

УДК 538.9:539.1

С.О. Замулко

ОСОБЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ ФОРМУВАННЯ ВАКАНСІЇ У 4D-ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛАХ ІЗ ПЕРШИХ ПРИНЦИПІВ

In this paper a study of the temperature dependence of the vacancy formation energy in bulk fcc 4d-transition metals Ag and Pd using DFT was presented. Peculiarity of this work is the use of experimental values of the lattice parameters for the respective temperatures. This paper discusses the various contributions to the vacancy formation energy and shows that they can play an important role. It was shown that thermal excitation has a significant impact on the vacancy formation energy at high temperatures. The possibility of the existence of the compensation effect, i.e. the simultaneous changes in the contributions of the free energy and the vacancy formation energy in the fcc 4d-transition metals Ag and Pd, which were investigated from first principles. Taking in to account free oscillation energy and electronic thermal excitation depending on the temperature allows obtaining a qualitative picture of the effect of thermal expansion. The vacancy formation energy is in good agreement with previous theoretical and experimental studies. The effect of mutual compensation of different contributions to the vacancy formation energy can explain the constant value of the vacancy formation energy at any temperature and justifies the neglect of the temperature dependence of the simulation properties.

Keywords: density functional theory, the energy of formation of vacancies, the first principles, electronic thermal excitation, vibration energy.

Вступ

Процес зміни структури і, відповідно, властивостей матеріалів в умовах термічної та механічної обробки є предметом інтенсивних експериментальних і теоретичних досліджень. Такі зміни багато в чому визначають поведінку матеріалів в умовах промислової експлуатації. Тому розуміння фізико-хімічної природи змін є основою створення нових матеріалів із наперед заданими властивостями для промисловості.

Основними структурними дефектами, що визначають зміни в мікроструктурі, є точкові дефекти (вакансії, власні міжвузлові атоми і домішкові атоми заміщення та втілення). Дослідження процесів взаємодії цих дефектів між собою, зі структурою макродефектів та з полями зовнішніх і внутрішніх напружень, є основою багатьох теоретичних моделей, що описують поведінку фізико-механічних властивостей матеріалів [1].

На сьогодні лише методи, що ґрунтуються на квантово-механічній теорії, можна вважати найбільш ефективними та інформативними в розрахунку характеристик структурних дефектів та опису їх взаємодій. Одним із таких методів є теорія функціоналу щільності (ТФЩ)¹. У той же час застосування ТФЩ для розв'язання задач матеріалознавства є досить складним завданням. Крім того, існує велика кіль-

кість проблем, що не дають змоги провести розрахунок параметрів основного стану матеріалу з достатньою точністю. Однією з таких проблем є точний розрахунок так званих енергій формування, до яких належить, наприклад, енергія формування вакансії [2, 3].

Як показано в багатьох експериментальних роботах, енергія формування вакансії не має сильно вираженої температурної залежності та має велику похибку. Для досягнення максимальної точності розрахунку дослідники включають у свої моделі різні корегування, що пов'язані з температурними ефектами. Введення таких корегувань зумовлено тим, що для першопринципної групи методів вихідні дані беруться при 0 К [4, 5].

У статті [6] авторами показано необхідність включення ефектів другого порядку, а саме гармонійних і ангармонійних коливань ґратки, до моделювання точкових дефектів. П.А. Коржавий та інші [7] отримали добрий збіг даних моделювання з експериментальними при дослідженні енергії формування вакансії в 3d-, 4d- і 5d-перехідних і благородних металах за допомогою локального методу самоузгодженої функції Гріна N -го порядку в поєднанні з підходом суперкомірки та включенням до розрахунку електростатичної мультипольної корекції атомного сферичного наближення (LDA). У працях А.Е. Маттссон [8] і Р. Назарова [9] показано, що енергія формування вакансії безпосередньо залежить від її внутрішньої поверхні (геометрії вакансії). Тому авторами пропонується вводити до розрахунку поверхневу

¹ Теорія функціоналу щільності – метод розрахунку електронної структури систем багатьох частинок у квантовій фізиці та квантовій хімії.

енергію корегування, яка допоможе описати особливості електронної щільності в об'ємі матеріалу для кожного обмінно-кореляційного функціоналу.

А.Д. Хатт та інші [10] досліджували вплив параметра ґратки залежно від вибору обмінно-кореляційного функціоналу на коефіцієнт теплового розширення, модуль всебічного стиску, фононні моди, а також параметри Грюнаїзена для ОЦК Fe і ГЦК Ni. Автори показали, що вибір обмінно-кореляційного функціоналу сильно впливає на результати розрахунку коливальних властивостей і, відповідно, мають значний вплив на коефіцієнт теплового розширення і фононні моди.

М. Мантіна та інші [11] представили роботу, в якій обчислено коефіцієнт самодифузії для ГЦК Al за вакансійним механізмом із включенням до розрахунку енергетичних та ентропійних внесків у процесі утворення вакансій та під час міграції атомів. Крім того, використовуючи квазігармонічні наближення, автори оцінили роль теплового розширення, що відбувається в процесі дифузії. Показано, що включення до розрахунків теплового розширення, за допомогою квазігармонічних наближень призводить до виникнення температурної залежності ентальпій формування вакансій і міграції.

Останнім часом опубліковано низку теоретичних праць [12, 13], які показують сильну температурну залежність енергії формування вакансій. Ці результати ставлять під сумнів попередні експериментальні роботи, які демонструють слабку температурну залежність цих енергій, а також результати теоретичних робіт, у яких температурною залежністю енергії формування вакансій нехтували.

У [12] наведено розрахунки енергії формування вакансій і міграції атомів у Mo. Авторами використано підхід мікроскопічного моделювання, що ґрунтується на методі *ab initio* молекулярної динаміки із застосуванням ТФЩ, що описує ангармонічну поведінку Mo при вакансійному механізмі дифузії за високої температури і показує добре узгодження параметрів процесу самодифузії з експериментальними даними в широкому діапазоні температур. Показано, що внесок теплових ефектів в енергію формування вакансій може досягати 1,5 еВ.

Температурна залежність енергії формування вакансій в ГЦК Al досліджувалась також у роботі [13]. Процес дифузії описувався за ва-

кансійним механізмом. Показано, що збільшення параметра ґратки спричиняє збільшення енергії формування вакансії, однак у той же час спостерігається зменшення енергії міграції. Ці зміни багато в чому компенсують одна одну, тому автори дійшли висновку, що ефект теплового розширення не настільки сильно впливає на процес дифузії, як можна було б очікувати.

Таким чином, незважаючи на інтенсивні дослідження протягом останнього десятиліття, температурна залежність енергій формування вакансій у металах досі обговорюється і представлені результати є досить суперечливими. Тому задача з визначення впливу фактора теплового розширення на енергію формування вакансії є досить актуальною.

Постановка задачі

Мета роботи – дослідження температурної залежності енергії формування вакансії в чистих ГЦК 4d-перехідних металах Ag і Pd із використанням теорії функціоналу щільності, що відноситься до першопринципної групи методів. Особливість роботи полягає у застосуванні квазігармонійного наближення для розрахунку енергії формування вакансії через використання експериментальних значень параметрів ґратки для відповідних температур.

Вибір матеріалів обумовлений тим, що Ag і Pd широко застосовуються як омичні контакти, в яких один із шарів є дифузійним бар'єром, наприклад у мікроелектроніці та в сонячній енергетиці. Поглиблене розуміння процесів, що відбуваються в омичних контактах Ag–Pd, дасть можливість оптимізувати структуру контактних систем й істотно підвищити експлуатаційні характеристики приладів, у яких вони використовуються.

Метод і деталі моделювання

Рівноважні параметри ГЦК-решіток Ag і Pd та енергію формування вакансії розраховано з використанням методу ТФЩ [14, 15], реалізованого у програмному комплексі Quantum Espresso [16]. Моделювання виконувалося методами приєднаних плоских хвиль (PAW – Projector Augmented-Wave Method) [17] та узагальнюючого градієнтного наближення (GGA – Generalized Gradient Approximation), що реалізується через обмінно-кореляційний потенціал Perdew–Burke–Ernzerhof sol (PBEsol) [18]. Енер-

гія обрізання плоских хвиль для всіх розрахунків становила 324 еВ. Оптимізація геометрії структури відбувалася релаксацією позицій іонів при фіксованому об'ємі суперкомірки. Інтегрування по зоні Бріллюена виконувалося по сітці з $8 \times 8 \times 8$ k -точок, отриманих за допомогою схеми Монхорста–Пака [19] для 64-атомної суперкомірки. Температурна залежність енергії формування вакансій визначена в інтервалі температур 0–1226 К для Ag і 0–1700 К для Pd.

Існує декілька схем, що використовуються при моделюванні із перших принципів для опису процесів утворення дефектів, а саме: наближення, за якого відбувається оптимізація об'єму (або перерахунок об'єму); наближення, за якого тиск системи лишається сталим; наближення, за якого об'єм є незмінним [20–22]. У цій роботі використовувалося наближення з незмінним об'ємом, такий підхід попередньо застосовано для систем із вмістом заліза [23, 24].

Скорегована енергія формування вакансії $\Delta \tilde{F}_{\text{вак}}^{(\Phi)}(T)$ з урахуванням внесків може бути подана у формі

$$\Delta \tilde{F}_{\text{вак}}^{(\Phi)}(T) = \Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)}(T) + \Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}(T) + \Delta F_{\text{віб}}^{(\Phi)}(T), \quad (1)$$

де $\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)}(T)$ – енергія формування вакансії при фіксованому об'ємі, що залежить від температури T , $\Delta F_{\text{віб}}^{(\Phi)}(T)$ і $\Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}(T)$ – це внески вільної енергії вібрації та теплового розширення електронів (one electron excitations) за заданої температури та фіксованого об'єму. Такий підхід дає можливість врахувати різні ефекти, що пов'язані з фактором температури.

Для визначення енергії формування вакансії $\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)}$ використано вираз

$$\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)} = E_{\text{вак}} - \frac{N-1}{N} E_{\text{мас}}, \quad (2)$$

де $E_{\text{вак}}$ – повна енергія суперкомірки, що містить вакансію, N – кількість атомів у суперкомірці, $E_{\text{мас}}$ – повна енергія суперкомірки, що не містить вакансію. $\Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}$ і $\Delta F_{\text{віб}}^{(\Phi)}$ розраховані із використанням рівняння, подібного до рівняння (2).

Для визначення внеску енергії теплового розширення електронів до загального значення енергії формування вакансії використано вираз із праці [24]:

$$F_{\text{ел}}(T) = -\frac{\pi^2}{6} N(E_{\Phi}) k_{\text{В}}^2 T^2, \quad (3)$$

де $N(E_{\Phi})$ – щільність станів на рівні Фермі, що отримані для фіксованого значення параметра ґратки за відповідної температури T .

Розрахунки самоузгодженої електронної структури та силових констант виконувалися за допомогою методу малих зміщень [25, 26] у RAW-VASP. Розрахунок вібраційних властивостей було реалізовано у програмному комплексі PHONOPY [26, 27]. Фононна густина станів та вільна енергія вібрації розраховувалася по сітці з $8 \times 8 \times 8$ k -точок, отриманих за допомогою схеми Монхорста–Пака.

Результати моделювання

Результати моделювання наведено на рис. 1, 2 і в таблиці. Скорегована енергія формування вакансії $\Delta \tilde{F}_{\text{вак}}^{(\Phi)}$ розрахована як функція температури для різних параметрів ґратки та з урахуванням внесків $\Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}$ і $\Delta F_{\text{віб}}^{(\Phi)}$. Загальною рисою розрахованих металів є тенденція до збільшення енергій формування вакансій, $\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)}$, із підвищенням температури та розширенням ґратки, що відповідає уявленню, представленим у працях [12, 13]. У той же час, якщо взяти до уваги вібраційний внесок, $\Delta F_{\text{віб}}^{(\Phi)}$, і внесок енергії теплового розширення електронів, $\Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}$, ми можемо спостерігати зменшення енергії формування вакансій, що дає змогу зберегти її майже сталою у всьому діапазоні температур.

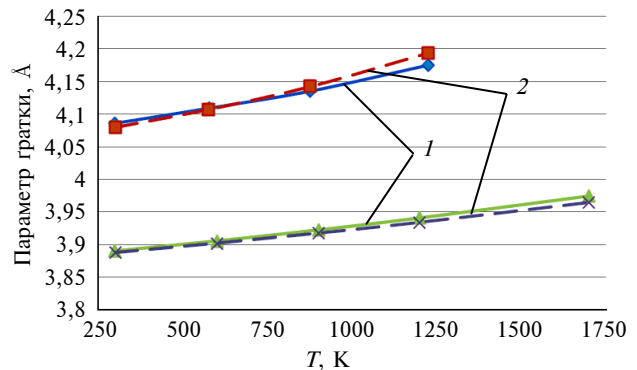


Рис. 1. Температурна залежність параметра ґратки для Ag і Pd: — $\text{Ag}_{\text{Д-Г}}$, — $\text{Pd}_{\text{Д-Г}}$, — $\text{Ag}_{\text{експ}}$, — $\text{Pd}_{\text{експ}}$; 1 – класична модель Дебая–Грюнаїзена; 2 – експериментальні значення

Таблиця. Результати моделювання для скорегованого значення енергії формування вакансії $\Delta\tilde{F}_{\text{вак}}^{(\Phi)}$

Метал	T, K	a, E	$a_{\text{д-Г}}, \text{E}$	$\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)}, \text{eV}$	$\Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}, \text{eV}$	$\Delta F_{\text{віб}}^{(\Phi)}, \text{eV}$	$\Delta\tilde{F}_{\text{вак}}^{(\Phi)}, \text{eV}$
Ag	0	4,0692 ^[33]	—	1,048	0	0	1,048
	298	4,0861 ^[34]	4,0802	1,089	-0,0003	-0,076	1,013
	576	4,1091 ^[34]	4,1073	1,140	-0,0011	-0,136	1,003
	875	4,1351 ^[34]	4,1420	1,191	-0,0025	-0,217	0,971
	1226	4,175 ^[34]	4,1932	1,250	-0,0046	-0,286	0,960
Pd	0	3,8812 ^[33]	—	1,443	0	0	1,443
	298	3,8902 ^[35]	3,8878	1,497	0,0037	-0,088	1,413
	600	3,9056 ^[35]	3,9022	1,572	0,0144	-0,171	1,415
	900	3,9226 ^[35]	3,9178	1,650	0,0307	-0,267	1,414
	1200	3,9411 ^[35]	3,9345	1,724	0,0535	-0,351	1,427
	1700	3,9748 ^[35]	3,9652	1,847	0,1003	-0,487	1,461

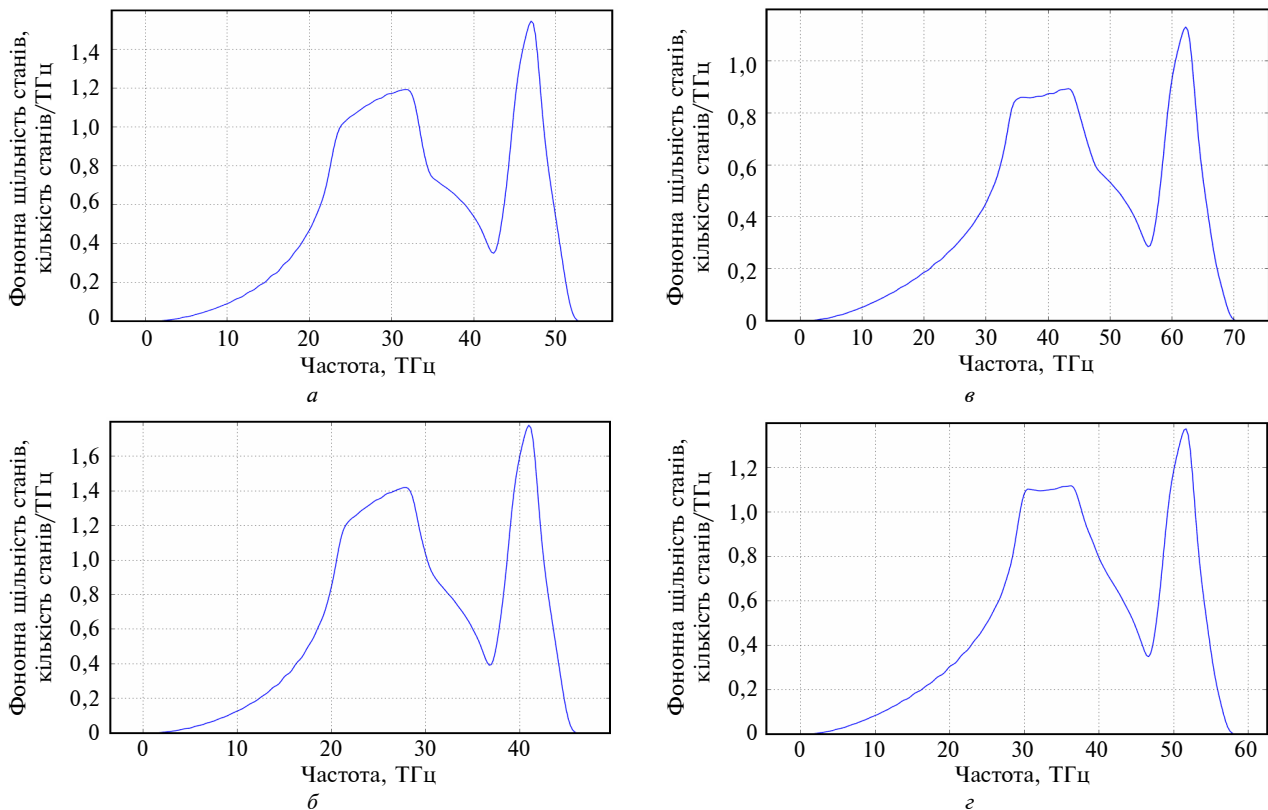


Рис. 2. Розраховані щільності фононних станів для срібла за температур 298 К (а) і 875 К (б) та для паладію за температур 298 К (в) і 1700 К (г)

Внесок від теплового розширення електронів, $\Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}$, дає незначне доповнення для Ag, у той же час для Pd, особливо за високих температур, цей внесок є вагомим. У металах значення $\Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}$ може бути дуже важливим параметром, особливо якщо щільність станів має пік, близький до рівня Фермі, як у Pd. З таблиці видно, що внески вільної енергії коли-

вань більші за внески від теплового розширення електронів за абсолютною величиною.

За результатами розрахунку встановлено, що хоча для Ag внесок від теплового розширення електронів $\Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}$ в енергію формування вакансії й зменшується за величиною зі збільшенням температури, однак залишається незначним. У той же час для Pd зі збільшенням температури цей внесок досягає 0,1 еВ при

1700 К і є досить вагомим. Позитивний чи негативний знак внеску від теплового розширення електронів $\Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}$ свідчить про зменшення чи зростання (відповідно) густини станів на рівні Фермі, $N(E_{\text{Ф}})$, у атомів, найближчих до вакансії.

Внески вільної енергії коливань як для Ag, так і для Pd збільшуються зі зростанням температури за абсолютною величиною. Таким чином, урахування всіх внесків показує, що скорегована енергія формування вакансії $\Delta \tilde{F}_{\text{вак}}^{(\Phi)}$ лишається незмінною зі збільшенням температури (див. таблицю) і дорівнює 1 еВ для Ag і 1,5 еВ для Pd. Такі результати добре узгоджуються з результатами експериментів та попередніми розрахунками із перших принципів, які лежать у діапазоні 0,93–1,24 еВ для Ag і 1,0–1,65 еВ для Pd [7, 28–32].

Розраховані щільності фононних станів для срібла та паладію наведені на рис. 2. Ми спостерігаємо спільну тенденцію щодо збільшення кількості атомів з більш високою частотою зі збільшенням температури. Така тенденція повністю узгоджується з результатами, наведеними в працях [36–38].

Зауважимо, що використання експериментального значення параметра ґратки, a , для відповідних температур дає змогу не тільки застосувати квазігармонічне наближення (QHA – *quasiharmonic approximation*), а й неявно включити до розрахунку ангармонічний ефект теплового розширення.

Як видно з рис. 1, температурна залежність параметра ґратки добре узгоджується з класичною моделлю Дебая–Грюнайзена, $a_{\text{Д-Г}}$ [39], що дає можливість використовувати експери-

ментальне значення параметра ґратки в розрахунках.

Висновки

Уперше показано можливість існування компенсаційного ефекту при розрахунках із перших принципів, тобто одночасної зміни внесків вільної енергії ($\Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}$ і $\Delta F_{\text{віб}}^{(\Phi)}$) в енергію формування вакансії в ГЦК 4d-перехідних металах Ag і Pd. Врахування внесків вільної енергії коливань і теплового розширення електронів залежно від температури дає змогу отримати більш точну картину ефекту теплового розширення.

Розраховані енергії формування вакансій добре узгоджуються з попередніми теоретичними й експериментальними дослідженнями. Ефект взаємної компенсації різних внесків у енергію формування вакансії пояснює, чому спостерігається стаке значення енергії формування вакансії за будь-якої температури, та виправдовує нехтування температурною залежністю при моделюванні властивостей матеріалів.

Як було зазначено в роботі, розраховані значення енергії формування вакансії не мають чіткої залежності від температури, що вказує на існування ефекту компенсації в металах. Питання, чи реалізується ефект компенсації для інших металів, потребує подальшого дослідження.

* * *

Автор висловлює вдячність проф. А. Рубану (Департамент матеріалознавства та інженерії, Королівський технологічний інститут КТН, (м. Стокгольм, Швеція)) за корисні поради при обговоренні результатів моделювання.

Список літератури

1. *K.N. Grew and W.K.S. Chiu*, “Review of Modeling and Simulation Techniques Across the Length Scales for the Solid Oxide Fuel Cell,” *J. Power Sources*, vol. 199, pp. 1–13, 2012.
2. *T.R. Mattsson and A.E. Mattsson*, “Calculating the vacancy formation energy in metals: Pt, Pd, and Mo”, *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 214110, 2002.
3. *K.F. McCarty et al.*, “Vacancies in Solids and the Stability of Surface Morphology”, *Nature (London)*, vol. 412, p. 622, 2001.
4. *Gh.A. Nematollahi et al.*, “Thermodynamics of carbon solubility in ferrite and vacancy formation in cementite in strained pearlite”, *Acta Materialia*, vol. 61, p. 1773, 2013.
5. *L. Ventelon et al.*, “*Ab initio* investigation of radiation defects in tungsten: Structure of self-interstitials and specificity of di-vacancies compared to other bcc transition metals”, *J. Nuclear Mater.*, vol. 425, p. 16, 2012.
6. *B. Grabowski et al.*, “Formation energies of point defects at finite temperatures”, *Phys. Status Solidi B*, vol. 248, p. 1295, 2011.
7. *P.A. Korzhavyi et al.*, “First-principles calculations of the vacancy formation energy in transition and noble metals”, *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 11693, 1999.
8. *A.E. Mattsson et al.*, “Electronic surface error in the Si interstitial formation energy”, *Ibid.*, vol. 77, p. 155211, 2008.

9. *R. Nazarov et al.*, "Vacancy formation energies in fcc metals: influence of exchange-correlation functionals and correction schemes", *Ibid.*, vol. 85, p. 144118, 2012.
10. *A.J. Hatt et al.*, "Harmonic and anharmonic properties of Fe and Ni: Thermal expansion, exchange-correlation errors, and magnetism", *Ibid.*, vol. 82, p. 134418, 2010.
11. *M. Mantina et al.*, "First-principles calculation of self-diffusion coefficients", *PRL*, vol. 100, p. 215901, 2008.
12. *T.R. Mattsson et al.*, "Quantifying the anomalous self-diffusion in molybdenum with first-principles simulations", *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 224104, 2009.
13. *D. Simonovic and M.H.F. Sluiter*, "Impurity diffusion activation energies in Al from first principles", *Ibid.*, vol. 79, p. 054304, 2009.
14. *P. Hohenberg and W. Kohn*, "Inhomogeneous Electron Gas", *Ibid.*, vol. 136, p. B864, 1964.
15. *W. Kohn and L.J. Sham*, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, vol. 140, p. A1133, 1965.
16. *P. Giannozzi et al.*, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, p. 395502, 2009.
17. *P.E. Blochl*, "Projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 17953, 1994.
18. *J. Perdew et al.*, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, 2008.
19. *H.J. Monkhorst and J.D. Pack*, "On Special Points for Brillouin Zone Integrations", *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
20. *M.J. Gillan*, "Calculation of the vacancy formation energy in aluminium", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 1, p. 689, 1989.
21. *B. Grabowski et al.*, "Formation energies of point defects at finite temperatures", *Phys. Status Solidi B*, vol. 248, p. 1295, 2011.
22. *D.E. Turner et al.*, "Energetics of vacancy and substitutional impurities in aluminum bulk and clusters", *Phys. Rev. B*, vol. 55, p. 13842, 1997.
23. *A.V. Ruban, V.I. Razumovskiy*, "First-principles based thermodynamic model of phase equilibria in bcc Fe-Cr alloys", *Ibid.*, vol. 86, p. 174111, 2012.
24. *O.I. Gorbatov et al.*, "The role of magnetism in Cu precipitation in α -Fe", *Ibid.*, vol. 88, p. 174113, 2013.
25. *G. Kresse et al.*, "Ab initio Force Constant Approach to Phonon Dispersion Relations of Diamond and Graphite", *Europhys. Lett.*, vol. 32, p. 729, 1995.
26. *A. Togo et al.*, "First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl_2 -type SiO_2 at high pressures", *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 134106, 2008.
27. *A. Togo*. (2009). Phonopy v.1.8.5 [Online]. Available: <http://phonopy.sourceforge.net>
28. *Y. Kraftmakher*, "Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals", *Phys. Rep.*, vol. 299, p. 79, 1998.
29. *H.M. Polatoglou et al.*, "Vacancy-formation energies at the (111) surface and in bulk Al, Cu, Ag, and Rh", *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 1877, 1993.
30. *T. Korhonen et al.*, "Vacancy-formation energies for fcc and bcc transition metals", *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 9526, 1995.
31. *M.J. Mehl and D.A. Papaconstantopoulos*, "Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals: Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals", *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 4519, 1996.
32. *J.L. Campbell et al.*, "Temperature dependence of positron trapping in silver and nickel", *J. Phys. F: Met. Phys.*, vol. 7, p. 1985, 1977.
33. *A.E. Mattsson et al.*, "The AM05 density functional applied to solids", *J. Chem. Phys.*, vol. 128, p. 084714, 2008.
34. *I-K Suh et al.*, "High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction Mo, Ag", *J. Mater. Sci.*, vol. 23, p. 757, 1988.
35. *J.W. Arblaster*, "Crystallographic Properties of Palladium", *Platinum Metals Rev.*, vol. 56, p. 181, 2012.
36. *X. Tang and B. Fultz*, "First-principles study of phonon linewidths in noble metals", *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 054303, 2011.
37. *C.V. Pandya et al.*, "Lattice Mechanical Properties of Pd, Pt and Ni – A Model Potential Approach", *J. Korean Physical Soc.*, vol. 38, p. 377, 2001.
38. *V.A. Korshunov*, "Determination of the phonon density of states from the thermodynamic functions of a crystal: Nickel, palladium, and platinum", *Soviet Physics J.*, vol. 22, is. 8, pp. 903–905, 1979.
39. *V.L. Moruzzi et al.*, "Calculated thermal properties of metals", *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 790, 1988.