

УДК 538.9:539.1

М.М. Федоров, Г.Д. Холмська, С.І. Сидоренко, С.О. Замулко

**ОСОБЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ ФОРМУВАННЯ ВАКАНСІЇ У 5D-ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛАХ ІЗ ПЕРШИХ ПРИНЦИПІВ ІЗ ВРАХУВАННЯМ ФАКТОРУ ТЕМПЕРАТУРИ**

This work is devoted to investigation of the behavior of the most common structural defect that determines the properties of the material – vacancies – at high temperatures. Theoretical study of the temperature dependence of the vacancy formation energy in pure 5-d fcc and bcc transition metals Au, Pt and W by means of density functional theory (DFT). The feature of this work is usage of experimental values of lattice parameters for the respective temperatures. The article discusses contributions to the vacancy formation energy, the results of computer simulation show that all of them can play an important role. It is shown, that thermal excitation has a significant impact on the vacancy formation energy at high temperatures. Also the possibility of compensation effect, i.e. the simultaneous change of free energy contributions to the vacancy formation energy in the 5-d fcc and bcc transition metals Au, Pt and W was confirmed. Contribution of the free energy vibrations and thermal electronic excitation depending on the temperature gives a good picture of the effect thermal expansion. Calculated vacancy formation energies are in good agreement with previous theoretical and experimental research. The effect of the compensation of different contributions to the vacancy formation energy can explain equality of vacancy formation energy values at different temperatures, observed in experimental studies, and justifies temperature dependence neglecting when modeling the properties of pure 5-d fcc and bcc transition metals.

**Keywords:** density functional theory; vacancy formation energy; ab initio; free electronic energy of thermal expansion; free vibration energy; 5-d transition metals.

**Вступ**

Неідеальність кристалів є одним з основних факторів, який визначає властивості твердих тіл. Від кількості та характеру дефектів у кристалі залежать такі його властивості, як твердість, міцність, тепло- та електропровідність тощо. До найбільш розповсюджених структурних недосконалостей кристалів належать точкові дефекти, завдяки яким реалізується один з основних механізмів дифузії – вакансійний. Вакансійний механізм здійснюється завдяки виникненню певного надлишку енергії, необхідного для зародження точкового дефекту й обміну місцями вакансії та сусіднього атома. Знання кількості енергії, яка необхідна для утворення вакансії, є необхідним для керування дифузійними процесами, що значною мірою визначають структуру та властивості твердого тіла.

Найбільш точними й інформативними методами моделювання процесів на атомному та субатомному рівнях на сьогодні є група методів *ab initio* (інша назва – моделювання з перших принципів). Проте, оскільки розрахунки за цими методами проводяться при температурі 0 К, безпосередня екстраполяція даних в область інших температур зазвичай є неможливою, тому що не існує залежностей для достовірного перерахунку.

Розрахунок енергії формування вакансії (ЕФВ) для алюмінію проведено авторами [1] за методом псевдопотенціалу із врахуванням температурного чинника через використання добутку параметра ґратки та коефіцієнта лінійного розширення. Одержані в [1] результати свідчать про існування значної температурної залежності енергії формування вакансії.

Практично у той самий час опубліковано працю [2], в якій наведено експериментальні дані з визначення енергії формування вакансії для алюмінію та зроблено спробу аналітично підтвердити результати експерименту. Також показано існування певної температурної залежності енергії формування вакансії в алюмінії, але зауважується, що ця залежність не є визначальною. Таким чином, спостерігається протиріччя між працями [1] і [2], що свідчить про необхідність більш детальних досліджень.

Перші переконливі результати моделювання та розрахунку енергії формування вакансії з'являються у 2002 р. Вони отримані за допомогою теорії функціоналу щільності. Точність розрахунків при цьому стає цілком зівставною з експериментом. Зокрема, Р. Маттсон та Е. Маттсон публікують статтю [3], яка присвячена першопринципним розрахункам за допомогою теорії функціоналу щільності енергії формування вакансії для ряду металів – Pt, Pd та Mo. Розрахунки проведено для 0 К і, на думку авторів, результати мають збігатися з експе-

риментальними даними, отриманими за низьких температур. Температурний фактор не враховувався.

Надалі пропонуються різноманітні підходи до розрахунку ЕФВ [4–7], які дають можливість враховувати чинник температури при моделюванні з перших принципів за теорією функціоналу щільності (ТФЩ). Ці підходи передбачають врахування:

- ефектів другого порядку, таких як гармонійні й ангармонійні коливання ґратки [4];
- електростатичних мультипольних корекцій до наближення локальної щільності (LDA) [5];
- коригувальної поверхневої енергії до об'ємної електронної щільності для кожного обмінно-кореляційного функціонала [3, 6];
- повної енергії атомарної релаксації та силових констант фононних частот з вільною енергією коливань [7].

Загальною рисою наведених вище праць є розрахунок значень ЕФВ з високою точністю та задовільне узгодження з експериментом. Проте й досі нема усталеного погляду до існування температурної залежності ЕФВ.

Велика кількість накопичених експериментальних і теоретичних результатів є доволі суперечливою і не дає змоги зробити остаточних висновків.

У зв'язку з цим метою роботи є дослідження температурної залежності енергії формування вакансії у 5d-металах із врахуванням ефекту теплового розширення за ТФЩ.

Ця робота є продовженням праці [8], в якій наведено дослідження температурної залежності енергії формування вакансії в чистих ГЦК 4d-перехідних металів Ag та Pd із використанням ТФЩ. Особливістю нашого підходу є використання експериментальних значень параметрів ґратки для відповідних температур. У роботі обговорюються різні внески в енергію формування вакансій і доведено, що всі вони можуть відігравати важливу роль. Показано, що теплове збудження має істотний вплив на енергію формування вакансій за високих температур. Підхід, використаний для розрахунку ЕФВ, було використано вперше.

### Постановка задачі

Температурна залежність енергії формування вакансії визначається для 5d-перехідних металів Au, Pt і W із ГЦК- та ОЦК-ґраткою, з огляду на перші принципи, а саме із застосу-

ванням ТФЩ. Особливість застосованого нами підходу полягає у використанні квазігармонійного наближення для розрахунку енергії формування вакансії використанням експериментальних значень параметрів ґратки відповідних металів для певних температур. Аналізується роль різних внесків – вільної енергії фононів та енергії теплового збудження електронів – до енергії формування вакансії та необхідність їх врахування для одержання достовірних результатів.

### Метод і деталі моделювання

Енергію формування вакансії розраховано з використанням методу ТФЩ [9], реалізованого у програмному комплексі *Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)* [10]. Моделювання виконувалось за методами приєднаних плоских хвиль (PAW – Projector Augmented-Wave Method) та узагальнювального градієнтного наближення (GGA), що реалізується через обмінно-кореляційний потенціал Local-Density Approximation (LDA). Енергія обрізання плоских хвиль для всіх розрахунків становила 300 еВ. Оптимізація геометрії структури здійснювалась через релаксацію позицій іонів при фіксованому об'ємі суперкомірки. Інтегрування за зоною Бріллюєна виконували за допомогою сітки  $8 \times 8 \times 8$  з  $k$ -точок, отриманої за допомогою схеми Монхорста–Пака (Monkhorst–Pack) [11] для 64-атомної суперкомірки для випадку ГЦК-металів, і 54-атомної – для випадку ОЦК-металів. Енергію формування вакансій визначено в інтервалі температур 0 К–0,8  $T_{пл}$  ( $T_{пл}$  – температура плавлення).

Існує кілька схем, які використовуються при моделюванні із перших принципів для опису процесів утворення дефектів, а саме: наближення, за яким відбувається оптимізація об'єму суперкомірки (або перерахунок об'єму); наближення, за яким тиск системи залишається сталим; наближення, за яким об'єм не змінюється [11–13]. Нами використано останнє наближення, такий підхід було також раніше застосовано в працях [8, 14, 15].

Скорогована енергія формування вакансії

$\Delta \tilde{F}_{\text{вак.}}^{(\phi)}(T)$  може бути подана у такій 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 для випадку фіксованого об'єму, яка залежить

від температури  $T$ ,  $\Delta F_{\text{віб.}}^{(\phi)}(T)$  та  $\Delta F_{\text{ел.}}^{(\phi)}(T)$  – це, відповідно, внесок вільної енергії теплового збудження електронів для заданої температури та фіксованого об'єму. Такий підхід дає можливість врахувати різні ефекти, що пов'язані з чинником температури.

Енергія формування вакансії  $\Delta E_{\text{вак.}}^{(\phi)}$  без зазначених вище внесків визначається за формулою

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

де  $E_{\text{вак.}}$  – повна енергія суперкомірці, що містить вакансію;  $N$  – кількість атомів у суперкомірці;  $E_{\text{мас.}}$  – повна енергія суперкомірці, що не містить вакансію.

Внески  $\Delta F_{\text{ел.}}^{(\phi)}$  і  $\Delta F_{\text{віб.}}^{(\phi)}$  розраховані із використанням рівняння, подібного до рівняння (2).

Внесок енергії теплового збудження електронів до загального значення енергії формування вакансії розраховано за формулою, наведеною в [15]:

$$F_{\text{ел.}}(T) = -\frac{\pi^2}{6} N(E_{\text{Ф}}) k_B^2 T^2, \quad (3)$$

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

Розрахунки самоузгодженої електронної структури та силових констант виконували за допомогою методу малих зміщень [16, 18], реалізованого у програмному комплексі PHONOBY [17, 18].

Фононну густину станів та вільну енергію вібрацій розраховували за допомогою сітки  $8 \times 8 \times 8$  з  $k$ -точок, отриманої за допомогою схеми Монкхорста–Пака [10].

### Результати моделювання

Результати моделювання наведено в таблиці та на рис. 1 і 2. Розраховано енергію формування вакансії та її скоригованих значень  $\Delta \tilde{F}_{\text{вак.}}^{(\phi)}$  для різних параметрів ґратки із врахуванням внесків від вільної енергії теплового збудження електронів  $\Delta F_{\text{ел.}}^{(\phi)}$  та вільної енергії фононів  $\Delta F_{\text{віб.}}^{(\phi)}$  залежно від температури. Загальною рисою одержаних для різних металів за-

лежностей є тенденція до збільшення енергії формування вакансії  $\Delta \tilde{F}_{\text{вак.}}^{(\phi)}$ , з температурою, що відповідає уявленням, розвинутих у попередніх працях [4–8]. Але при врахуванні внесків  $\Delta F_{\text{ел.}}^{(\phi)}$  та  $\Delta F_{\text{віб.}}^{(\phi)}$  температурна залежність не спостерігається.

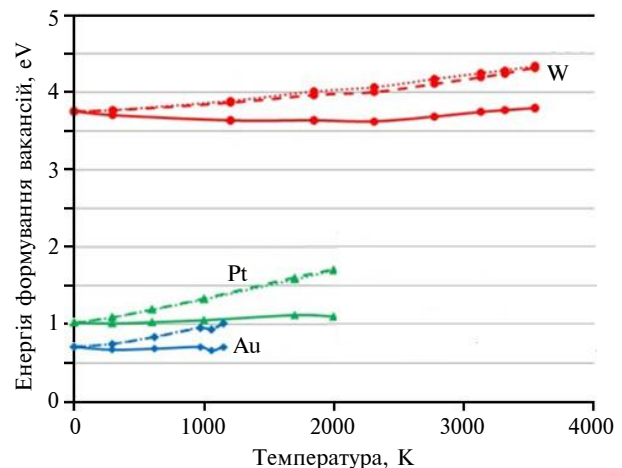


Рис. 1. Температурна залежність ЕФВ для Au, Pt і W; ..... –  $\Delta E_{\text{вак.}}^{(\phi)}$ ; ---- –  $\Delta F_{\text{вак.}}^{(\phi)} + \Delta F_{\text{ел.}}^{(\phi)}$ ; ——— –  $\Delta F_{\text{вак.}}^{(\phi)} + \Delta F_{\text{ел.}}^{(\phi)} + \Delta F_{\text{віб.}}^{(\phi)}$ .

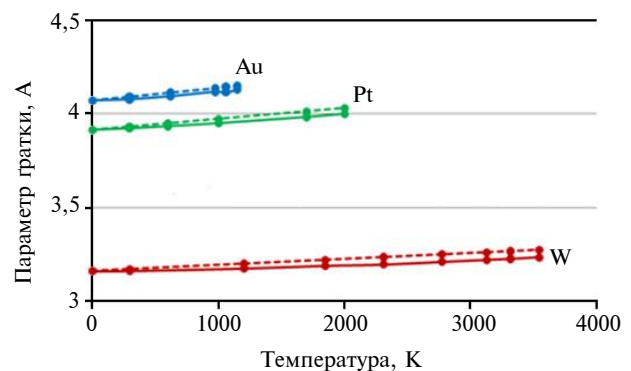


Рис. 2. Порівняльний аналіз експериментальних і розрахункових значень параметрів ґратки Au, Pt, W за моделлю Дебая–Грюнаїзена; ---- – модель Дебая–Грюнаїзена; ——— – експериментальні значення

Внесок енергії теплового збудження електронів у стабілізацію енергії формування вакансії є менш значимим порівняно з внеском вільної енергії фононів.

За результатами розрахунку можна зауважити, що зі зростанням температури вільна енергія теплового збудження електронів зростає за абсолютним значенням, проте, залишається незначною – порядку  $10^{-3}$  еВ, і досягає свого

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

| Елемент | $T, \text{ K}$ | $a_0, \text{ E}$ | $\Delta E_{\text{вак.}}^{(\phi)}, \text{ eV}$ | $\Delta F_{\text{ел.}}^{(\phi)}, \text{ eV}$ | $\Delta F_{\text{віб.}}^{(\phi)}, \text{ eV}$ | $\Delta\tilde{F}_{\text{вак.}}^{(\phi)}, \text{ eV}$ |
|---------|----------------|------------------|---|--|---|--|
| Au, ГЦК | 0              | 4,072            | 0,711   | 0  | 0   | 0,71133  |
|         | 293            | 4,078            | 0,756   | -0,00016                                     | -0,06976                                      | 0,67564  |
|         | 619            | 4,095            | 0,838   | -0,00118                                     | -0,14860                                      | 0,68853  |
|         | 973            | 4,1189           | 0,957   | -0,00398                                     | -0,24337                                      | 0,70999  |
|         | 1058           | 4,1148           | 0,938   | -0,00456                                     | -0,27017                                      | 0,66305  |
|         | 1151           | 4,1319           | 1,017   | -0,00593                                     | -0,30174                                      | 0,70904  |
| Pt, ГЦК | 0              | 3,916            | 1,027   | 0  | 0   | 1,02659  |
|         | 293            | 3,9236           | 1,095   | 0,00067                                      | -0,07985                                      | 1,01623  |
|         | 600            | 3,9349           | 1,195   | 0,00277                                      | -0,16559                                      | 1,03230  |
|         | 1000           | 3,951            | 1,329   | 0,00763                                      | -0,27998                                      | 1,05715  |
|         | 1700           | 3,9842           | 1,587   | 0,02176                                      | -0,48809                                      | 1,12085  |
|         | 2000           | 4,0013           | 1,707   | 0,00344                                      | -0,60601                                      | 1,10416  |
| W, ОЦК  | 0              | 3,164            | 3,756   | 0  | 0   | 3,75598  |
|         | 298            | 3,16524          | 3,768   | -0,00154                                     | -0,06015                                      | 3,70643  |
|         | 1205           | 3,17797          | 3,888   | -0,02294                                     | -0,22660                                      | 3,63889  |
|         | 1846           | 3,19176          | 4,010   | -0,04491                                     | -0,32580                                      | 3,63911  |
|         | 2310           | 3,19835          | 4,064   | -0,06140                                     | -0,37736                                      | 3,62529  |
|         | 2774           | 3,21198          | 4,170   | -0,06189                                     | -0,42018                                      | 3,68822  |
|         | 3130           | 3,22233          | 4,246   | -0,05069                                     | -0,44785                                      | 3,74737  |
|         | 3316           | 3,22794          | 4,285   | -0,03981                                     | -0,47384                                      | 3,77087  |
|         | 3548           | 3,23624          | 4,389   | -0,01855                                     | -0,52208                                      | 3,798355   |

найбільшого значення ( $\sim 2 \cdot 10^{-2}$  eV) для W при температурі 3548 K. Позитивний чи негативний знак внеску теплового збудження електронів свідчить про зменшення чи зростання, відповідно, густини станів на рівні Фермі,  $N(E_F)$  для атомів, найближчих до вакансії.

Внески вільної енергії фононів  $\Delta F_{\text{віб.}}^{(\phi)}(T)$  до енергії формування вакансії також зростають за абсолютною величиною і мають порядок  $10^{-2}$  eV для температури 293 K, і  $10^{-1}$  eV для високих температур, що є доволі вагомим фактором.

Додатково було проведено розрахунки температурної залежності параметра ґратки за класичною моделлю Дебая–Грюнайзена [19] (див. рис. 2). Результати добре узгоджуються між собою, що підтверджує можливість використання експериментальних значень параметра ґратки для проведення розрахунків. Треба зауважити, що застосування експериментальних значень параметра ґратки для відповідних температур дає змогу застосовувати квазігармонічне наближення і, таким чином, врахувати ангармонічний ефект теплового розширення у неявному вигляді.

## Висновки

Доведено існування компенсаційного ефекту, тобто корельованої зміни внесків вільної енергії коливань та теплового збудження електронів ( $\Delta F_{\text{ел.}}^{(\phi)}$  та  $\Delta F_{\text{віб.}}^{(\phi)}$ ) до енергії формування вакансії у 5d ГЦК та ОЦК перехідних металах Au, Pt та W при розрахунках із перших принципів.

Врахування цих внесків дає можливість отримати більш точну картину ефекту теплового розширення у 5d ГЦК та ОЦК перехідних металів.

Розраховані значення скоригованої енергії формування вакансій добре узгоджуються з попередніми теоретичними й експериментальними дослідженнями. Ефект взаємної компенсації різних внесків у енергію формування вакансії пояснює постійне значення енергії формування вакансії для різних температур та обґрунтовує нехтування температурною залежністю при моделюванні із перших принципів властивостей 5d ГЦК та ОЦК перехідних металів.

Питання, чи реалізується ефект компенсації для інших металів, потребує додаткових досліджень.

\*\*\*

Автори висловлюють вдячність проф. С.М. Волошко (кафедра фізики металів НТУУ "КПІ") та проф. А. Рубану (Департамент матеріалознавства та інженерії, Королівський тех-

нологічний інститут КТН (м. Стокгольм, Швеція)) за корисні поради при обговоренні результатів моделювання.

### Список літератури

1. *Z.D. Popovic et al.*, "On the vacancy formation energy and volume of simple cubic metals," *J. Phys. F: Met. Phys.*, vol. 4, no. 3, 1974. – doi: 10.1088/0305-4608/4/3/008.
2. *S.M. Kim and W.J.L. Buyers*, Temperature dependence of the vacancy formation energy in aluminum and positron annihilation, *Phys. Lett. A*, vol. 49, pp. 181–182, 1974.
3. *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. – doi: 10.1103/PhysRevB.66.214110.
4. *B. Grabowski et al.*, "Formation energies of point defects at finite temperatures," *Phys. Status Solidi*, vol. 248, pp. 1295–1308, 2011.
5. *P.A. Korzhavyi et al.*, "Constitutional and thermal point defects in B2 NiAl," *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 6003, 2000.
6. *V.U. Nazarov et al.*, "On the relation between the scalar and tensor exchange-correlation kernels of the time-dependent density functional theory," *J. of Chem. Phys.*, vol. 133, p. 021101, 2010.
7. *M. Mantina et al.*, "First-principles calculation of self-diffusion coefficients," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 215901, 2008.
8. *Замулко С.О.* Особливості визначення енергії формування вакансії у 4d перехідних металах із перших принципів. – *Наук. вісті НТУУ "КПІ"*. – 2014. – № 4. – С. 127–132.
9. *W. Kohn and L.J. Sham*, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, p. A1133, 1965.
10. *H.J. Monkhorst and J.D. Pack*, "On Special Points for Brillouin Zone Integrations," *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
11. *M.J. Gillan*, "Calculation of the vacancy formation energy in aluminium," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 1, no. 4, p. 689, 1989. – doi:10.1088/0953-8984/1/4/005.
12. *B. Grabowski et al.*, "Formation energies of point defects at finite temperatures," *Phys. Status Solidi B*, vol. 248, p. 1295, 2011.
13. *D.E. Turner et al.*, "Energetics of vacancy and substitutional impurities in aluminum bulk and clusters," *Phys. Rev. B*, vol. 55, p. 13842, 1997.
14. *A.V. Ruban and V.I. Razumovskiy*, "First-principles based thermodynamic model of phase equilibria in bcc Fe–Cr alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 174111, 2012.
15. *O.I. Gorbatov et al.*, "The role of magnetism in cuprecipitation in  $\alpha$ -Fe," *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 174113, 2013.
16. *G. Kresse et al.*, "Ab initio Force Constant Approach to Phonon Dispersion Relations of Diamond and Graphite," *Europhys. Lett.*, vol. 32, p. 729, 1995.
17. *A. Togo et al.*, "First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub> at high pressures," *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 134106, 2008.
18. *A. Togo*. (2009). *Phonopy v.1.8.5* [Online]. Available: <http://phonopy.sourceforge.net>.
19. *V.L. Moruzzi et al.*, "Calculated thermal properties of metals," *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 790, 1988.

Рекомендована Радою  
інженерно-фізичного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
30 грудня 2014 року