

УДК 538.9:539.1

С.О. Замулко

Національний технічний університет України "КПІ", Київ, Україна

## ЕНЕРГІЯ ФОРМУВАННЯ ВАКАНСІЙ У КВАЗІГАРМОНІЙНОМУ НАБЛИЖЕННІ З ПЕРШИХ ПРИНЦИПІВ

**Background.** This work is related to the theoretical calculation of the vacancy formation energy in the context of finding an answer to two unsolved questions. Firstly, there is no single answer to the question of calculations accuracy of the vacancy formation energy. Secondly, the existing phenomenological theories tacitly assume that the vacancy formation energy and entropy of vacancy formation do not depend on temperature.

**Objective.** The aim of the study was to investigate the effect of temperature factor on the free energy of vacancy formation and its components in a number of metals within the quasi-harmonic approximation.

**Methods.** The vacancy formation energy and entropy in FCC Al, Ag, and Pd are determined as a function of temperature using *ab initio* methods within a quasi-harmonic approximation.

**Results.** It was shown, that the vacancy formation energy substantially increases with temperature in all cases, which is related to the thermal lattice expansion. Such increase of the vacancy formation energy is compensated by the vibrational vacancy formation entropy contribution. The latter appears to be strongly increasing with temperature in the case of Mo.

**Conclusions.** However, a thermodynamic analysis shows that such increase of vacancy formation energy in the process of calculation is largely underestimated. The latter is compensated by contribution from vibrating entropy of vacancy formation and strongly increases with temperature. Such underestimation is related to certain problems in quasi-harmonic approximation.

**Keywords:** density functional theory; vacancy formation energy; first principles; quasi-harmonic approximation.

### Вступ

Енергія формування вакансії є важливим параметром, який визначає фазові та структурні перетворення у твердих тілах за кінцевих температур. Незважаючи на те що енергію формування вакансії важко виміряти експериментально [1–3], її може бути відносно легко пороховано із застосуванням першопринципної групи методів, а саме із застосуванням теорії функціонала щільності (ТФЩ), як це було зроблено у великій кількості публікацій [4–27].

Проте існують два питання, вичерпні відповіді на які до цих пір не отримані. Перш за все немає однозначної відповіді на питання щодо точності розрахунків енергії формування вакансії, оскільки навіть для випадку металевих систем, у яких присутній ефект екранування електростатичних взаємодій ближнього порядку, залишається невирішеним питання точного врахування градієнта електронної щільності поблизу вакантного вузла [27–32]. По-друге, існуючі феноменологічні теорії мовчазно припускають, що енергія формування вакансії та ентропія формування вакансії не залежать від температури. Тому енергія формування вакансії, як правило, розраховується при 0 К, а потім відбувається порівняння з експериментальними даними, що в свою чергу відповідають високотемпературним вимірюванням.

Проте існують роботи, де було продемонстровано, що для деяких неемпіричних розрахунків [10, 23, 24], а також для певних наближених методів [33, 34] вільна енергія формування вакансії та енергія формування вакансії змінюються з температурою. Зокрема, в роботі [10] авторами проведено розрахунок вільної енергії формування вакансії для Na методом *Ab initio* молекулярної динаміки (МД) та отримано дворазове зниження значення вільної енергії формування вакансії для температури, близької до точки плавлення. В той же час у [23] також із застосуванням *Ab initio* МД було отримано значне збільшення енергії формування вакансій залежно від температури для Mo. Аналогічне підвищення було отримано в роботі [24] для Al. Саме останні розрахунки [32] показали, що в цілому вільна енергія формування вакансії істотно зменшується, якщо ангармонічний внесок враховується, як це показано в праці [10].

На жаль, через велику кількість невизначеностей (див., наприклад, у праці [1]) експериментально дуже важко визначити енергію формування вакансії залежно від температури. Однак моделювання з перших принципів може дати принаймні якісну картину цього явища.

### Постановка задачі

Мета роботи – дослідити вплив фактора температури на вільну енергію формування вакансії та її компонентів у низці металів у межах квазігармонійного наближення. Автор концентрує увагу на якості картинки, не роблячи детального дослідження, що, як тепер стало зрозуміло, є вельми нетривіальним і трудомістким завданням, особливо коли виникає необхідність врахувати ангармонійний ефект.

### Метод і деталі моделювання

Вільна енергія формування вакансії  $G_{\Phi}(T)$  може бути представлена як сума трьох різних внесків:

$$G_{\Phi}(T) = H_{\Phi}(T) + G_{\Phi}^{\text{ел}}(T) + G_{\Phi}^{\text{віб}}(T), \quad (1)$$

де  $H_{\Phi}(T)$  – енергія формування вакансії, що залежить від температури  $T$ ;  $G_{\Phi}^{\text{ел}}(T)$  і  $G_{\Phi}^{\text{віб}}(T)$  – внески до вільної енергії формування вакансії від вільної енергії вібрації комірки та енергії теплового збудження відповідно.

Енергія формування вакансії,  $H_{\Phi}$ , розраховувалась із перших принципів із застосуванням суперкомірки:

$$H_{\Phi} = E_{\text{вак}} - \frac{N-1}{N} E_0, \quad (2)$$

де  $E_{\text{вак}}$  і  $E_0$  є повними енергіями суперкомірок з та без вакансії відповідно;  $N$  – число атомів у суперкомірці. Для всіх розрахунків ми використовували  $4 \times 4 \times 4$  (64 атоми) суперкомірку, що дає змогу забезпечити точність розрахунку енергії формування вакансій для обмінно-кореляційного функціоналу в 0,1 еВ [20, 27].

*Ab initio* розрахунки були зроблені методом повного потенціалу приєднаних плоских хвиль (PAW) [36, 37], реалізованого у програмному комплексі Vienna Ab initio Simulation Package [38–40]. Розрахунки виконувались із застосуванням обмінно-кореляційного потенціалу Perdew–Burke–Ernzerhof sol (PBEsol) [28, 41], що мінімізує помилку на відкритих системах, таких як поверхні та вакансії. Енергія обрізання плоских хвиль для всіх розрахунків становила 324 еВ. Оптимізація геометрії структури відбувалась релаксацією позицій іонів за фіксованого об'єму суперкомірки. Інтегрування по зоні Бріллюена виконувалося по сітці з  $6 \times 6 \times 6$

$k$ -точок, отриманих за допомогою схеми Монхорста–Пака [42]. Збіжність результатів була перевірена для деяких розрахунків за допомогою сітки  $8 \times 8 \times 8$   $k$ -точок. Рівень збіжності для повної енергії становив 10–7 еВ/атом, у той час як для сил на атомах у ході релаксації решітки рівень збіжності становив 10–4 еВ/Е.

Внески від теплового збудження до повної енергії  $E_{\text{ел}}$  та вільної енергії  $G_{\text{ел}}$  визначались як

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

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

де  $N(E_{\Phi})$  – щільність станів на рівні Фермі,  $E_{\Phi}$ , в суперкомірці.

Вільна енергія коливань решітки була обчислена у квазігармонійному наближенні з використанням експериментального значення сталої решітки залежно від температури. Відзначимо, що використання обмінно-кореляційного потенціалу PBEsol [28, 41] дає змогу досить точно описати сталі решітки всіх металів, що розглядаються в роботі.

Силкові константи суперкомірок з та без вакансії, що необхідні при розрахунках коливальних внесків, були отримані методом малого зсуву [43, 44] з використанням коду PAW-VASP. Розрахунки вільної енергії фононів були проведені за допомогою коду PHONOPY [44] по сітці  $8 \times 8 \times 8$   $k$ -точок.

### Результати моделювання

Результати моделювання енергії формування вакансії,  $H_{\Phi}(T)$ , та вільної енергії,  $G_{\Phi}(T)$ , наведені на рис. 1. Енергії формування вакансій, що розраховані при 0 К, узгоджуються з результатами численних попередніх розрахунків та експериментальних даних (див, наприклад, [1–3, 6, 9, 12, 13, 17, 18, 23, 45]). Проте вони досить сильно залежать від температури: зростають приблизно на 20–30 % для температури, близької до температури плавлення. Останнє насправді чисто об'ємний ефект: енергія суперкомірки з вакансією збільшується з об'ємом швидше, ніж без вакансії. Причина такої поведінки пов'язана з тим, що вакансія створює локальну деформацію розтягування найближчих зав'язків навколо себе – це саме там, звідки походить енергія формування, – і тому будь-яке

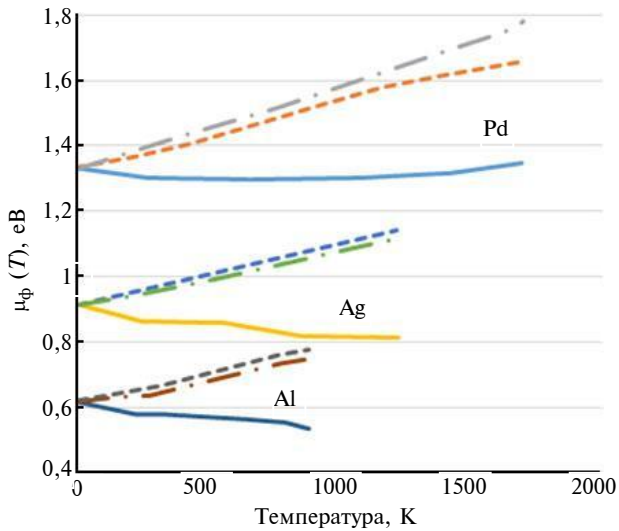


Рис. 1. Енергія формування вакансії  $H_{\Phi}(T)$  залежно від температури для Pd, Al, Ag; ---- –  $H_{\Phi}$ ; -.- –  $H_{\text{О}} + G_{\text{ел}}$ ; — –  $H_{\text{О}} + G_{\text{ел}} + G_{\text{віб}} = G_{\Phi}$

збільшення об'єму робить такий ефект ще більш вираженим.

Внесок від теплового збудження,  $G_{\Phi}^{\text{ел}}(T)$ , сильно залежить від вибору системи. Цей внесок може бути практично незначний аж до температури плавлення Al і Ag [46]. У той же час він може становити близько 0,1 еВ за температури плавлення, як у випадку Pd [46].

Відповідно до отриманих результатів, збільшення енергії формування вакансії від температури повністю компенсується внеском від коливань решітки. У широко використовуваних феноменологічних теоріях це пов'язують з ентропією формування вакансії, оскільки внески від інших теплових збуджень, таких як електронні та магнітні, відносно невеликі. Крім того, вони завжди позитивні, що пов'язано з ефектом ослаблення зав'язків навколо вакансії, і зазвичай вважаються незалежними від температури. Останнє справедливо для температур вище температури Дебая в гармонійному наближенні для фіксованого значення сталої решітки в силу теореми про рівномірний розподіл енергії. Проте незалежність від температури може бути порушена в квазігармонійному наближенні, як показано нижче.

Результати моделювання показують, що зміна коливального внеску залежно від температури до вільної енергії формування вакансії відбувається нелінійно. Так, для Al відбувається зменшення з 2,82 до 2,68 еВ в інтервалі темпе-

ратур 200–900 К. Проте для Ag спостерігається зростання з 2,47 до 2,69 еВ у діапазоні температур 300–1170 К. Проте спільним для усіх 4d ГЦК-металів є те, що коливальна ентропія формування вакансії не є сталою та слабо залежить від температури. Крім того, встановлено, що коливальна ентропія формування вакансії узгоджується з температурною залежністю енергії формування вакансії: отримано, що зміна коливальної ентропії зі зміною температури надто мала.

Розглянемо вільну енергію (на атом), що пов'язана з термічно індукованою вакансією:  $G_{\Phi}^0 = c(H_{\Phi} - TS_{\Phi}) - TS_{\text{конф}}$ , де  $c$  – концентрація вакансій і  $S_{\text{конф}}$  – ентропія конфігурації, що залежить від наявності вакансій. Використаємо термодинамічне співвідношення [47]:

$$\frac{\partial G_{\Phi}^0}{\partial T} = -S^0, \quad (4)$$

де  $S^0 = cS_{\Phi} + S_{\text{конф}}$  є повною ентропією системи, що пов'язана з утворенням вакансій. Таким чином, можна знайти [47]

$$c \left( \frac{\partial H_{\Phi}}{\partial T} - T \frac{\partial S_{\Phi}}{\partial T} \right) + \frac{\partial c}{\partial T} \left( H_{\Phi} - TS_{\Phi} - T \frac{\partial S_{\text{конф}}}{\partial T} \right) = 0. \quad (5)$$

Якщо  $H_{\Phi}$  та  $S_{\Phi}$  є незалежними від температури, то можна знайти концентрацію вакансій, що не взаємодіють, за допомогою рівняння для ентропії ідеального розчину  $S_{\text{конф}} = -k_{\text{В}}(c \ln c + (1-c) \ln(1-c))$ . Таким чином, отримуємо добре відомий результат:  $c \approx \exp(S_{\Phi}/k_{\text{В}}) \exp(H_{\Phi}/k_{\text{В}}T)$ .

Загалом концентрацію вакансій можна отримати, виконавши мінімізацію  $G_{\Phi}^0$  за фіксованого значення температури. Таким чином, можна записати:

$$c \left( \frac{\partial H_{\Phi}}{\partial c} - T \frac{\partial S_{\Phi}}{\partial c} \right) + \left( H_{\Phi} - TS_{\Phi} - T \frac{\partial S_{\text{конф}}}{\partial c} \right) = 0. \quad (6)$$

Враховавши, що за відсутності взаємодії вакансія–вакансія перший член повинен дорівнювати нулю, ми повертаємось до рівняння

для концентрації вакансій, що було отримане вище за відсутності температурної залежності ентальпії та ентропії. Іншими словами, якщо немає ніякої взаємодії між вакансіями, тобто між енергією формування вакансії та ентропією формування вакансії, то має виконуватись таке співвідношення [47]:

$$\frac{\partial H_{\Phi}}{\partial T} = T \frac{\partial S_{\Phi}}{\partial T}. \quad (7)$$

Отже, з (7) випливає, що ентропія формування вакансії не може бути сталою якщо енергія формування вакансії змінюється з температурою. Цей висновок має безпосереднє відношення до результатів, наведених у роботі, однак потрібно зауважити, що фактична зміна ентропії формування вакансії залежно від температури є досить малою. Крім того, отримані значення ентропії формування вакансії (рис. 2), яка термодинамічно відповідає енергії формування вакансії (див. рис. 1), здаються невинувато високими порівняно з наявними експериментальними даними: 0,7 eV [3], 1,1 [48], 2,7 eV [49] в Al; 1,5 eV [50] в Ag; 3,3 eV у Pd [50].

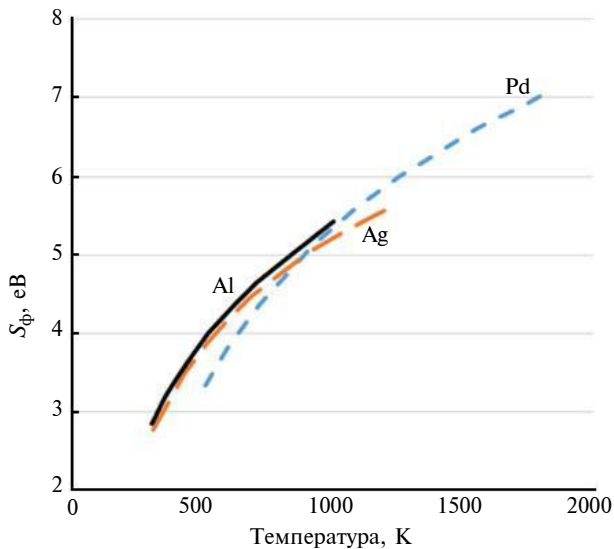


Рис. 2. Ентропія формування вакансії в Pd, Al, Ag, що визначена за допомогою енергії формування вакансії (7)

Таким чином, спостерігаємо температурну залежність ентропії формування вакансій для всіх досліджуваних металів. У випадку Al та Ag температурна залежність  $H_{\Phi}(T)$  дуже близька до лінійної, що відповідає праці [32]. Проте зауважимо, що температурні залежності вільної енергії формування вакансій, що отримані в

квазігармонійному наближенні та методом молекулярної динаміки [32], істотно різняться.

Зрозуміло, що співвідношення (7) має виконуватись також і для повних енергій та для ентропій коливання кристалів з і без вакансій, що входять до визначення енергій формування та ентропій. Утім було виявлено, що співвідношення (7) порушується в обох випадках. Найбільш сильні порушення у випадку кристала з вакансією. Для кристала без вакансій розбіжність відносно невелика, однак ентропія коливань решітки лишається недооціненою.

Отже, ми можемо припустити, що ентропія формування вакансії для високих температур (принаймні вище температури Дебая) має визначатись за формулою (7) (див. рис. 2). За такою ж формулою має визначатись вільна енергія формування вакансії (рис. 3). Зауважимо, що загальною рисою для всіх матеріалів, що досліджуються, є істотне відхилення від експерименту результатів, отриманих у квазігармонійному наближенні: термодинамічно визначена вільна енергія формування вакансії демонструє значне зниження з температурою. Такий самий ефект спостерігається і в існуючих роботах при моделюванні вільної енергії формування вакансії методами молекулярної динаміки [10, 32–34].

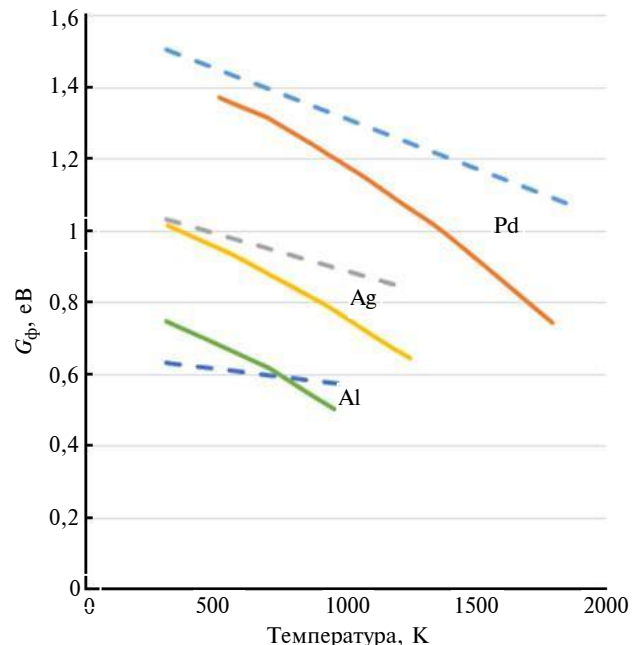


Рис. 3. Вільна енергія формування вакансії (—), визначена за допомогою енергії формування вакансії та ентропії формування вакансії (рис. 2), і результати оцінки експериментальних даних (---) за допомогою незалежних енергій та ентропій формування залежно від температури

На рис. 3 також наведено експериментальні дані вільної енергії формування вакансії з використанням деяких з існуючих експериментальних оцінок для  $H_{\Phi}$  і  $S_{\Phi}$  [3]: 0,67 і 1,1 еВ для Al; 1,09 і 1,5 еВ для Ag, 1,7 і 3,3 еВ для Pd [50]. На жаль, велика похибка експериментальних даних не дає змоги перевірити теоретичні результати. Проте вважаємо, що *Ab initio* методи дають можливість забезпечити досить точні результати щодо отримання температурної залежності енергії формування вакансії, яка пов'язана з тепловим розширенням кристалічної решітки.

### Висновки

Температурні залежності вільної енергії формування вакансій, що отримані в квазігармонійному наближенні та методом молекулярної динаміки [32], істотно різняться. У той же час наведені результати для температурної залежності  $G_{\Phi}(T)$  в Al у квазігармонійному наближенні добре узгоджуються з працею [32]. Іншими словами, проблема явно лежить не в площині енергії формування вакансії, а в площині ентропії.

Це означає, що врахування температурних залежностей таких складових, як ентропії фор-

мування вакансії та вільної енергії формування вакансії, що входять до енергії формування вакансій, дає змогу отримати якісно правильні результати для термодинамічних властивостей вакансій у реальних системах. Помилка, яка виникає при застосуванні квазігармонійного наближення для забезпечення узгодженого опису термодинаміки поведінки вакансій, означає, що в цих випадках мають бути використані більш складні моделі.

На жаль, досить складно і обчислювально дорого детально дослідити цю проблему, що пов'язано з необхідністю виконувати точні розрахунки для великих суперкомірок. Проте є досить ясні ознаки, що проблема не залежить від точності розрахунків і моделювання та пов'язана з деякими загальними особливостями квазігармонійного наближення.

\*\*\*

Автор висловлює вдячність проф. С.І. Сидоренку (кафедра фізики металів НТУУ "КПІ") та проф. А. Рубану (департамент матеріалознавства та інженерії, Королівський технологічний інститут (м. Стокгольм, Швеція)) за корисні поради при обговоренні результатів моделювання.

### Список літератури

1. *Kraftmakher Y.* Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals // Phys. Rep. – 1998. – Vol. 299. – P. 79.
2. *Schaefer H.E.* Investigation of thermal equilibrium vacancies in metals by positron annihilation // Phys. Status Solidi A. – 1987. – Vol. 102. – P. 47.
3. *Atomic defects in metals* / P. Ehrhart, P. Jung, H. Schultz, H. Ullmaier, ed. by H. Ullmaier. – Berlin: Springer-Verlag, 1991. – Vol. 25. – P. 437.
4. *Gillan M.J.* Calculation of the vacancy formation energy in aluminium // Some Rev. A. – 1989. – Vol. 1. – P. 689.
5. *Vacancy formation energies of fcc transition metals calculated by a full potential green's function method* / B. Drittler, M. Weinert, R. Zeller, P.H. Dederichs // Solid State Commun. – 1991. – Vol. 79. – P. 31.
6. *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. – Vol. 48. – P. 1877.
7. *Properties of monovacancies and self-interstitials in bcc Li: An ab initio pseudopotential study* / W. Frank, U. Breier, C. Elsasser, M. Fahnle // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 48. – P. 7676.
8. *Vacancies and impurities in aluminum and magnesium* / N. Chetty, M. Weinert, T.S. Rahman, J.W. Davenport // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52. – P. 6313.
9. *Korhonen T., Puska M.J., Nieminen R.M.* Vacancy-formation energies for fcc and bcc transition metals // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51. – P. 9526.
10. *Smargiassi E., Madden P.A.* Ab initio molecular dynamics using density based energy functionals: application to ground state geometries of some small clusters // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51. – P. 129.
11. *First-principles calculations of absolute concentrations and self-diffusion constants of vacancies in lithium* / W. Frank, U. Breier, C. Elsasser, M. Fahnle // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 518.
12. *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. – Vol. 54. – P. 4519.

13. Meyer B., Fahnle M. Ab initio calculation of the formation energy and the formation volume of monovacancies in Mo // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 56. – P. 13595.
14. 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. – Vol. 55. – P. 13842.
15. Satta A., Willaime F., de Gironcoli S. Vacancy self-diffusion parameters in tungsten: Finite electron-temperature LDA calculations // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57. – P. 11184.
16. Satta A., Willaime F., de Gironcoli S. First-principles study of vacancy formation and migration energies in tantalum // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 60. – P. 7001.
17. 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. – Vol. 59. – P. 11693.
18. First-principles formation energies of monovacancies in bcc transition metals / P. Soderlind, L.H. Yang, J.A. Moriarty, J.M. Wills // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – P. 2579.
19. Vacancies in metals: from first-principles calculations to experimental data / K.M. Carling, G. Wahnstrom, T.R. Mattsson et al. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 85. – P. 3862.
20. Mattsson T.R., Mattsson A.E. Calculating the vacancy formation energy in metals: Pt, Pd, and Mo // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66. – P. 214110.
21. Vacancy concentration in Al from combined first-principles and model potential calculations / K.M. Carling, G. Wahnstrom, T.R. Mattsson et al. // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67. – P. 054101.
22. Andersson D.A., Simak S.I. Monovacancy and divacancy formation and migration in copper: A first-principles theory // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 115108.
23. 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. – Vol. 80. – P. 224104.
24. Simonovic D., Sluiter M.H.F. Impurity diffusion activation energies in Al from first principles // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 054304.
25. Ab initio up to the melting point: Anharmonicity and vacancies in aluminum / B. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel, J. Neugebauer // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 134106.
26. Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J. Formation energies of point defects at finite temperatures // Phys. Status Solidi B. – 2011. – Vol. 248. – P. 1295.
27. Nazarov R., Hickel T., Neugebauer J. Vacancy formation energies in fcc metals: Influence of exchange-correlation functionals and correction schemes // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 85. – P. 144118.
28. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces / J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka et al. // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 100. – P. 136406.
29. Armiento R., Mattsson A.E. Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. – P. 085108.
30. Mattsson A.E., Wixom R.R., Armiento R. Electronic surface error in the Si interstitial formation energy // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 155211.
31. The AM05 density functional applied to solids / A.E. Mattsson, R. Armiento, J. Paier J. // Chem. Phys. – 2008. – Vol. 128. – P. 084714.
32. Breakdown of the arrhenius law in describing vacancy formation energies: the importance of local anharmonicity revealed by Ab initio thermodynamics / A. Glensk, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer // Phys. Rev. X. – 2014. – Vol. 4. – P. 011018.
33. Zhao L., Najafabadi R., Srolovitz D.J. Finite temperature vacancy formation thermodynamics: local harmonic and quasiharmonic studies // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. – 1993. – Vol. 1. – P. 539.
34. Foiles S.M. Evaluation of harmonic methods for calculating the free energy of defects in solids // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 49. – P. 14930.
35. Kim S.M., Buyers W.J.L. Temperature dependence of the vacancy formation energy in aluminum and positron annihilation // Phys. Letters A. – 1974. – Vol. 49. – P. 181.
36. Blochl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50. – P. 17953.
37. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59. – P. 1758.
38. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47. – P. 558.
39. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 49. – P. 14251.
40. Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54. – P. 11169.

41. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – P. 3865.
42. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* – 1976. – Vol. 13. – P. 5188.
43. *Kresse G., Furthmuller J., Hafner J.* Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite // *Europhys. Lett.* – 1995. – Vol. 32. – P. 729.
44. *Togo A., Oba F., Tanaka I.* First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and  $\text{CaCl}_2$ -type  $\text{SiO}_2$  at high pressures // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78. – P. 134106.
45. *Campbell J.L., Schulte C.W., Jackman J.A.* Temperature dependence of positron trapping in silver and nickel // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1977. – Vol. 7. – P. 1985.
46. *Замулко С.О.* Особливості визначення енергії формування вакансії у 4d-перехідних металах із перших принципів // *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. – 2014. – № 4. – С. 127–132.
47. *Фейнман Р.* Статистическая физика / Пер с англ. – М.: Мир, 1978. – 407 с.
48. *Hehenkamp T.* Absolute vacancy concentrations in noble metals and some of their alloys // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1994. – Vol. 55. – P. 907.
49. *Wang K., Reeber R.R.* The perfect crystal, thermal vacancies and the thermal expansion coefficient of aluminium // *Philos. Mag. V.* – 2000. – Vol. 80. – P. 1629.
50. *Simmons R.O., Balluffi R.W.* Measurement of the equilibrium concentration of lattice vacancies in silver near the melting point // *Phys. Rev.* – 1960. – Vol. 119. – P. 600.

## References

1. Y. Kraftmakher, "Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals", *Phys. Rep.*, vol. 299, p. 79, 1998.
2. H.E. Schaefer, "Investigation of thermal equilibrium vacancies in metals by positron annihilation", *Phys. Status Solidi A*, vol. 102, p. 47, 1987.
3. P. Ehrhardt *et al.*, *Atomic defects in metals*, H. Ullmaier, Ed. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1991, vol. 25, p. 437.
4. M.J. Gillan, "Calculation of the vacancy formation energy in aluminium", *Some Rev. A*, vol. 1, p. 689, 1989.
5. B. Drittler *et al.*, "Vacancy formation energies of fcc transition metals calculated by a full potential green's function method", *Solid State Commun.*, vol. 79, p. 31, 1991.
6. 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.
7. W. Frank *et al.*, "Properties of monovacancies and self-interstitials in bcc Li: An ab initio pseudopotential study", *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 7676, 1993.
8. N. Chetty *et al.*, "Vacancies and impurities in aluminum and magnesium", *Phys. Rev. B*, vol. 52, p. 6313, 1995.
9. T. Korhonen *et al.*, "Vacancy-formation energies for fcc and bcc transition metals", *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 9526, 1995.
10. E. Smargiassi and P.A. Madden, "Ab initio molecular dynamics using density based energy functionals: application to ground state geometries of some small clusters", *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 129, 1995.
11. W. Frank *et al.*, "First-principles calculations of absolute concentrations and self-diffusion constants of vacancies in lithium", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 518, 1996.
12. 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.
13. B. Meyer and M. Fahnle, "Ab initio calculation of the formation energy and the formation volume of monovacancies in Mo", *Phys. Rev. B*, vol. 56, p. 13595, 1997.
14. D.E. Turner *et al.*, "Energetics of vacancy and substitutional impurities in aluminum bulk and clusters", *Phys. Rev. B*, vol. 55, p. 13842, 1997.
15. A. Satta *et al.*, "Vacancy self-diffusion parameters in tungsten: Finite electron-temperature LDA calculations", *Phys. Rev. B*, vol. 57, p. 11184, 1998.
16. A. Satta *et al.*, "First-principles study of vacancy formation and migration energies in tantalum", *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. 7001, 1999.
17. P.A. Korzhavyi, "First-principles calculations of the vacancy formation energy in transition and noble metals", *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 11693, 1999.
18. P. Soderlind *et al.*, "First-principles formation energies of monovacancies in bcc transition metals", *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 2579, 2000.
19. K.M. Carling *et al.*, "Vacancies in metals: from first-principles calculations to experimental data", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, p. 3862, 2000.

20. 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.
21. K.M. Carling *et al.*, "Vacancy concentration in Al from combined first-principles and model potential calculations", *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 054101, 2003.
22. D.A. Andersson and S.I. Simak, "Monovacancy and divacancy formation and migration in copper: A first-principles theory", *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 115108, 2004.
23. T.R. Mattsson *et al.*, "Quantifying the anomalous self-diffusion in molybdenum with first-principles simulations", *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 224104, 2009.
24. D. Simonovic and M.H.F. Sluiter, "Impurity diffusion activation energies in Al from first principles", *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 054304, 2009.
25. B. Grabowski *et al.*, "Ab initio up to the melting point: Anharmonicity and vacancies in aluminum", *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 134106, 2009.
26. B. Grabowski *et al.*, "Formation energies of point defects at finite temperatures", *Phys. Status Solidi B*, vol. 248, p. 1295, 2011.
27. R. Nazarov *et al.*, "Vacancy formation energies in fcc metals: Influence of exchange-correlation functionals and correction schemes", *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 144118, 2012.
28. J.P. Perdew *et al.*, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, 2008.
29. R. Armiento and A.E. Mattsson, "Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory", *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 085108, 2005.
30. A.E. Mattsson *et al.*, "Electronic surface error in the Si interstitial formation energy", *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 155211, 2008.
31. A. E. Mattsson *et al.*, "The AM05 density functional applied to solids", *J. Chem. Phys.*, vol. 128, p. 084714, 2008.
32. A. Glensk *et al.*, "Breakdown of the arrhenius law in describing vacancy formation energies: the importance of local anharmonicity revealed by Ab initio thermodynamics", *Phys. Rev. X*, vol. 4, p. 011018, 2014.
33. L. Zhao *et al.*, "Finite temperature vacancy formation thermodynamics: local harmonic and quasiharmonic studies", *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1, p. 539, 1993.
34. S.M. Foiles, "Evaluation of harmonic methods for calculating the free energy of defects in solids", *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 14930, 1994.
35. 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, p. 181, 1974.
36. P.E. Blochl, "Projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 17953, 1994.
37. G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 1758, 1999.
38. G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals", *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 558, 1993.
39. G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium", *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 14251, 1994.
40. G. Kresse and J. Furthmuller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 11169, 1996.
41. J.P. Perdew *et al.*, "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996.
42. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
43. G. Kresse *et al.*, "Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite", *Europhys. Lett.*, vol. 32, p. 729, 1995.
44. 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.
45. J.L. Campbell *et al.*, "Temperature dependence of positron trapping in silver and nickel", *J. Phys. F: Met. Phys.*, vol. 7, p. 1985, 1977.
46. 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).
47. R. Feynman, *Statistical mechanics*. Moskov, Russia: Mir, 1978, 407 p (in Russian).
48. T. Hehenkamp, "Absolute vacancy concentrations in noble metals and some of their alloys", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 55, p. 907, 1994.
49. K. Wang and R.R. Reeber, "The perfect crystal, thermal vacancies and the thermal expansion coefficient of aluminium", *Philos. Mag. V.*, vol. 80, p. 1629, 2000.
50. R.O. Simmons and R.W. Balluffi, "Measurement of the equilibrium concentration of lattice vacancies in silver near the melting point", *Phys. Rev.*, vol. 119, p. 600, 1960.



С.О. Замулко

#### ЕНЕРГИЯ ФОРМУВАННЯ ВАКАНСИЙ У КВАЗИГАРМОНІЙНОМУ НАБЛИЖЕННІ З ПЕРШИХ ПРИНЦИПІВ

**Проблематика.** Робота присвячена теоретичному розрахунку енергії формування вакансії у контексті пошуку відповіді на два досі не вирішені повною мірою питання. По-перше, немає однозначної відповіді на питання щодо точності розрахунків енергії формування вакансії. По-друге, існуючі феноменологічні теорії мовчазно припускають, що енергія формування вакансії та ентропія формування вакансії не залежать від температури.

**Мета дослідження.** Дослідити вплив фактора температури на вільну енергію формування вакансії та її компонентів у низці металів у межах квазігармонійного наближення.

**Методика реалізації.** Подано результати визначення енергії формування вакансії та ентропії в ГЦК Al, Ag, Pd залежно від температури за допомогою першопринципних методів у квазігармонійному наближенні.

**Результати дослідження.** Показано, що енергія формування вакансії істотно збільшується зі зростанням температури у всіх випадках, що пов'язані з тепловим розширенням кристалічної решітки. Таке збільшення енергії формування вакансії компенсується внеском від коливальної ентропії формування вакансії та сильно зростає з температурою.

**Висновки.** За допомогою термодинамічного аналізу встановлено, що збільшення енергії формування вакансій, при її розрахунку, значною мірою недооцінюється. Недооцінка пов'язана з певними проблемами у квазігармонійному наближенні.

**Ключові слова:** теорія функціоналу щільності; енергія формування вакансії; перші принципи; квазігармонійне наближення.

С.А. Замулко

#### ЭНЕРГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВАКАНСИЙ В КВАЗИГАРМОНИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

**Проблематика.** Представленная работа посвящена теоретическому расчету энергии формирования вакансии в контексте поиска ответа на два до сих пор не решенных в полной мере вопроса. Во-первых, нет однозначного ответа на вопрос о точности расчетов энергии формирования вакансии. Во-вторых, существующие феноменологические теории молчаливо предполагают, что энергия формирования вакансии и энтропия формирования вакансии не зависят от температуры.

**Цель исследования.** Исследовать влияние фактора температуры на свободную энергию формирования вакансии и ее компонентов в ряде металлов в пределах квазигармонического приближения.

**Методика реализации.** Представлены результаты определения энергии формирования вакансии и энтропии в ГЦК Al, Ag, Pd в зависимости от температуры с помощью первопринципных методов в квазигармоническом приближении.

**Результаты исследования.** Показано, что энергия формирования вакансии существенно увеличивается с ростом температуры во всех случаях, связанных с тепловым расширением кристаллической решетки. Такое увеличение энергии формирования вакансий компенсируется вкладом от колебательной энтропии формирования вакансии и сильно растет с температурой.

**Выводы.** С помощью термодинамического анализа установлено, что увеличение энергии формирования вакансий, при ее расчете, в значительной степени недооценивается. Недооценка связана с определенными проблемами в квазигармоническом приближении.

**Ключевые слова:** теория функционала плотности; энергия формирования вакансии; первые принципы; квазигармоническое приближение.

Рекомендована Радою  
інженерно-фізичного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
6 лютого 2015 року