

面心立方金属的空穴松弛能和 空穴形成能的计算*†

苏文辉 刘维娜 何澎民 邱淑蓁

(吉林大学物理系 中国科学院)

提 要

本文利用纯金属的 Morse 势^[6]计算了五种面心立方金属 (Pb, Ag, Ni, Cu, Al) 的空穴松弛能和空穴形成能。

计算松弛能时,除了考虑原子重新分布外,还特别考虑了电子云重新分布所引起的效应。如此求得的松弛能分别为 1.27—1.36, >1.73, 1.93—2.29, 1.52—1.84, >1.09eV, 比没有考虑电子云重新分布求得的松弛能^[7]大一个多电子伏。这表明电子云重新分布对松弛能的贡献是很重要的。

由于求得了比较合理的松弛能,因而找到了一种模型比较简单,充分考虑到松弛效应的、适合于计算所有立方金属空穴形成能的方法。最后,求得上述金属的空穴形成能分别为 0.64—0.74, <1.22, 1.78—2.15, 1.52—1.85, <1.67eV, 比实验值大一些;它给出了上述实际金属的合理的理论上限值。

一、引 言

在实际晶体理论中,研究含有少量空穴的“近似理想晶体”理论,具有重要意义。研究空穴时,最感兴趣的问题是: 1)空穴周围的原子分布的细致情况(松弛位形)和松弛能; 2)松弛效应对物理性能的影响; 3)空穴的形成能以及 4)空穴的迁移能等。本文只研究 1)和 3)两类问题。

Nachtrieb 等^[1]最先提出“松弛”的概念。由松弛而形成的、波及到空穴周围几个配位原子的“松弛结构”,会明显地影响到很多物理性能(例如,从工作[2]中可以看到这点)。

为了搞清这些机构,首要的问题是研究空穴的电子云和空穴周围原子的分布。

Kanzaki^[3], Hall^[4] 和 Girifalco^[5] 曾经用 Lennard-Jones 势研究了空穴周围的原子分布。以后, Girifalco 等用纯金属的 Morse 势^[6], 利用电子计算机计算了七种立方金属的空穴松弛位形和松弛能^[7]。但上述的工作,都只考虑由于原子重新分布所引起的松弛效应,而没有考虑电子云重新分布的影响,所以得到的松弛能太小。

事实上,电子云重新分布对松弛能的贡献是很重要的。Bartlett 和 Dienes^[8] 曾经极其粗略地推测过,若包括电子云重新分布的贡献,铜的松弛能应为 1.7eV^[1] (按其方法可以估

* 1964年2月17日收到。

† 本文的初步结果于1963年8月在中国物理学会年会上报导过。

1) 该作者^[8]计算时所采用的形成能实际为 1.8eV, 但原文误为 1.4eV。

计,还会更大),比文献[3—5,7]中的大一个多电子伏。这说明电子云重新分布的影响是不可忽略的。在工作[9]中也指出了电子云重新分布效应的重要性。下面我们将指出,不考虑电子云重新分布,既得不到正确的松弛能,也得不到合理的空穴形成能。

空穴形成能的理论计算较多。Huntington 和 Seitz^[10], Huntington^[11] 对 Cu 的空穴形成能进行了量子力学的计算,以后在文献[12,13]中进一步进行了修正。但他们的工作都未彻底考虑到松弛效应;同时,总能的变化是由若干符号不同的项相加得到的,结果存在相当大的不确定性。Fumi^[14] 用自由电子屏蔽模型,并利用 Born-Mayer 势简单地考虑了原子重新分布所引起的松弛,估计了单价金属的空穴形成能。以后若干作者^[15—18]进一步进行了修正。然而上述工作^[10—18]都有共同的缺点,即不易推广到铜或贵金属以外的情况。在工作[12]中,也利用宏观参数估计了各种金属的空穴形成能。但由于考虑得很粗糙,结果与实验偏离太大。

本文的目的是:首先,研究空穴的电子云重新分布对松弛能的贡献;第二,寻求一种模型较简单、适用范围更广的空穴形成能的理论计算方法。

二、物理模型

1. 小晶体模型

为了保证有足够的精确度,但又避免过大的计算量,适当地选取以空穴为心的包含有五个配位球(共 78 个原子)的小晶体,作为研究的系统。

采用具有如下形式的 Morse 势,来描述原子间的相互作用:

$$\varphi(r) = D\{\exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2\exp[-\alpha(r - r_0)]\}; \quad (1)$$

其中 D 为一对原子的离解能, α 为一具有距离倒数因次的常数, r_0 是孤立的原子对的平衡距离。Morse 参数 D 、 α 、 r_0 已由文献[6]求出。

2. 松弛模型

空穴的平衡松弛位形应是电子云和原子重新分布统一起作用的结果。

电子云重新分布的模型如下。当形成空穴时,其最近邻的十二个原子中的每一个,与拔走的原子相联系的键被破坏;拔出的原子带走半根键的电子云,而留下半根键于空穴中,且呈自由状态。这样,形成空穴后,原来的平衡状态受到破坏。根据“金属键是不饱和的共价键”的观点^[19],这些电子云会流动,在空穴体积之内重新分布。留在空穴中共有十二根半键的电子云,由于相互排斥的结果,它们不能集中于空穴的中心;又因为金属键是不饱和的,这些电子云受到空穴周围原子的作用,会向空穴内的边缘区域集中。所以空穴中心区域的电子密度很小,在距空穴中心的一定距离上集中较多的电子云,并且可以比未形成空穴时的平均密度大,从而在空穴中电子云有较强的不均匀分布。空穴的电子云非均匀分布这一特征,与 Huntington^[11] 和 March 等^[20] 的空穴电子密度分布曲线的特征定性一致。从工作[11]中可以看出,在距空穴中心的一定距离上,与未形成空穴时的平均密度相比,电子云密度也有一定的增加。然而必须指出,文献[20(a)]中的结果增加得大小,而文献[20(b)]中甚至没有增加。由此可以看出,由键的观点考虑空穴模型时,其电子云不均匀分布的程度与前人的结果有较大的不同。这种分歧是由于 March 等^[20]把金属电子近似当作自由电子来处理所引起的。显然,自由电子模型是不能很好地反映金属键

的特点的。

最近本文作者进一步研究了空穴的电子云分布模型。计算结果表明, 与未形成空穴时的平均密度相比, 在距空穴中心一定距离上, 电子云密度增大的情况比不增大的更稳定(详细结果与讨论, 将另文发表)。这也支持了从金属键的基本观点出发, 直接导出的空穴电子极不均匀分布的模型。

作为电子云重新分布的一种合理的近似机构, 我们假定: 空穴最近邻的每一原子所留下的半根键的电子云均分地迭加在它的四个最近邻(也是空穴的最近邻)的原子的键上, 也就是说, 空穴中留下的十二根半键的电子云均分地迭加在紧密围绕空穴的二十四根键上(如图 1 所示)。这样, 将使这些键加强, 相应地会引起

Morse 参数的变化。根据键强随电子云密度变化的规律, 我们近似地假定, 电子云重新分布只引起 D 的变化, 则空穴最近邻的十二个原子中互为最近邻的一对原子的 Morse 势有下面的形式:

$$\varphi(r_{11}^1) = (1 + \Delta)D\{\exp[-2\alpha(r_{11}^1 - r_0)] - 2\exp[-\alpha(r_{11}^1 - r_0)]\}; \quad (2)$$

其中 r_{11}^1 表示空穴第一配位球原子中的两个互为最近邻的原子的距离; Δ 为电子云重新分布引起 D 变化的修正因子。计算结果表明, Δ 是一结构常数, 只与晶体结构的几何类型有关。很容易计算, 对于面心和体心立方金属, Δ 分别为 $1/4$ 和 $1/3$ 。

假定原子只有径向松弛位移; 同时由文献[7]的结果的分析中可以认为, 对于面心立方金属, 只有前二配位球的原子发生松弛。

3. 空穴形成能的计算梗概

在从格点上拔走一个原子的过程中, 晶体的平衡状态同时受到破坏。该原子周围的原子和电子会同时产生相应的调整, 以适应格点上原子的缺少; 最后达到新的平衡, 从而降低了位形能。因此, 实际形成空穴所需的能量 E_f , 应该等于形成空穴时所破坏的键能 E_f^U 减去降低的位形能。后者就是电子云和原子重新分布所降低的能量 ΔE_0^R (即松弛能), 所以

$$E_f = E_f^U - \Delta E_0^R. \quad (3)$$

显然, ΔE_0^R 是空穴周围不发生松弛的“刚性”晶体系统的总能 E^U 与发生松弛后的体系能量最小值 E_0^R 之差, 而且 $\Delta E_0^R = \Delta E_{0\text{原}}^R + \Delta E_{0\text{电}}^R$ 。因为 ΔE_0^R 为正的, 所以 E_f 要比 E_f^U 小很多。

由公式(3)可见, 现在可以按两个独立的步骤来计算 E_f : 一是计算 E_f^U (不考虑松弛); 另一是计算 ΔE_0^R 。也可以看到, 只有同时考虑 $\Delta E_{0\text{原}}^R$ 和 $\Delta E_{0\text{电}}^R$, 才能得到正确的 E_f 。

此外, 计算 E_f^U 时, 与所选的小晶体范围一致, 算到第五配位球。

三、数值计算

1. 空穴松弛能的计算公式

由于着重地是要研究电子云重新分布对 ΔE_0^R 的贡献, 所以为了减少工作量, 认为空

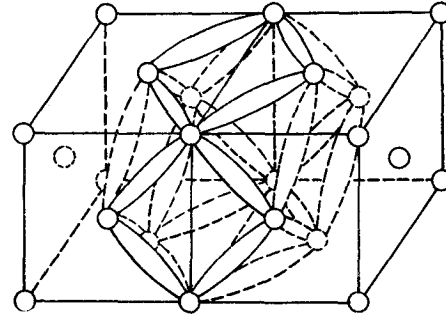


图 1 空穴的电子云重新分布的模型

穴第一和第二配位球上某一原子与其第三近邻以上的原子的相互作用能, 在松弛前后不发生变化, 因此, 计算 E^U 和 E_0^R 时不必计算上述的作用项。

含有空穴但没有发生松弛时的小晶体总能量为

$$\left. \begin{aligned} E^U &= 12\epsilon_1^U + 6\epsilon_2^U - \phi^U, \\ \text{而} \quad \epsilon_1^U &= 11\varphi(r^1) + 6\varphi(r^2), \\ \epsilon_2^U &= 12\varphi(r^1) + 4\varphi(r^2), \\ \phi^U &= 48\varphi(r^1) + 12\varphi(r^2); \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ϵ_n^U 表示空穴周围的所有原子都处在原先的平衡位置上时, 空穴第 n 近邻上的一个原子与其他原子的相互作用能; ϕ^U 为重复计算的原子对能量; r^l 表示互为第 l 近邻的原子间距; $r^1 = \frac{\sqrt{2}}{2}a$, $r^2 = a$ (a 为晶格常数); $\varphi(r^l)$ 表示相距为 r^l 的一对原子的 Morse 势。

设空穴的第一、二近邻上的原子的径向松弛距离(偏离原先平衡位置的距离)分别为 $\sqrt{2}x$ 和 λx , 则松弛后小晶体的总能量为

$$\left. \begin{aligned} E^R &= 12\epsilon_1^R + 6\epsilon_2^R - \phi^R, \\ \text{而} \quad \epsilon_1^R &= 4\varphi(r_{11}^R) + 2\varphi(r_{12}^R) + 4\varphi(r_{13}^R) + \varphi(r_{14}^R) + \\ &\quad + 2\varphi(r_{15}^R) + 2\varphi(r_{16}^R) + 2\varphi(r_{17}^R), \\ \epsilon_2^R &= 4\varphi(r_{21}^R) + 4\varphi(r_{23}^R) + 4\varphi(r_{25}^R) + 4\varphi(r_{24}^R), \\ \phi^R &= 24\varphi(r_{11}^R) + 24\varphi(r_{12}^R) + 12\varphi(r_{13}^R); \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ϵ_n^R 与 ϕ^R 的意义与(4)同, 不过现在的原子处在松弛位置上(以 R 表示之); r_{ij}^l 表示互为第 l 近邻并分别为空穴的第 i 和第 j 近邻的两个原子之间的距离; $\varphi(r_{ij}^l)$ 表示相距为 r_{ij}^l 的一对原子的 Morse 势。 $r_{ij}^l = r_{ij}^l(x, \lambda)$, 例如

$$\left. \begin{aligned} r_{11}^1 &= \frac{\sqrt{2}}{2}a - \sqrt{2}x, \quad r_{12}^1 = \left[\left(\frac{a}{2} - x \right)^2 + \left(\frac{a}{2} + x - \lambda x \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \\ r_{23}^1 &= \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{2}a \right)^2 + (\lambda x)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \text{等等.} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

因此, 松弛能量

$$\Delta E^R = \Delta E^R(x, \lambda) = E^U - E^R(x, \lambda) \quad (7)$$

为原子的松弛参变量 x 和 λ 的函数。

平衡的松弛位形(对应的参量为 x_0, λ_0)和松弛能 $E_0^R = E^R(x_0, \lambda_0)$, 可由平衡条件

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial E^R(x, \lambda)}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial E^R(x, \lambda)}{\partial \lambda} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

来确定。由此得到 $\Delta E_0^R = E^U - E_0^R$ 。

2. 空穴形成能的计算公式

公式(3)的 E_f^U 表示把晶体内某一原子拔到晶体表面之上时所破坏的键能。原子被拔出时要破坏键, 放在晶体表面上时会恢复一部分键。从平均的角度看, 恢复的键为所破坏的键的一半, 因此对于面心立方金属, E_f^U 等于

$$E_f^j = \frac{1}{2} D \left[\beta^2 \sum_{l=1}^5 z_l \exp(-2\alpha\sqrt{2l}a_0) - 2\beta \sum_{l=1}^5 z_l \exp(-\alpha\sqrt{2l}a_0) \right], \quad (9)$$

其中 $\beta = \exp(\alpha r_0)$, $a_0 = \frac{a}{2}$, z_l 为配位数.

求得 ΔE_0^R 和 E_f^j 后, 由公式(3)可得 E_f .

3. 计算方法

整个工作, 最重要的在于计算 $E^R(x_0, \lambda_0)$, 由于方程(8)没有解析解, 所以采用逐次逼近的数值算法. 它与 Girifalco^[7] 的逐个配位球近似法略有不同. 如果在同样的近似条件下寻找 E_0^R 时, 本方法的工作量比文献[7]的要小些.

四、结果与讨论

利用文献[6]的 Morse 参数(见表 1), 按照上述的考虑和计算, 求得了五种面心立方金属的空穴的松弛位形、松弛能和形成能. 结果列于表 2 中.

表 1 计算中使用的纯金属 Morse 参数^[6]

元 素	aa_0	β	$\alpha[\text{\AA}^{-1}]$	$r_0[\text{\AA}]$	$D[\text{eV}]$
Pb	2.921	83.02	1.1836	3.733	0.2348
Ag	2.788	71.17	1.3690	3.115	0.3323
Ni	2.500	51.78	1.4199	2.780	0.4205
Cu	2.450	49.11	1.3588	2.866	0.3429
Al	2.347	44.17	1.1646	3.253	0.2703

表 2 本文的空穴周围的原子松弛位形、空穴松弛能与空穴形成能的计算值

元 素	$\frac{\sqrt{2}x}{d_0} \%$ *	$\frac{\lambda x}{a} \%$	$\Delta E_0^R [\text{eV}]$	$E_f [\text{eV}]$
	第一近邻松弛	第二近邻松弛	空穴松弛能	空穴形成能
Pb	0.58	-0.015	1.27	0.74
Ag	0.69	-0.017	1.73	1.22
Ni	0.89	-0.036	1.93	2.15
Cu	0.92	-0.036	1.52	1.85
Al	0.99	-0.045	1.09	1.67

* $d_0 = \sqrt{2}a_0$.

1. 松弛能

由表 2 看到, 上述金属的空穴松弛能 ΔE_0^R 在 1.09—1.93eV 之间, 比不考虑电子云重新分布的结果^[7](列于表 3 中)大一个多电子伏, 这与文献[8]的推测相符. 这是比较合理的.

2. 电子云和原子的重新分布对松弛能的贡献

在本文的计算中, 如果不考虑电子云重新分布, 则可以求得 $\Delta E_{0\text{电}}^R$. 由 $\Delta E_0^R - \Delta E_{0\text{电}}^R$ 可得 $\Delta E_{0\text{电}}^R$, 结果列于表 4 中. 由表可见, $\Delta E_{0\text{电}}^R$ 为 $\Delta E_{0\text{原}}^R$ 的五倍以至近二十倍, $\Delta E_{0\text{电}}^R$ 占 ΔE_0^R 的 70—80%. 所以电子云重新分布对 ΔE_0^R 的贡献起着主要的作用.

与表 3 的松弛能比较可见, 不计电子云重新分布的数值^[7]只占 ΔE_0^R 的一小部分. 此

外,我们所得的 $\Delta E_{0\text{原}}^R$ 比文献[7]的小一半多。原因在于本文所采用的小晶体比较小。晶体范围扩大, $\Delta E_{0\text{原}}^R$ 就会增大。文献[7]的 $\Delta E_{0\text{原}}^R$ 应是本文的可能的上限。借用文献[7]的 $\Delta E_{0\text{原}}^R$, 加上本文的 $\Delta E_{0\text{电}}^R$, 则会得到更大的 ΔE_0^R (见表 4)。

表 3 Girifalco^[7] 的计算结果(不考虑电子云重新分布)

元 素	$\frac{\sqrt{2}x}{d_0}\%$	$\frac{\lambda x}{a}\%$	ΔE_0^R [eV]	E_f [eV]
Pb	1.42	-0.43	0.162	—
Ag	—	—	—	—
Ni	2.14	-0.39	0.626	—
Cu	2.24	-0.40	0.560	—
Al	—	—	—	—

表 4 不计电子云重新分布时空穴周围的原子松弛位形、 $\Delta E_{0\text{原}}^R$, $\Delta E_{0\text{电}}^R$ 及采用文献[7]的 $\Delta E_{0\text{原}}^R$ 时的 ΔE_0^R 计算值

元 素	不计电子云重新分布			$\Delta E_{0\text{电}}^R$ [eV]	$\Delta E_0^R = \Delta E_{0\text{原}}^R + \Delta E_{0\text{电}}^R$ [eV]
	$\frac{\sqrt{2}x}{d_0}\%$	$\frac{\lambda x}{a}\%$	$\Delta E_{0\text{原}}^R$ [eV]		
Pb	1.313	-0.0295	0.0684	1.202	1.36
Ag	—	—	—	—	—
Ni	1.93	-0.0657	0.27	1.66	2.29
Cu	2.08	-0.0728	0.244	1.28	1.84
Al	—	—	—	—	—

3. 松弛距离

由表 2 可见,空穴第一近邻的松弛距离为正,即原子移向空穴,而第二近邻的为负,即远离空穴;而且第一近邻的松弛距离的绝对值比第二近邻的大。松弛位形的平面示意图

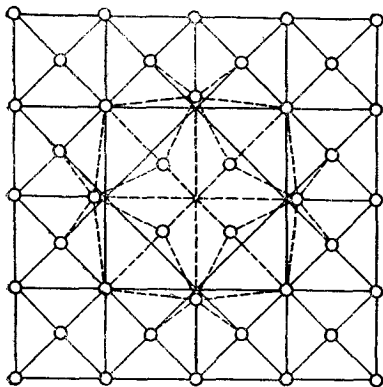


图 2 空穴松弛位形的平面示意图

如图 2 所示。

把表 2 的松弛距离(考虑电子云)与表 4 的(不考虑电子云)值加以比较可看到,考虑电子云重新分布以后: 1)第一、二近邻的松弛符号仍然不变; 2)使得第一、二近邻的松弛距离(绝对值)减小,而且第一近邻减小得比第二近邻的多。由此得出结论,电子云重新分布阻碍了空穴体积的减小。

把表 4 (不考虑电子云)的松弛距离与文献[7]的结果比较,可以看到: 1)第一、二近邻的松弛符号与文献[7]的一致; 2)第一近邻松弛距离的数值基本上也是一致的; 3)第二近邻的数值(绝对值)比文献[7]的小一个数量级。产生 3) 的原因是由于本文未计入第五配位球外的、但对第二近邻原子的松弛距离有很大影响的 $\varphi(r_{28}^2)$ 等相互作用项。我们的研究表明,考虑这些项时,上述数值有很大增加。

4. 空穴形成能

表 5 列出了用不同方法所测得的空穴形成能的实验值, 结果差别很大(与研究的具体条件不同有很大关系)。然而, 还是可以给出大概的范围, 以供比较的。

本文计算的 E_f 值如表 2 所示, 与实验值比较可以看到: Pb, Ag 符合较好, Ni、Cu 次之, Al 较差; 同时理论值都比实验值大。如果利用表 4 的 $\Delta E_{0\text{原}}^R$ (其中借用了文献[7]的 $\Delta E_{0\text{原}}^R$), 则得到与实验值符合得更好的 E_f 值(列于表 5 中)。不过, 理论值仍然比实验值高一些。

表 5 本文的空穴形成能计算值同实验值及前人的理论值的比较

元 素	实验值 [eV]	文献	理论值 [eV]	文 献 及 理 论 处 理	本文结果* [eV]
Pb	0.44 ≥ 0.53	[21] [22]	1.17	[12], 表面能加弹性压缩修正	0.646
Ag	0.65 0.71 1.00 1.04 1.10 1.10 1.10	[21] [23] [24] [25] [26] [27] [28]	0.6 0.92 1.0 1.91	[14], 电子屏蔽模型, Born-Mayer 势 [15], 在文献[14]的基础上进行一些修改 [18], 综合文献[14]与[12]的方法 [12], 见前	<1.22
Ni	0.97 1.40	[23] [29]	2.27	[12], 见前	1.78
Cu	0.69 0.9 0.9 1.0 1.30 1.39	[21] [30] [31] [32] [33] [34]	0.81 0.9 0.9—1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.83 1.83 2.22	[15], 见前 [14], 见前 [16], 对文献[14]的方法进行一些修改 [10], 自由电子近似, Born-Mayer 势 [12], HSB 方法 [17], 对文献[14]的方法进行一些修改 [18], 见前 [11], Hartree-Fock 方法 [12], 见前 [13], HSB 方法加费米能、关联能修正	1.52
Al	0.52 0.76 0.77 0.79 1.0	[21] [35] [22] [36] [29]	1.46	[12], 见前	<1.67

* $\Delta E_{0\text{原}}^R$ 是采用文献[7]的结果。

在本文处理的近似范围内, 还可以进一步改进。最重要的有两点: 第一, 本文的电子云重新分布的方式不一定是对应着能量最低的方式; 适当变化分布方式, 可以增大 $\Delta E_{0\text{原}}^R$, 从而减小 E_f 。第二, 本文求得的 E_f 值, 等于从理想晶体(无缺陷, $T = 0^\circ\text{K}$ 下)中拔出一个原子所需的 E_f 。如果考虑到晶体中存有缺陷, 以及原子热振动的影响, 也会使 E_f 减小, 从而接近实验值。表 5 末栏列出的数据并未进行这些修正, 因此理论值比实验值大一

些是合理的,这给出了上述实际晶体 E_f 的合理的理论上限值。

表 5 也列出了前人的 E_f 的计算值。两者比较可见,本文对于 Pb, Ni 有明显的改善,对于 Ag, Cu 所得值介乎前人计算值之间,对于 Al 较差(因为 Al 不是很好的满足本文所采用的近似条件)。本文克服了文献[10—18]的不易推广的共同缺点,同时模型比文献[12]的精确,结果也较好,因此给出了一种适用性较广的空穴形成能的计算方法。这只有在求得合理的松弛能(必须包含 $\Delta E_{\text{弛}}^R$)之后才有可能。

最后,应该指出,由于中心力型势函数的不足,电子云重新分布模型考虑得比较简单,某些金属的 Morse 参数定得不够准确,所以本文的方法必须进一步改进。

五、结 论

- (1) 电子云的重新分布对空穴松弛能的贡献是主要的,约占 ΔE_0^R 的 70—80%。
- (2) 电子云重新分布阻碍了空穴体积的减小。
- (3) 本文提供了一种模型比较简单、充分考虑到松弛效应、适用于计算所有立方金属的空穴形成能的方法。
- (4) 所得的 E_f 值,给出了上述五种实际金属晶体的合理的理论上限值。

苟清泉教授对本文工作表现了很大的兴趣,给予我们热情的关怀和鼓励,对此作者表示衷心的感谢。王心维同志协助搜集了部分实验资料,我们亦在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Nachtrieb, N. H. and Handler, G. S., *Acta Met.*, **2** (1954), 797; Nachtrieb, N. H., WADC Tech. Rep. (University of Chicago, 1954), 55—68.
- [2] DeSorbo, W., *Phys. Rev.*, **117** (1960), 444.
- [3] Kanzaki, H., *J. Phys. Chem. Solids*, **2** (1957), 24.
- [4] Hall, G. L., *J. Phys. Chem. Solids*, **3** (1957), 210.
- [5] Girifalco, L. A. and Streetman, J. R., *J. Phys. Chem. Solids*, **4** (1958), 182.
- [6] Girifalco, L. A. and Weizer, V. G., *Phys. Rev.*, **114** (1959), 687.
- [7] Girifalco, L. A. and Weizer, V. G., *J. Phys. Chem. Solids*, **12** (1960), 260.
- [8] Bartlett, J. H. and Dienes, G. J., *Phys. Rev.*, **89** (1953), 848.
- [9] Van Bueren, H. G., *Imperfections in Crystals* (North-Holland Publishing Company, 1960); Benne-
mann, K. H., *Phys. Rev.*, **130**(1963), 1757.
- [10] Huntington, H. B. and Seitz, F., *Phys. Rev.*, **61** (1942), 315.
- [11] Huntington, H. B., *Phys. Rev.*, **61** (1942), 325.
- [12] Brooks, H., *Impurities and Imperfections* (American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1955).
- [13] Amar, H., *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), 666.
- [14] Fumi, F. G., *Phil. Mag.*, **46** (1955), 1007.
- [15] Seeger, A. and Bross, H., *Z. Phys.*, **145** (1956), 161.
- [16] Tewordt, L., *Phys. Rev.*, **109** (1958), 61.
- [17] Seeger, A. and Mann, E., *J. Phys. Chem. Solids*, **12** (1960), 326.
- [18] Flynn, C. P., *Phys. Rev.*, **125** (1962), 881.
- [19] 苟清泉, 科学通报, 第 6 期 (1962), 第 22 页。
- [20] (a) March, N. H., Murray, A. M., *Proc. Roy. Soc.*, **A256** (1960), 400; March, N. H., Murray,
A. M., *Proc. Roy. Soc.*, **A261** (1961), 119;
(b) Alfred, L. C. R. and March, N. H., *Phil. Mag.*, **2** (1957), 985; Fujiwara, H., *J. Phys. Soc.
Japan*, **13** (1958), 935.
- [21] Герцикен, С. Д. и Слюсар, Б. Ф., *ФММ*, **6** (1958), 1061.
- [22] Feder, R., Nowick, A. S., *Phys. Rev.*, **109** (1958), 1959.
- [23] Дехтяр, И. Я., *Изв. Высш. Учеб. Завед.*, физ. **1** (1959), 3.

- [24] Герцикен, С. Д. и Новиков, Н. Н., *ФММ*, **9** (1960), 224.
[25] Овчаренко, О. Н., *ФММ*, **11** (1961), 404.
[26] Doyama, M., Koehler, J. S., *Phys. Rev.*, **119** (1960), 939.
[27] Doyama, M., Koehler, J. S., *Phys. Rev.*, **127** (1962), 21.
[28] Simmons, O. and Balluffi, R. W., *Phys. Rev.*, **119** (1960), 600.
[29] 高村仁一, *金属物理*, **2** (1956), 112; 或 Cottrell, A. H., *Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys* (Institute Metals, London, 1958).
[30] Meechan, C. J. and Eggleston, R. R., *Acta Met.*, **2** (1954), 680.
[31] Seeger, A., *Z. Naturforsch.*, **10a** (1955), 251.
[32] Alroldi, G., Bacchella, G. & Germagnoli, F., *Phys. Rev. Letters*, **2** (1959), 145.
[33] Mehl, R. F., Swanson, M. & Pound, G. M., *Acta Met.*, **9** (1961), 256.
[34] Overhauser, A. W., *Phys. Rev.*, **90** (1953), 393.
[35] Bradshaw, F. & Pearson, S., *Phil. Mag.*, **2** (1957), 570.
[36] De Sorbo, W. & Turnbull, D., *Acta Met.*, **7** (1959), 83.

A THEORETICAL CALCULATION OF THE ENERGIES OF VACANCY RELAXATION AND VACANCY FORMATION IN THE FACE-CENTRED CUBIC METALS

SU WEN-HUEI LIU WEI-NA HE PENG-MIN QIU SHU-ZHEN

(Department of Physics, Kirin University Academia Sinica)

ABSTRACT

In the present paper, the energies of vacancy relaxation and vacancy formation of the face-centred cubic metals (lead, silver, nickel, copper, and aluminium) are calculated by using the idea of metallic bond and the Morse potential^[6] of pure metals.

In the calculation of relaxation energy, both the atomic and the electronic redistribution are considered. The energies of vacancy relaxation calculated by using the present method are 1.27—1.36, >1.73, 1.93—2.29, 1.52—1.84, and >1.09 eV respectively. These results are more reasonable than those obtained without taking into account the electronic redistribution^[7]. These results indicate that the contribution of electronic redistribution to the effect of relaxation is very important.

The formation energies of vacancy calculated by using the present method for the five metals mentioned above are 0.64—0.74, <1.22, 1.78—2.15, 1.52—1.85, and <1.67 eV respectively. They are larger than the experimental values by a fraction of one electron volt. This result gives a reasonable theoretical upper limit to the formation energy of vacancy.