

УДК 538.9:539.1

М.О. Пашкевич, Г.Д. Холмська, С.І. Сидоренко, С.О. Замулко
Національний технічний університет України “КПІ”, Київ, Україна

ОСОБЛИВОСТІ РОЗРАХУНКУ З ПЕРШИХ ПРИНЦИПІВ ЕНЕРГІЇ АКТИВАЦІЇ ДИФУЗІЇ ДЛЯ СИСТЕМ Ag–Mo І Mo–Ag

Background. We investigated diffusion coefficient parameters for a vacancy diffusion mechanism in the presence of two point defects (vacancies and impurity atoms), taking into account the temperature factor, and conducted by means of computer simulations based on density functional theory (DFT).

Objective. Development of theoretical concepts of the mechanisms of diffusion at the atomic and subatomic levels, including the temperature dependence of the vacancy formation energy, the migration energy, and the diffusion activation energy in the metallic systems Ag–Mo and Mo–Ag.

Methods. The calculations were performed in VASP, using the full-potential projector augmented wave (PAW) method, and a PBE-sol generalized gradient approximation. Optimization of the structure geometry was carried out by relaxation of the ions' positions in a super cell made by 64 atoms. A specific feature of the calculations was the application of experimental values for the lattice parameters of the core element matrix at relevant temperatures.

Results. The peculiarities of calculating the vacancy formation energy, the migration energy, and the diffusion activation energy from first principles are presented. It is shown that thermal excitation has a significant impact on the vacancy formation energy, the migration energy, and the diffusion activation energy at high temperatures. Also, the possibility of a compensation effect has been found, namely, the simultaneous changing of the various free energy contributions to the energy of vacancy formation in metallic systems Ag–Mo and Mo–Ag. Evaluation of the contributions of free vibration energy, electronic thermal excitation energy, and energy of pair interactions depending on temperature helps to clarify the picture of the effect of material's thermal expansion.

Conclusions. The estimated vacancy formation energy, the migration energy, and the diffusion activation energy are in good agreement with previously reported theoretical and experimental data. The presence of the mutual compensation of different contributions to the vacancy formation energy in the metallic complex systems has been confirmed. Confirming the existence and the characteristics of a compensation effect for the system Mo–Ag requires more research.

Keywords: density functional theory; vacancy formation energy; migration energy; diffusion activation energy; first principles calculations; silver–molybdenum.

Вступ

Коефіцієнт дифузії є одним із ключових параметрів, який визначає фазові перетворення, що спричинені процесами масопереносу. Тому кількість робіт, присвячених визначенню коефіцієнта дифузії та його складових, збільшується експоненційно [1]. Значний прогрес на сьогодні досягнуто у вдосконаленні теоретичних методів, які дають можливість досить точно описати процес дифузії та оцінити значення складових, що входять до коефіцієнта дифузії. Це, зокрема, дає змогу значно зекономити на проведенні трудомістких експериментів.

Серед таких теоретичних підходів можна виділити першопринципну групу методів, які, як виявилось, є потужним засобом, що доповнює експеримент і може слугувати для прогнозування та характеристики дифузійних процесів. Так, у працях [2–4] наведено розрахунок коефіцієнтів самодифузії та взаємодифузії для гранецентрованої кубічної ґратки (ГЦК) Al за

допомогою теорії функціоналу щільності в рамках теорії перехідного стану. Згодом цей підхід було застосовано для прогнозування коефіцієнтів самодифузії та взаємодифузії для об'ємно-центрованої кубічної та гексогональної щільно упакованої систем [5–8]. Спільною рисою всіх цих робіт є визначення складових коефіцієнта дифузії (енергії формування вакансій та міграції атомів для само- і взаємодифузії) без урахування точних значень ентропійних внесків, а також проведення розрахунків за температури 0 К.

У той же час опубліковано низку праць, у яких при розрахунку складових коефіцієнта дифузії (енергії формування вакансії та енергії міграції) здійснено спробу врахувати фактор температури.

У статті [9] авторами показано необхідність включення ефектів другого порядку, тобто гармонійних і ангармонійних коливань решітки, до методики моделювання точкових дефектів. П.А. Коржавий та ін. [10, 11] отримали досить точний збіг даних моделювання з експериментальними при дослідженні енергії фор-

мування 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 роботах А.Е. Маттссон [12] і Р. Назарова [13] показано, що енергія формування вакансії безпосередньо залежить від її внутрішньої поверхні (геометрії вакансії). Тому авторами пропонується вводити до розрахунку поверхневу енергію корегування, яка дає змогу описати особливості електронної щільності в об'ємі матеріалу для кожного обмінно-кореляційного функціоналу.

Отже, для переважної більшості робіт за цим напрямом є необхідним виконання додаткових складних розрахунків, що значно збільшує час обчислень на суперкомп'ютері.

Таким чином, точний розрахунок коефіцієнта дифузії та його складових для різних впорядкованих структур є актуальною проблемою та потребує подальшого розвитку теоретичних підходів, математичних і комп'ютерних моделей дифузійних процесів.

Постановка задачі

Мета роботи – встановлення особливостей визначення енергії формування вакансії, енергії міграції та енергії активації дифузії у металевих системах Ag–Mo та Mo–Ag залежно від температури методами комп'ютерного моделювання з перших принципів.

Моделі, методи і деталі моделювання

Рівноважні параметри ГЦК-граток Ag та Mo і енергії формування вакансії, міграції та активації дифузії було розраховано на основі теорії функціоналу щільності (ТФЩ) [14, 15] у програмному комплексі VASP [16]. Моделювання виконувалося методами приєднаних плоских хвиль [17] та узагальнювального градієнтного наближення, що реалізується через обмінно-кореляційний потенціал PBEsol [18]. Енергія обрізання плоских хвиль для всіх розрахунків становила 324 еВ. Оптимізація геометрії структури відбувалась завдяки релаксації позицій іонів за фіксованого об'єму 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.

Вибір матеріалів обумовлений тим, що Mo є одним із перспективних матеріалів, який може замінити Pd як дифузійний бар'єр, а Ag вже широко застосовується як омичний контакт, наприклад, у мікроелектроніці та у сонячній енергетиці. Поглиблене розуміння процесів, що відбуваються в омичних контактах Ag–Mo, дасть змогу оптимізувати структуру контактних систем та істотно підвищити експлуатаційні характеристики приладів, у яких вони використовуються.

Існує декілька схем, які використовуються при моделюванні із перших принципів для опису процесів утворення дефектів, а саме: наближення, при якому відбувається оптимізація об'єму, наближення, при якому тиск системи лишається постійним, та наближення, при якому об'єм є незмінним [20–22]. У нашій роботі використовувалось наближення з незмінним об'ємом, цей 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 представлена у формі

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

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 вільна енергія теплового збудження електронів за заданої температури та фіксованого об'єму, $\Delta F_{\text{Д-В}}(T)$ – енергія парної взаємодії “домішка–вакансія”. Такий підхід дає можливість врахувати 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, $\Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}$, $\Delta F_{\text{віб}}^{(\Phi)}$ розраховані із використанням рівняння, подібного до рівняння (2).

Для визначення внеску вільної енергії теплового збудження електронів до загального

значення енергії формування вакансії використано вираз з [24]:

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

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

Розрахунок енергії активації дифузії (ЕАД) відбувався за формулою

$$Q = \Delta \tilde{F}_{\text{вак}}^{(\Phi)} + E_b, \quad (4)$$

де $\Delta \tilde{F}_{\text{вак}}^{(\Phi)}(T)$ – скорегована енергія формування вакансії, E_b – енергія міграції атома.

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

Результати дослідження

Енергія формування вакансії. За проведеними розрахунками залежності енергії формування вакансії від температури в процесі взаємодифузії за вакансійним механізмом для систем “матриця Ag–атом дифузанту Мо” (Ag–Мо) та

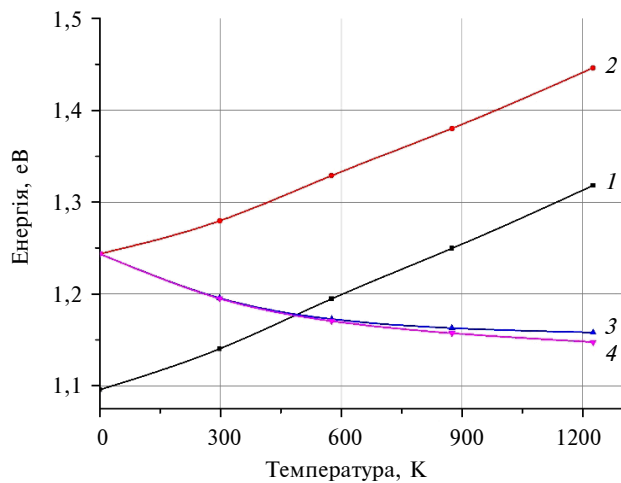


Рис. 1. Залежність енергії формування вакансії від температури для системи Ag–Мо з урахуванням внесків: 1 – $\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)}$; 2 – $\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)} + \Delta F_{\text{Д-В}}$; 3 – $\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)} + \Delta F_{\text{Д-В}} + \Delta F_{\text{віб}}^{(\Phi)}$; 4 – $\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)} + \Delta F_{\text{Д-В}} + \Delta F_{\text{віб}}^{(\Phi)} + \Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}$

“матриця Мо–атом дифузанту Ag” (Mo–Ag) показані на рис. 1, 2 і в табл. 1. Як видно з рис. 1 і 2 (крива 1), для обох систем спостерігається чітко виражена залежність енергії формування вакансії від температури. Так, для системи Ag–Мо зі збільшенням температури енергія формування вакансії $\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)}$ зростає на 0,22 еВ. Аналогічна тенденція спостерігається для системи Мо–Ag, де відбувається збільшення енергії формування вакансії на 0,46 еВ, що відповідає загальним тенденціям, відображеним у працях [28, 29].

Як видно з рис. 1, наявність домішки істотно змінює енергію формування вакансії. В системі Ag–Мо енергія взаємодії домішка–вакансія $\Delta F_{\text{Д-В}}$ призводить до збільшення $\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)}$, що свідчить про прагнення системи до утворення ізольованого дефекту (а не до утворення комплексу дефектів) та значно зменшує швидкість перебігу процесу дифузії у цій системі. Протилежну ситуацію спостерігаємо у системі Мо–Ag (рис. 2), де наявність атома домішки зменшує енергію $\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)}$. Таким чином, з термодинамічної точки зору для системи енергетично вигідне утворення комплексу дефектів, які своєю чергою пришвидшують процес дифузії. Отже, дифузія атомів Ag у матриці Мо за вакансійним механізмом буде відбуватися інтенсивніше, ніж атомів Мо в матрицю Ag. Крім того, урахування вібраційного внеску $\Delta F_{\text{віб}}^{(\Phi)}$ та внеску вільної енергії теплового збудження

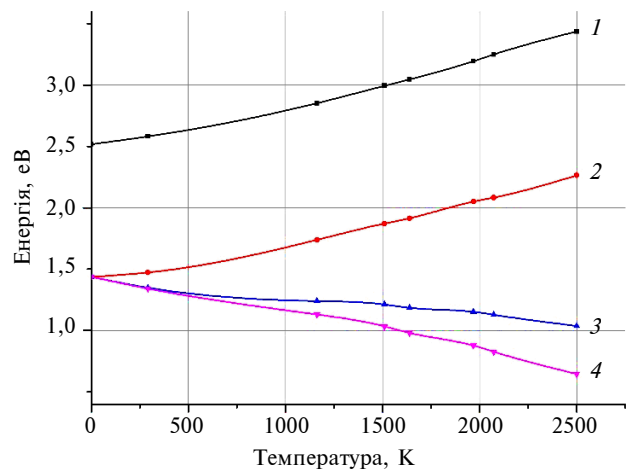


Рис. 2. Залежність енергії формування вакансії від температури для системи Мо–Ag з урахуванням внесків: 1 – $\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)}$; 2 – $\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)} + \Delta F_{\text{ВД-В}}$; 3 – $\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)} + \Delta F_{\text{ВД-В}} + \Delta F_{\text{віб}}^{(\Phi)}$; 4 – $\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)} + \Delta F_{\text{ВД-В}} + \Delta F_{\text{віб}}^{(\Phi)} + \Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}$

Таблиця 1. Результати моделювання для скорегованого значення енергії формування вакансії $\Delta\tilde{F}_{\text{вак}}^{(\Phi)}$

| Система | T , К | a_0 , Å | $\Delta E_{\text{вак}}^{(\Phi)}$, еВ | $\Delta F_{\text{Д-В}}$, еВ | $\Delta F_{\text{віб}}^{(\Phi)}$, еВ | $\Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}$, еВ | $\Delta\tilde{F}_{\text{вак}}^{(\Phi)}$, еВ |
|-------------------------|---------|-----------|---------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--|
| Атом Мо у матриці Ag | 0 | 4,0692 | 1,0958 | 0,1478 | — | — | 1,2436 |
| | 298 | 4,0861 | 1,1404 | 0,1393 | -0,0840 | -0,0007 | 1,1950 |
| | 576 | 4,1091 | 1,1947 | 0,1342 | -0,1562 | -0,0022 | 1,1705 |
| | 875 | 4,1351 | 1,2496 | 0,1306 | -0,2173 | -0,0055 | 1,1574 |
| | 1226 | 4,175 | 1,3181 | 0,1281 | -0,2881 | -0,0105 | 1,1476 |
| Атом Ag у матриці Мо | 0 | 3,1441 | 2,7592 | -0,5410 | — | — | 2,2182 |
| | 291 | 3,1474 | 2,7908 | -0,5548 | -0,0616 | -0,0037 | 2,1707 |
| | 1162 | 3,1623 | 2,9264 | -0,5569 | -0,2496 | -0,0549 | 2,0650 |
| | 1510 | 3,1706 | 2,9969 | -0,5610 | -0,3299 | -0,0892 | 2,0168 |
| | 1639 | 3,1738 | 3,0231 | -0,5653 | -0,3653 | -0,1022 | 1,9903 |
| | 1968 | 3,1832 | 3,0971 | -0,5714 | -0,4493 | -0,1374 | 1,9390 |
| | 2073 | 3,1869 | 3,1250 | -0,5833 | -0,4775 | -0,1505 | 1,9137 |
| | 2500 | 3,2 | 3,2187 | -0,5862 | -0,6139 | -0,1961 | 1,8225 |

електронів розширення $\Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}$ компенсує зростання енергії формування вакансій зі збільшенням температури, і, як результат, спостерігаємо стає значення скорегованої енергії формування вакансій у всьому діапазоні температур для Ag–Mo. Для системи Mo–Ag спостерігається зменшення енергії формування вакансії зі зростанням температури, що узгоджується з результатами, опублікованими в статті [30]. Зауважимо, що зниження енергії формування вакансії є особливістю саме Mo і потребує додаткового дослідження. Відповідний ефект суперечить [14], але узгоджується з попередніми експериментами і теоретичними роботами, що дає змогу висувати гіпотезу про існування компенсаційного ефекту, який ми обговорювали у наших попередніх працях [30, 31].

Внесок вільної енергії теплового збудження електронів $\Delta F_{\text{ел}}^{(\Phi)}$ (рис. 1, 2, крива 4) дає незначне доповнення до скорегованої енергії формування вакансії у системі Ag–Mo, в той же час для системи Mo–Ag (особливо за високих температур) цей внесок є більш вагомим. Це пояснюється тим, що щільність станів для системи Mo–Ag має пік, близький до рівня Фермі, як у Mo. З табл. 1 видно, що внески від вільної енергії фонових за абсолютною величиною більші за внески від теплового збудження електронів.

Таким чином, урахування усіх внесків показує, що скорегована енергія формування вакансії $\Delta\tilde{F}_{\text{вак}}^{(\Phi)}$ лишається незмінною зі збільшенням температури і дорівнює 1,1 еВ для Ag–Mo та 1,8–2,2 еВ для Mo–Ag.

Такі результати добре узгоджуються з результатами експериментів та попередніми розрахунками із перших принципів, які лежать у діапазоні від 0,93–1,24 еВ для Ag і 1,5–2,65 еВ для Mo [11, 31–36].

На рис. 3 наведено температурну залежність енергії міграції атома при вакансійному механізмі дифузії.

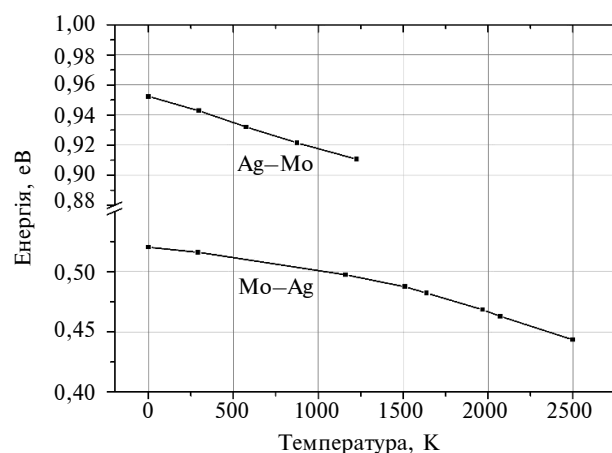


Рис. 3. Залежність енергії міграції атома від температури для систем Ag–Mo і Mo–Ag

Енергія міграції атома E_b розраховувалась за допомогою методу спонукальної пружної стрічки [37]. На рис. 3 наведено результати розрахунку.

Результати моделювання показують незначне зменшення енергії міграції атома з ростом температури в межах 0,1 еВ, такою залежністю в більшості випадків можна знехтувати і вважати енергію міграції сталою в досліджуваному діапазоні температур.

Енергія активації дифузії. Результати розрахунку ЕАД, обчисленої за формулою (4), показані на рис. 4 і в табл. 2.

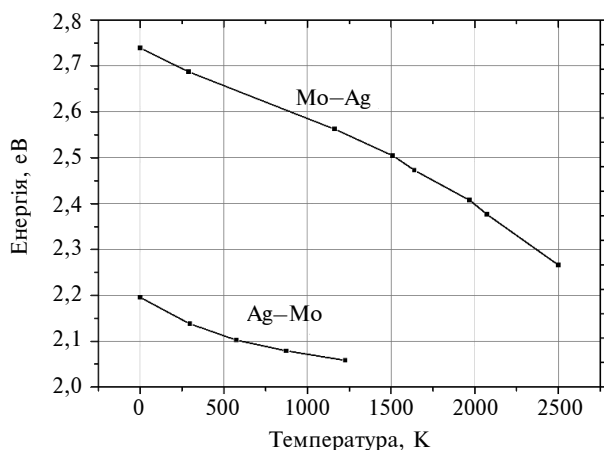


Рис. 4. Залежність енергії активації дифузії від температури для систем Мо–Аг і Аг–Мо

Таблиця 2. Результати моделювання для скорегованого значення енергії формування вакансії $\Delta\tilde{F}_{\text{вак}}^{(\Phi)}$, енергії міграції атома E_b та енергії активації дифузії Q

| Система | T , К | a_0 , Å | $\Delta\tilde{F}_{\text{вак}}^{(\Phi)}$, eV | E_b , eV | Q , eV |
|----------------------|---------|-----------|--|------------|----------|
| Атом Мо в матриці Аг | 0 | 4,0692 | 1,2436 | 0,9523 | 2,1959 |
| | 298 | 4,0861 | 1,1950 | 0,9428 | 2,1378 |
| | 576 | 4,1091 | 1,1705 | 0,9320 | 2,1025 |
| | 875 | 4,1351 | 1,1574 | 0,9215 | 2,0789 |
| | 1226 | 4,175 | 1,1476 | 0,9106 | 2,0582 |
| Атом Аг в матриці Мо | 0 | 3,1441 | 2,2182 | 0,5204 | 2,7386 |
| | 291 | 3,1474 | 2,1707 | 0,5161 | 2,6868 |
| | 1162 | 3,1623 | 2,0650 | 0,4974 | 2,5624 |
| | 1510 | 3,1706 | 2,0168 | 0,4875 | 2,5043 |
| | 1639 | 3,1738 | 1,9903 | 0,4822 | 2,4725 |
| | 1968 | 3,1832 | 1,9390 | 0,4684 | 2,4074 |
| | 2073 | 3,1869 | 1,9137 | 0,4629 | 2,3766 |
| | 2500 | 3,2 | 1,8225 | 0,4434 | 2,2659 |

На рис. 4 ми спостерігаємо чіткі температурні залежності для енергії активації дифузії. Загальною тенденцією як для системи Аг–Мо, так і для Мо–Аг є зменшення енергії активації дифузії зі зростанням температури. Зміна ЕАД

для системи Аг–Мо є дуже незначною і становить 0,1 eV. У той же час для системи Мо–Аг ми спостерігаємо зміну ЕАД на 0,47 eV. Основним внеском у таке зниження є енергія формування вакансії, і, як було вказано вище, це зниження є особливістю саме Мо.

Висновки

Із застосуванням теорії функціоналу щільності для систем “матриця Аг–дифундуєчий атом Мо” і “Мо–дифундуєчий атом Аг” з урахуванням фактора температури проведено розрахунок основних параметрів, що входять до коефіцієнта дифузії за вакансійним механізмом: енергії формування вакансії, енергії міграції атома та енергії активації дифузії.

Результати моделювання свідчать:

1. Запропонована методика дає змогу проводити розрахунки енергій формування вакансії у чистих металах і в твердих розчинах 4d перехідних металів, враховуючи фактор температури.

2. Для систем Аг–Мо та Мо–Аг встановлено існування температурної залежності енергії формування вакансії, яка компенсується за рахунок внесків від вільної енергії фононів енергії теплового збудження електронів та енергії парної взаємодії.

3. Існування компенсаційного ефекту енергії формування вакансії для системи Аг–Мо пояснює причини того, що температурна залежність енергії формування вакансії до цього часу експериментально не підтверджувалась.

4. Для системи Мо–Аг компенсаційний ефект не спостерігався повною мірою, що пов'язано з особливостями розрахунку матриці Мо і потребує уточнення через додаткові розрахунки для високих температур.

Показано, що комп'ютерне моделювання дифузійних процесів на основі теорії функціоналу щільності (з використанням програмного комплексу VASP) є ефективним інструментом для подальшого розвитку теоретичних уявлень щодо механізмів масопереносу на атомному і субатомному рівнях та для вирішення прикладних проблем матеріалознавства.

Список літератури

1. *Ab initio* modeling of bulk and intragranular diffusion in Ni alloys / V. Alexandrov, M.L. Sushko, D.K. Schreiber et al. // J. Phys. Chem. Lett. – 2015. – 6. – P. 1618.
2. *First-principles* calculation of self-diffusion coefficients / M. Mantina, Y. Wang, R. Arroyave et al. // Phys. Rev. Lett. – 2008. – 100. – P. 4.

3. *3d transition metal impurities in aluminum: A first-principles study* / M. Mantina, S.L. Shang, Y. Wang et al. // *Phys. Rev. B.* – 2009. – **80**. – P. 184111.
4. *First-principles impurity diffusion coefficients* / M. Mantina, Y. Wang, L.Q. Chen et al. // *Acta Mater.* – 2009. – **57**. – P. 4102.
5. *Ganeshan S., Hector Jr L.G., Liu Z.K.* First-principles study of self-diffusion in hcp Mg and Zn // *Comput. Mater. Sci.* – 2010. – **50**. – P. 301.
6. *Ganeshan S., Hector Jr L.G., Liu Z.K.* First-principles calculations of impurity diffusion coefficients in dilute Mg alloys using the 8-frequency model // *Acta Mater.* – 2011. – **59**. – P. 3214.
7. *Anomalous energy pathway of vacancy migration and self-diffusion in hcp Ti* / S. Shang, L.G. Hector Jr, Y. Wang, Z.K. Liu // *Phys. Rev. B.* – 2011. – **83**. – P. 514.
8. *First-principles calculations for point defects in solids* / C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel et al. // *Rev. Mod. Phys.* – 2010. – **86**. – P. 253.
9. *Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J.* Formation energies of point defects at finite temperatures // *Physica Status Solidi B.* – 2011. – **248**. – P. 1295.
10. *Constitutional and thermal point defects in B 2 NiAl* / P.A. Korzhavyi, A.V. Ruban, A.Y. Lozovoi et al. // *Phys. Rev. B.* – 2000. – **61**. – P. 6003.
11. *First-principles calculations of the vacancy formation energy in transition and noble metals* / P.A. Korzhavyi, I.A. Abrikosov, B. Johansson et al. // *Phys. Rev. B.* – 1999. – **59**. – P. 11693.
12. *Mattsson T.R., Mattsson A.E.* Calculating the vacancy formation energy in metals: Pt, Pd, and Mo // *Phys. Rev. B.* – 2002. – **66**. – P. 214110.
13. *Nazarov V.U., Vignale G., Chang Y.C.* On the relation between the scalar and tensor exchange-correlation kernels of the time-dependent density functional theory // *J. Chem. Phys.* – 2010. – **133**. – P. 021101.
14. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B.* – 1964. – **136**. – P. 864.
15. *Kohn W., Sham L.J.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.* – 1965. – **140**. – P. A1133.
16. *Kresse G., Marsman M., Furthmuller J.* VASP the GUIDE // Computational Physics, Faculty of Physics, Universität Wien, Sensengasse 8, A-1130 Wien, Austria Vienna, April 23, 2009.
17. *Bloch P.E.* Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* – 1994. – **50**. – P. 17953.
18. *Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces* / J. Perdew, A. Ruzsinsky, G.I. Csonka et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – **100**. – P. 136406.
19. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* On special points for brillouin zone integrations // *Phys. Rev. B.* – 1976. – **13**. – P. 5188.
20. *Gillan M.J.* Calculation of the vacancy formation energy in aluminium // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1989. – **1**. – P. 689.
21. *Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J.* Formation energies of point defects at finite temperatures // *Phys. Status Solidi B.* – 2011. – **248**. – P. 1295.
22. *Energetics of vacancy and substitutional impurities in aluminum bulk and clusters* / D.E. Turner, Z.Z. Zhu, C.T. Chan, K.M. Ho // *Phys. Rev. B.* – 1997. – **55**. – P. 13842.
23. *Ruban A.V., Razumovskiy V.I.* First-principles based thermodynamic model of phase equilibria in bcc Fe-Cr alloys // *Phys. Rev. B.* – 2012. – **86**. – P. 174111.
24. *The role of magnetism in Cu precipitation in α -Fe* / O.I. Gorbатов, I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev et al. // *Phys. Rev. B.* – 2013. – **88**. – P. 174113.
25. *Kresse G., Furthmuller J., Hafner J.* *Ab initio* force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite // *Europhys. Lett.* – 1995. – **32**. – P. 729.
26. *Togo A.* Phonopy manual [Online]. Available: <http://phonopy.sourceforge.net>.
27. *Togo A., Oba F., Tanaka I.* First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaC₁₂-type SiO₂ at high pressures // *Phys. Rev. B.* – 2008. – **78**. – P. 134106.
28. *Quantifying the anomalous self-diffusion in molybdenum with first-principles simulations* / T.R. Mattsson, N. Sandberg, R. Armiento, A.E. Mattsson // *Phys. Rev. B.* – 2009. – **80**. – P. 224104.
29. *Simonovic D., Sluiter M.H.F.* Impurity diffusion activation energies in Al from first principles // *Phys. Rev. B.* – 2009. – **79**. – P. 054304.
30. *Замулко С.О.* Особливості визначення енергії формування вакансії у 4d перехідних металах із перших принципів // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2014. – № 4. – P. 127.
31. *Особливості визначення енергії формування вакансії у 5-d перехідних металах із перших принципів із урахуванням фактора температури* / М.М. Федоров, Г.Д. Холмська, С.І. Сидоренко, С.О. Замулко // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2015. – № 1. – С. 74–78.

32. *Kraftmakher Y.* Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals // *Phys. Rep.* – 1998. – **299**. – P. 79.
33. *Polatoglou H.M., Methfessel M., Scheffler M.* Vacancy-formation energies at the (111) surface and in bulk Al, Cu, Ag, and Rh // *Phys. Rev. B.* – 1993. – **48**. – P. 1877.
34. *Korhonen T., Puska M.J., Nieminen R.M.* Vacancy-formation energies for fcc and bcc transition metals // *Phys. Rev. B.* – 1995. – **51**. – P. 9526.
35. *Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A.* Applications of a tight-binding total energy method for transition and noble metals: Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals // *Phys. Rev. B.* – 1996. – **54**. – P. 4519.
36. *Campbell J.L., Schulte C.W., Jackman J.A.* Temperature dependence of positron trap in silver and nickel // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1977. – **7**. – P. 1985.
37. *Henkelman G., Uberuaga B.P., Jonsson H.* A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // *J. Chem. Phys.* – 2000. – **113**, № 22. – P. 9901.

References

1. V. Alexandrov *et al.*, “Ab initio modeling of bulk and intragranular diffusion in Ni alloys”, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, p. 1618, 2015.
2. M. Mantina *et al.*, “First-principles calculation of self-diffusion coefficients”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 4, 2008.
3. M. Mantina *et al.*, “3d transition metal impurities in aluminum: A first-principles study”, *Phys. Rev. B.*, vol. 80, p. 184111, 2009.
4. M. Mantina *et al.*, “First-principles impurity diffusion coefficients”, *Acta Mater.*, vol. 57, pp. 4102–4108, 2009.
5. S. Ganeshan *et al.*, “First-principles study of self-diffusion in hcp Mg and Zn”, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 50, pp. 301–307, 2010.
6. S. Ganeshan *et al.*, “First-principles calculations of impurity diffusion coefficients in dilute Mg alloys using the 8-frequency model”, *Acta Mater.*, vol. 59, p. 3214–3228, 2008.
7. S. Shang *et al.*, “Anomalous energy pathway of vacancy migration and self-diffusion in hcp Ti”, *Phys. Rev. B.*, vol. 83, p. 514, 2011.
8. C. Freysoldt *et al.*, “First-principles calculations for point defects in solids”, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 86, p. 253, 2010.
9. B. Grabowski *et al.* “Formation energies of point defects at finite temperatures”, *Physica Status Solidi B*, vol. 248, pp. 1295–1308, 2011.
10. P.A. Korzhavii *et al.*, “Constitutional and thermal point defects in B2 NiAl”, *Phys. Rev. B.*, vol. 61, p. 6003, 2000.
11. P.A. Korzhavii *et al.*, “First-principles calculations of the vacancy formation energy in transition and noble metals”, *Phys. Rev. B.*, vol. 59, p. 11693, 1999.
12. 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.
13. V.U. Nazarov *et al.*, “On the relation between the scalar and tensor exchange-correlation kernels of the time-dependent density functional theory”, *J. Chem. Phys.*, vol. 133, p. 021101, 2010.
14. P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev. B.*, vol. 136, p. B864, 1964.
15. W. Kohn and L.J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev. B.*, vol. 140, p. A1133, 1965.
16. G. Kresse *et al.*, “VASP the GUIDE” Computational Physics, Faculty of Physics, Universität Wien, Sensengasse 8, A-1130 Wien, Austria Vienna, April 23, 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 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.
24. O.I. Gorbатов *et al.*, “The role of magnetism in Cu precipitation in α -Fe”, *Phys. Rev. B.*, 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. Phonopy Manual [Online]. Available: <http://phonopy.sourceforge.net>.
27. 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.
28. T.R. Mattsson *et al.*, "Quantifying the anomalous self-diffusion in molybdenum with first-principles simulations", *Phys. Rev. B.*, vol. 80, p. 224104, 2009.
29. D. Simonovic and M.H.F. Sluiter, "Impurity diffusion activation energies in Al from first principles", *Phys. Rev. B.*, vol. 79, p. 054304, 2009.
30. S.O. Zamulko, "Definition peculiarities of energy of vacancy formation in 4d-transition metals from first principles", *Naukovi Visti NTUU KPI*, no. 4, pp. 127–132, 2014 (in Ukrainian).
31. M.M. Fedorov *et al.*, "Definition peculiarities of energy of vacancy formation in 5-d transition metals from first principles, regard temperature factor", *Naukovi Visti NTUU KPI*, no. 1, pp. 74–78, 2015 (in Ukrainian).
32. Y. Kraftmakher, "Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals", *Phys. Rep.*, vol. 299, p. 79, 1998.
33. 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.
34. T. Korhonen *et al.*, "Vacancy-formation energies for fcc and bcc transition metals", *Phys. Rev. B.*, vol. 51, p. 9526, 1995.
35. M.J. Mehl and D.A. Papaconstantopoulos, "Applications of a tight-binding totalenergy method for transition and noble metals: Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals", *Phys. Rev. B.*, vol. 54, p. 4519, 1996.
36. J.L. Campbell *et al.*, "Temperature dependence of positron trap in gold silver and nickel", *J. Phys. F: Met. Phys.*, vol. 7, p. 1985, 1977.
37. G. Henkelman *et al.*, "A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths", *J. Chem. Phys.*, vol. 113, p. 9901, 2000.

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

ОСОБЛИВОСТІ РОЗРАХУНКУ З ПЕРШИХ ПРИНЦИПІВ ЕНЕРГІЇ АКТИВАЦІЇ ДИФУЗІЇ ДЛЯ СИСТЕМ Ag–Mo І Мо–Ag

Проблематика. Робота присвячена дослідженню шляхом комп'ютерного моделювання на основі теорії функціоналу щільності (ТФЩ) параметрів коефіцієнта дифузії за вакансійним механізмом за наявності двох точкових дефектів (вакансії та атома домішки) з урахуванням фактора температури.

Мета дослідження. Розвиток теоретичних уявлень щодо механізмів дифузії на атомному/субатомному рівні, зокрема з урахуванням температурної залежності енергії формування вакансії, енергії міграції та енергії активації дифузії в металевих системах Ag–Mo і Мо–Ag.

Методика реалізації. Розрахунки виконувались у програмному комплексі VASP методом приєднаних плоских хвиль із застосуванням обмінно-кореляційного потенціалу PBEsol. Оптимізація геометрії структури відбувалася релаксацією позицій іонів за фіксованого об'єму 64-атомної суперкомірки. Особливістю розрахунків є використання експериментальних значень параметрів ґратки матриці основного елемента для відповідних температур.

Результати дослідження. Представлено особливості розрахунку енергії формування вакансій, енергії міграції та енергії активації дифузії з перших принципів. Показано, що теплове збудження має істотний вплив на енергію формування вакансій, енергію міграції та активації дифузії за високих температур. Також доведено можливість існування компенсаційного ефекту, тобто одночасної зміни внесків вільної енергії до енергії формування вакансії у складних металевих системах Ag–Mo і Мо–Ag. Урахування внесків вільної енергії коливань, теплового збудження електронів та енергії парної взаємодії залежно від температури дає змогу уточнити картину ефекту теплового розширення матеріалу.

Висновки. Розраховані енергії формування вакансій, міграції та активації дифузії добре узгоджуються з попередніми теоретичними і експериментальними дослідженнями. Підтверджено наявність ефекту взаємної компенсації різних внесків у енергію формування вакансії у складних металевих системах. Виявлено особливості існування компенсаційного ефекту для системи Мо–Ag, які потребують додаткових досліджень

Ключові слова: теорія функціоналу щільності; енергія формування вакансії; енергія міграції; енергія активації дифузії; перші принципи; срібло–молібден.

Н.А. Пашкевич, А.Д. Холмская, С.И. Сидоренко, С.А. Замулко

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ДИФУЗИИ ДЛЯ СИСТЕМ Ag–Mo И Мо–Ag

Проблематика. Работа посвящена исследованию параметров коэффициента диффузии, протекающей по вакансионному механизму, при наличии двух точечных дефектов (вакансии и примесного атома) с учетом фактора температуры посредством компьютерного моделирования на основе теории функционала плотности.

Цель исследования. Развитие теоретических представлений о механизмах диффузии на атомном/субатомном уровне, в частности с учетом температурной зависимости энергии формирования вакансии, энергии миграции и энергии активации диффузии в металлических системах Ag–Mo и Мо–Ag.

Методика реалізації. Расчеты выполнялись в программном комплексе VASP методом присоединенных плоских волн с применением обменно-корреляционного потенциала PBEsol. Оптимизация геометрии структуры проводилась путем релаксации позиций ионов при фиксированном объеме 64-атомной суперячейки. Особенностью расчетов является использование экспериментальных значений параметров решетки матрицы основного элемента для соответствующих температур.

Результаты исследования. Представлены особенности расчета энергии формирования вакансий, энергии миграции и энергии активации диффузии из первых принципов. Показано, что тепловое возбуждение оказывает существенное влияние на энергию формирования вакансий, энергию миграции и активации диффузии при высоких температурах. Также доказано существование компенсационного эффекта для металлических систем Ag–Mo и Mo–Ag, то есть одновременного изменения в зависимости от температуры составляющих энергии формирования вакансии. Учет температурной зависимости этих составляющих (свободной энергии колебаний, теплового возбуждения электронов и энергии парного взаимодействия) позволяет уточнить картину эффекта теплового расширения материала.

Выводы. Рассчитанные энергии формирования вакансий, миграции и активации диффузии хорошо согласуются с предыдущими теоретическими и экспериментальными исследованиями. Подтверждено присутствие эффекта взаимной компенсации составляющих энергии формирования вакансии в металлических системах. Выявлены особенности существования компенсационного эффекта для системы Mo–Ag, которые требуют дополнительных исследований.

Ключевые слова: теория функционала плотности; энергия формирования вакансии; энергия миграции; энергия активации диффузии; первые принципы; серебро–молибден.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
29 грудня 2014 року