamada conference on point defects and defect interactions in metals. Tokyo: University of Tokyo Press, 1982: 257-259.
- [17] H. Ullmaier, P. Ehrhart, H. Shultz, et al. Atomic defects in metals. Berlin: Springer-Verlag, 1991.
- [18] K. Marier, H. Mehrer and G. Rein. Self-diffusion in molybdenum. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1979, 70: 271.
- [19] M. I. Baskes, R. A. Johnson. Modified embedded atom potentials for HCP metals. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 1994, 2(1): 147-163.