

纳米结构锆晶粒尺寸对费米能及费米速度的影响

于梅花¹, 张喜燕^{1,2}, 朱玉涛², 吴燕玲³, 何 维¹

(1. 广西大学, 广西 南宁 530004)

(2. 重庆大学, 重庆 400044)

(3. 武汉工程大学, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 研究纳米结构锆晶粒尺寸对晶格畸变、费米能和费米速度的影响, 并建立晶格畸变、费米能、费米速度与晶粒尺寸之间的关系, 计算了锆的晶格畸变率、费米能和费米速度。结果表明, 锆纳米化后其晶格畸变表现为膨胀, 晶格畸变随着晶粒尺寸的减小而增加, 费米能和费米速度随晶粒尺寸的增加而增大。

关键词: 纳米结构金属; 锆; 晶粒尺寸; 费米能

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1269-03

由表面(界面)效应导致的晶格畸变是纳米结构金属的重要结构特征。研究表明, 纳米微粒的晶格会发生收缩^[1~3], 纳米晶会产生晶格膨胀^[4,5]。关于纳米超细结构材料的晶格畸变及其影响因素等已有不少研究^[6~14], 主要是利用X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)研究纳米晶体的微观结构, 测量不同晶粒尺寸的纳米晶体的点阵参数与常规粗晶的相对变化。晶格畸变对纳米结构金属的物理产生重要影响, Zhang等^[15]曾根据锆的性质, 建立了纳米及超细结构锆腐蚀速率-晶粒尺寸关系模型, 模拟计算不同温度下纳米超细结构锆的腐蚀速率。本文针对纳米结构锆, 研究晶格畸变对于费米能及费米速度的影响, 以期从更深层次探讨纳米结构锆的电子相互作用对于腐蚀行为的影响。

1 纳米结构系统费米能与晶格畸变的关系

根据金属电子论, 在近自由电子近似或其零级近似下, k 空间能量为 E_F^0 的等能面为费米面, 它是 $T=0$ K 时满态与空态的分界面。自由电子的费米面是个球面, 这个球面的半径 κ_F 又称为费米波矢, $T=0$ K 的基态费米能^[15]:

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2 \kappa_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (1)$$

式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h 为普朗克常数), m 为电子质量, N 为

费米球中的电子总数。电子数密度 n 为:

$$n = \frac{N}{V} = N_A \frac{Z\rho_m}{A} \quad (2)$$

系统体积可写为 $V=V_0(1+\lambda)$, 其中 V_0 是 0 K 时单胞体积, 在电子总数 N 不变条件下, 若系统存在晶格畸变, 则:

$$\lambda = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (3)$$

因此系统费米能与晶格畸变的关系可写为:

$$E_F = E_F^0 (1 + \lambda)^{-2/3} \quad (4)$$

金属自由电子理论是将自由电子气体比作理想气体, 把自由电子在最高能量 E_F 的运动速度视为电子的费米速度 V_F , 由费米速度和费米能关系得:

$$V_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} = \sqrt{\frac{2E_F^0}{m}} (1 + \lambda)^{-1/3} \quad (5)$$

2 计算结果与讨论

对于锆来说, 其密度 $\rho=6.490$ g/cm³; 原子质量 $m=9.1 \times 10^{-31}$ kg; 电子数为 4, 由自由电子气体模型可知锆原子提供的自由电子个数是 4。则可计算出锆的电子数密度 $n=1.714 \times 10^{29}$ /m³, 继而求出 $E_F^0=1.805 \times 10^{-16}$ J, $V_F^0=3.969 \times 10^8$ m/s。

$$E_F=1.805 \times 10^{-16} (1+\lambda)^{-2/3} \text{ J} \quad (6)$$

$$V_F=3.969 \times 10^8 (1+\lambda)^{-1/3} \text{ m/s} \quad (7)$$

锆是密排六方结构, 随着温度的提高, 锆由于发生热

收到初稿日期: 2008-06-23; 收到修改稿日期: 2008-08-10

基金项目: 国家自然科学基金(50461001); 广西科学基金和技术攻关项目(0575-18, 0639003)和广西大学基金(2005ZD04)资助

作者简介: 于梅花, 女, 1977 年生, 博士生, 讲师, 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西 南宁 530004, 电话: 0771-3236394;

通讯作者: 张喜燕, 电话: 023-65112154, E-mail: kehen888@163.com

膨胀而引起其它性质的变化。因此，需要考虑晶格膨胀系数的影响。其系数为：

$$\alpha_v = 2\alpha_a + \alpha_c \quad (8)$$

式中： α_a 为沿晶格 a 轴方向的线膨胀系数； α_c 为沿晶格 c 轴方向的线膨胀系数。锆的单位晶胞体积 V_0 表示为：

$$V_0 = 1.633\sqrt{3} / 2a_0^3 \quad (c_0 = 1.633a_0) \quad (9)$$

其晶格畸变写为：

$$\eta = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (10)$$

由式(1)~式(10)得到纳米结构锆晶格畸变与费米能和费米速度的关系：

$$E_F = 1.062 \times 10^{-16} \frac{1}{(1 + \eta)^2} \quad (11)$$

$$V_F = 1.172 \times 10^8 \frac{1}{1 + \eta} \quad (12)$$

金属单胞体积随温度的变化为^[15]：

$$V_t = V(1 + \alpha_v \Delta T) \quad (13)$$

式中 V 是 0 K 时单胞体积， T 是热力学温度。

另一方面，电阻 ρ_t 与温度的关系为：

$$\rho_t = \rho_0(1 + \alpha \Delta T) \quad (14)$$

式中 $\alpha = 2.9 \times 10^{-3} / K$ ， $\rho_0 = 4 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ ，分别是 20 °C 时锆的膨胀系数和电阻率^[15]。

由电导率和电阻率关系可导出其与费米速度的关系^[15]：

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{nq^2 l_F}{m^* V_F} \quad (15)$$

式中 N 是电子数密度， l_F 是电子平均自由程， V_F 是费米速度， m^* 是有效电子质量。

当晶粒尺寸的半径 R 小于 $l_{\text{块材}}$ (金属块材的平均自由程) 时，金属电子的平均自由程就要用有效平均自由程 l_{eff} 来代替块材的平均自由程：

$$\frac{1}{l_{\text{eff}}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{l_{\text{bulk}}} \quad (16)$$

根据式(1)~式(16)，可以分别计算出不同温度下锆晶格畸变和费米能及费米速度，以及平均自由程、晶格畸变、费米能及费米速度与晶粒尺寸关系，如图 1~图 4 所示。

在不同温度下有效电子平均自由程随晶粒尺寸的变化已经在图 1 中给出。由图 2 可以看出，纳米结构锆中晶格畸变随着晶粒尺寸的减小而增加。图 3 和图 4 则显示了费米能和费米速度都随晶粒尺寸减小而降低。这说明，对于纳米结构锆，晶粒尺寸的变化所导致的晶格畸变，对电子行为产生重要影响，从而使费米能和费米速度产生改变。这种变化将对锆的导电行

为和腐蚀速率产生重要影响^[15]。值得注意的是，随温度升高，锆会发生热膨胀而使晶格常数变大，发生畸变。如何区分这种热膨胀导致的晶格畸变与纳米结构晶格畸变的影响，则还需要进行进一步的研究。

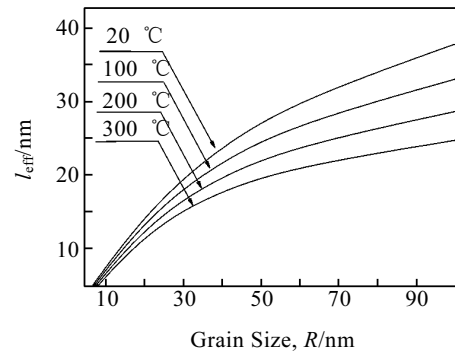


图 1 平均自由程与晶粒尺寸的关系

Fig.1 The relationship between the effective electronic mean free path, l_{eff} , and grain size (average grain radius R)

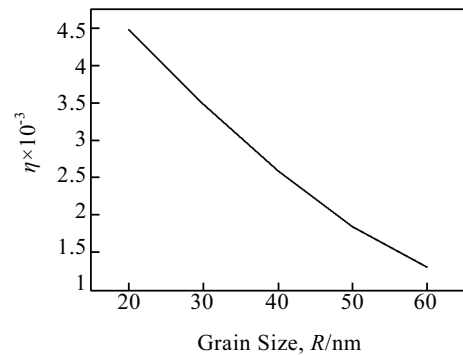


图 2 晶格畸变与晶粒尺寸的关系

Fig.2 The relationship between lattice distortion and grain size (average grain radius R)

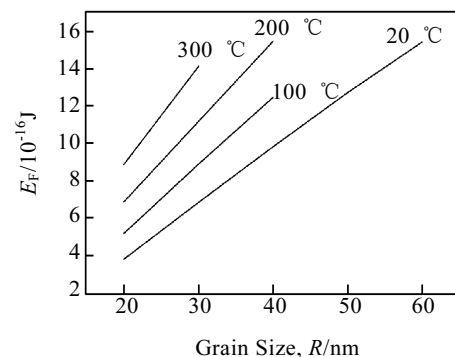


图 3 不同温度费米能随晶粒尺寸的变化

Fig.3 The variations of Fermi energy E_F with grain size (average grain radius R) at different temperatures

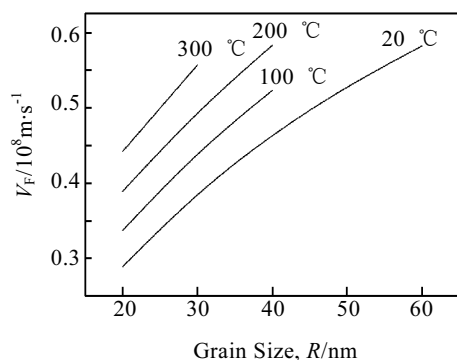


图4 不同温度费米速度随晶粒尺寸的变化

Fig.4 The variations of Fermi velocity V_F with grain size (average grain radius R) at different temperatures

3 结论

针对纳米结构锆, 研究晶粒尺寸对于费米能及费米速度的影响, 并建立晶格畸变、费米能、费米速度与晶粒尺寸之间的关系, 计算了锆的晶格畸变率、费米能和费米速度。结果表明, 晶格畸变随着晶粒尺寸的减小而增加, 费米能和费米速度随晶粒尺寸的减小而降低。

参考文献 References

[1] Pradhan S K, Chakraborty T, Sen Gupta S P *et al. Nano Struc*

Mater[J], 1995, 5(1): 53

[2] Solliard C, Flueli M. *Surf Sci*[J], 1985, 156: 487

[3] Heinemann K, Poppa H. *Surf Sci*[J], 1985, 156: 265

[4] Giorgio S, Henry C R, Chapon C *et al. J Cryst Growth*[J], 1990, 100: 254

[5] Goyhenex C, Henry C R, Urban J. *Philos Mag: A*[J], 1994, 69: 1073

[6] Daisuke W, Mitsuo K. *J Mag Mag Mater*[J], 2007, 310: 690

[7] Yoshida Y K, Akimoto T, Emoto S *et al. Appl Surf Sci*[J], 2004, 234: 409

[8] Boaz P, Andrew N F, Peter L L. *Stru Bio*[J], 2006, 153: 145

[9] Kawano K, Kusumi S, Kishi H. *J Mag Mag Mater*[J], 2007, 310: 2552

[10] Romeo M, Arnault J C, Ehret G. *Ultra Microscopy*[J], 2002, 92: 209

[11] Ravi S S, Kalobaran M. *Solid State Communications*[J], 2006, 140: 188

[12] Yin S L, Bian Q, Xie Z *et al. Mater Lett*[J], 2007, 61: 3150

[13] Peng Zifei(彭子飞), Yang Xiaoming(杨小明), Zhu Zhenhai(朱震海)*et al. Journal of Taiyuan University of Technology (太原理工大学学报)*[J], 2000, 31(4): 470

[14] Wei Zhiqiang(魏智强), Xia Tiandong(夏天东), Wang Jun(王君) *et al. Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2007, 56(2): 1005

[15] Zhang X Y, Shi M H, Li C *et al. Mater Sci Eng: A*[J], 2007, 448(1~2): 259

Influence of Grain Size on the Fermi Energy and Fermi Velocity of Nanocrystalline Zirconium

Yu Meihua¹, Zhang Xiyan^{1,2}, Zhu Yutao², Wu Yanling³, He Wei¹

(1. Guangxi University, Nanning 530004, China)

(2. Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(3. Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The effects of grain size on the lattice distortion, Fermi energy and Fermi velocity of nanocrystalline zirconium are investigated in this paper. Further more, the relation of the grain sizes with the lattice distortion, Fermi energy and Fermi velocity is founded. We have calculated the rate of lattice distortion and the value of Fermi energy and Fermi velocity. These results show that the lattice distortion of nanocrystalline zirconium is expanded. The lattice distortion increases with the grain size decreasing, while the values of Fermi energy and Fermi velocity increase with the grain size increasing.

Key words: nanocrystalline metal; zirconium; grain size; Fermi energy

Biography: Yu Meihua, Candidate for Ph.D., Lecturer, School of Physical Science & Engineering Technology, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China, Tel: 0086-771-3236394; Corresponding Author: Zhang Xiyan, Tel: 0086-23-65112154, E-mail: keken888@163.com