

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

PHYSICO-MATHEMATICAL SERIES

ISSN 1991-346X

Volume 6, Number 298 (2014), 21 – 25

**MODERN METHODS OF CALCULATION OF MIGRATION ENERGY
OF VACANCIES IN METALS ON THE BASIS
OF DENSITY FUNCTIONAL THEORY****K. B. Baigisova**

Kazakh national technical university named after K. I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan

Key words: vacancy migration energy, density functional theory, point defect, calculation methods.

Abstract. There are a number of modern methods for the calculation of vacancy migration energy, which are based on the density functional theory. In this paper such methods, as the embedded atom method, the effective medium theory, the Ercolessi-Adams potential and *ab initio* quantum method were reviewed. The calculation results of migration energy of vacancies in Al, Cu, Ni were considered, which were obtained using these methods.

УДК 538.9

**ТЫҒЫЗДЫҚ ФУНКЦИОНАЛ ТЕОРИЯСЫНА НЕГІЗДЕЛГЕН
МЕТАЛДАРДАҒЫ ВАКАНСИЯЛАРДЫҢ МИГРАЦИЯ
ЭНЕРГИЯСЫН ЕСЕПТЕУДІҢ ЗАМАНАУИ ӘДІСТЕРІ****Қ. Б. Байгісова**

Қ. И. Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: вакансиялардың миграция энергиясы, тығыздық функционал теориясы, нүктелік ақаулар, есептеу әдістері.

Аннотация. Вакансиялардың миграция энергиясын есептеуге арналған тығыздық функционал теориясына негізделген заманауи әдістердің түрі сан алуан. Бұл жұмыста осындай әдістердің кейбіріне шолу жасалды, олар: енгізілген атом әдісі, эффективті орта теориясы, Эрколесси-Адамс потенциалы және *ab initio* кванттық әдісі. Осы әдістер арқылы Al, Cu, Ni металдары үшін есептелген вакансиялардың миграция энергиясының нәтижелері қарастырылды.

Металдарға пластикалық деформация, лездік суыту және радиациялық зақымдау секілді экстремалды әсерлердің нәтижесінде оларда нүктелік ақаулардың ретсіз, яғни әркелкі концентрациясы түзіледі. Металдың құрылымдық өзгерісі оның функционалдық сипаттары мен қасиеттерінің өзгеруіне де алып келеді. Осындай металдардағы нүктелік ақаулардың іс-әрекеттерін анықтайтын негізгі параметрлердің бірі – вакансиялардың миграция энергиясы. Вакансиялардың миграция энергиясының мәні анықталған болса, онда материалдардың қасиеттері мен ондағы ақаулардың іс-әрекеттерін түсініп, алдын-ала болжауға болады [1].

Өртүрлі әдістермен алынған вакансиялардың миграция энергиясының есептік мәндері әдетте тәжірибелік мәндермен сәйкес келе бермейді. Сондықтан да вакансиялардың миграция энергиясын есептеу әдісін жетілдіру қазіргі таңдағы өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Мұндай есептерді шығаруда бірінші атомдардың өзара әсерлесу потенциалын анықтау қажет [2, 3]. Атомдардың өзара әсерлесуі мен қозғалысы классикалық немесе кванттық ұғым арқылы сипатталады.

Соңғы жылдары *ab initio* – бастапқы принципті кванттық модельдеу әдістері кеңінен дамып келеді. Бұл әдістерді қолдану аздаған атомдардан тұратын жүйелердің қасиеті мен электронды құрылымын ең жақсы дәлдікпен есептеуге мүмкіндік береді. Нанотехнологияда дәл осындай жүйелерді қарастыратындықтан, бұл салада бастапқы принципті әдістер ерекше орын алуда.

Есептері кванттық теория тілімен жазылып, шығарылатын бастапқы принципті әдістерге қарағанда, классикалық молекулалық динамика әдісінің көп бөлшекті жүйелердің физикалық сипаттарын есептеудегі мүмкіншіліктері өте зор, және бұл әдіс бөлшектердің өзара әсерлесуінің интерполяциялық потенциалын қолданады. Интерполяциялық потенциал мұндай әсерлесулердің сипатын атомдық масштабтарда береді және модельденуші жүйенің параметрлеріне тәуелді.

Тығыздық функционал теориясына негізделген, атомдар әсерлесуінің көп атомдық сипатын ескеретін әдістердің бірі – *ab initio* әдісі.

[4, 14] жұмыстарында металдардың энергетикалық сипаттамалары *ab initio* әдісімен анықталды. Нәтижесінде Cu және Ni секілді металдар үшін вакансиялардың миграция энергиясы алынды (1-кестені қара). Мұнда миграция энергиясы атомның толық энергияның айырымы ретінде: яғни атом «ер» нүктесінде E^{sp} және тепе-теңдіктің бастапқы нүктесінде E^{imi} болғанда деп қарастырылады:

$$E_m^v = E^{SP} - E^{imi} \quad (1)$$

Металдағы нүктелік ақаулардың миграция энергиясы мен басқа да сипаттамаларын анықтауға арналған көптеген жұмыстарда миграция энергиясы енгізілген атом жартылайэмпирикалық әдісі көмегімен алынған [5-9,15].

1-кестеде әртүрлі әдістермен алынған кейбір металдардағы вакансиялардың миграция энергиясының мәндері келтірілген. Сонымен қатар салыстыру сараптамасын жүргізу үшін анықтамалық мәндер де көрсетілген [10, 11].

1-кесте – Al, Cu, Ni металдарындағы вакансиялардың миграция энергиясы

Металл	Вакансиялардың миграция энергиясы E_m^v , эВ				
	<i>ab initio</i> әдісі	Енгізілген атом әдісі	Эффективті орта теориясы	Эрколесси-Адамс потенциалы	Тәжірибелік мәндер [10, 11]
Al	0.560 [14]	0.56 [7], 0.75 [8], 0.64 [13]	–	0.61 [13]	0.57-0.65
Cu	0.502 [4]	0.689 [6],[9] 0.65 [7]	0.79 [12]	–	0.67-1.06
Ni	0.626 [4]	1.08 [17] 1.02 [7]	–	–	0.92-1.46

Енгізілген атом әдісінің маңыздылығы мынада: жүйедегі әрбір атом өзінен басқа атомдардан тұратын ансамбльге (жүйеге) енгізілген қоспа болып есептеледі. M.S. Dow және M. I. Baskes жұмыстарында алғаш рет ұсынылған жүйенің потенциал энергиясын анықтайтын формула келесі түрде өрнектелген болатын:

$$U = \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi(r_{ij}) + \Phi(\rho_i) \right], \quad (2)$$

мұндағы r_{ij} – бастапқы i -ші атом мен оны қоршай орналасқан j атомның арақашықтығы, $\varphi(r_{ij})$ – жұптық потенциал, $\Phi(\rho_i)$ – атомды енгізу энергиясы, ол электрон тығыздығының ρ_i i -ші атом орналасқан нүктесіндегі жергілікті мәніне тәуелді.

$$\rho_i = \sum_{j=1}^N f_j(r) \quad (3)$$

Енгізілген атом әдісінде нүктедегі электрондық тығыздық әрбір атомның электрондық тығыздығының суперпозициясы болып табылады және олардың өзара әсерлесуі сфералы түрде симметриялы болып саналады.

Енгізілген атом әдісінің жұптық потенциалдардан ерекшелігі – ол $\Phi(\rho_i)$ енгізу функциясының көмегімен көп бөлшекті өзара әсерлесуді эффективті пайдаланады.

$\varphi(r_{ij}), f_i(r), \Phi(\rho_i)$ функцияларын табу – күрделі тапсырмалардың бірі болып табылады. Көбінесе берілген параметрлері бар әртүрлі аппроксимациялаушы формулалар таңдалып алынады, кейін олардың мәндері белгілі бір шамалардың тәжірибелік мәндеріне келтіріледі.

Таза металдар үшін потенциалдар параметрлері тор тұрақтылығын (a_0), үш серпімділік тұрақтысын (C_{11}, C_{12}, C_{44}), байланыс энергиясын (E_{cb}) және вакансиялардың түзілу энергиясын (E_f^v) жуықтап келтіру арқылы анықталады.

Қарастырылған [6] жұмыста мыстың диффузиялық сипаттамаларын есептеу енгізілген атом әдісі бойынша жасалды. Бұл жағдайда түйіршіктер шектеріндегі атомдардың миграциясы жеке нүктелік ақаулардың миграциялары: вакансиялар мен түйінаралық атомдар арқылы орташа мәнге келтіріледі деп есептелінеді. Бұл модель жоғары температуралар қарастырылғанда қолайсыз, өйткені жоғары температурада түйіршік шектері тым ретсіз болып кетеді де, нүктелік ақау ұғымы өз мәнін жоғалтады. Сондықтан есептер төмен және орташа температуралардағы диффузия үшін ғана қарастырылды, мұндай жағдайда түйіршік шектері белгілі бір нақты құрылымға ие және нүктелік ақауларды қолдайды.

Вакансиялардың миграция энергиясы модельді кристалдың толық энергиясының, яғни атомның миграцияға дейінгі және «ер» нүктесіндегі энергияларының айырымы арқылы анықталады. Салыстыру сараптамасы нәтижелердің тәжірибелік мәндерге сәйкес келетінін көрсетті.

Эффективті орта потенциалы металл жүйелерді есептеуге арналған көп бөлшекті потенциалдар болып табылады. Қарастырылатын металдың электрондық тығыздығы тордың бір түйінінен екінші түйініне ауысып отырады. Белгілі бір тордағы тұтасудың негізгі бөлімі бұл түйіндегі электрондардың жергілікті тығыздығына тәуелді.

Енгізілген атом әдісіне ұқсас мұнда да N атомнан тұратын жүйенің толық энергиясы келесі түрде жазылады:

$$E_{mol} = \sum_{i=1}^N F(n_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N V(r_{ij}) \quad (4)$$

мұндағы $V(r_{ij})$ – әдетте, тебілуші жұптық потенциал, n_i – тордың i түйініндегі электрондардың жергілікті тығыздығын сипаттайтын шама, және $F(n_i)$ – сәйкесінше электрондардың жергілікті тығыздығы функционалы.

Жергілікті тығыздық n_i i -ші атом және оған көрші j атом араларындағы қашықтыққа тәуелді. $V(r_{ij}), F(n_i), n_i$ потенциалдары жартылай эмпирикалық болғандықтан, олардың параметрлері де тәжірибелік мәндерге келтіріледі.

Авторлар [12] жұмыста эффективті орта теориясын пайдаланып, 10% сығылудан 20% созылуды қарастыратын жоғары серпімді деформация жасай отырып мыстағы вакансиялардың түзілуі мен миграциясын зерттеген. Нәтижесінде деформация осы энергиялардың мәндеріне тәуелді екені байқалды. Мыс үшін вакансиялардың миграция энергиясы (1) формула арқылы есептелген мәні $E_m^v = 0.79$ эВ.

Эрколесси-Адамс потенциалының функция формасы мен есептелуі тығыздық функционал теориясына негізделген басқа әдістердегідей енгізілген атом әдісіне ұқсас.

Толық потенциалдық энергия келесі түрде беріледі:

$$E_{mol} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi(r_{ij}) + \sum_i U(n_i) \quad (5)$$

мұндағы

$$n_i = \sum_{i \neq j} \rho(r_{ij})$$

мұнда енгізу функциясының орнына «желім функциясы» $U(n_i)$ қарастырылады, ол атомдардың координаталарына тәуелді. n_i тығыздығы – эффективті координациялық сан, $\phi(r_{ij})$ – жұптық потенциал.

[13] жұмыста Al мен Ni энергетикалық сипаттамаларын есептеу үшін авторлар *ab initio*, Эрколесси-Адамс потенциалын және енгізілген атом әдітері қолданылды.

Мұндағы алынған вакансиялардың миграция энергиясы $E_m^v=0.61$ эВ және енгізілген атом әдісі $E_m^v=0.64$ эВ тәжірибелік мәндерге сәйкес келетінін көрсетеді.

Қорытынды. Кейбір әдістер аналитикалық жағынан ұқсас болғанменен, бір металды сипаттайтын әртүрлі потенциалдардың беретін мәндері мен қасиеттері де әртүрлі болады. Бұл жұмыста ҚЦК металдардағы вакансиялардың миграция энергиясын анықтау үшін жасалған есептеу әдістерінің нәтижелеріне шолу жүргізілді.

Алюминий үшін Эрколесси-Адамс потенциалы мен енгізілген атом әдістері арқылы айтарлықтай жақсы мәндер алынды, олар тәжірибе жүзінде алынған мәндерге сәйкес келеді. Сонымен, басқа әдістерге қарағанда, ҚЦК металдарды сипаттауда енгізілген атом әдісінің қолдану ең тиімді, әрі нәтижелері тәжірибе жүзінде алынған мәндерге сәйкес келеді.

Бұл әдістің кемшілігі – келтіру параметрлерінің көптігі. Келтіру параметрлері материалдың физикалық параметрлерінің мәндерін тәжірибе мәндерімен салыстыру арқылы анықталады. Бұл жұмысты күрделендіреді.

Сол себепті бұл әдіс әлі күнге дейін дамып, модифицирленуде, және материалдардың физикалық параметрлерін есептеуді жеңілдету жолдары қарастырылуда.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Калинин Б.А. Физическое материаловедение. – Т. 4. Физические основы прочности. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование. Вторичная: Учебник для вузов. – М.: МИФИ, 2008. – 696 с.
- [2] Marian J., Wirth B.D., Caro A., Sadigh B., Odette G.R., Perlado J.M., T. Diaz de la Rubia. Dynamics of Self-Interstitial Cluster Migration in Pure α -Fe and Fe-Cu alloys // Physical Review B. – 2002. – Vol. 65, 144102.
- [3] Chaitanya Deo. Multiscale Materials Modeling of Structural Materials for Next Generation Nuclear Reactors. Edited by Amir Zacarias Mesquita, ISBN 978-953-51-0018-8, 2012. Available from: <http://www.intechopen.com/books/nuclear-reactors/multiscale-materials-modeling-of-structural-materials-for-next-generation-nuclear-reactors>.
- [4] Kiyoshi Betsuyaku, Toshiharu Ohnuma and Naoki Soneda. Kinetic Monte Carlo Simulations of Initial Process of Solute Atom Cluster Formations Based on *ab initio* Data Base // Progress in Nuclear Science and Technology. – 2011. – Vol. 2. – P. 538-542.
- [5] Williams P.L., Mishin Y., Hamilton J.C. An Embedded-Atom Potential for the Cu–Ag System. Modeling Simulation // Materials Science and Engineering. – 2006. – N 14. – P. 817-833.
- [6] Suzuki A., Mishin Y. Atomistic Modeling of Point Defects and Diffusion in Copper Grain Boundaries // Interface Science. – 2003. – N 11. – P. 131–148.
- [7] Iyad A. Hijazi, Young Ho Park. Consistent Analytic Embedded Atom Potential for Face-Centered Cubic Metals and Alloys // Journal of Materials Science and Technology. – 2009. – Vol. 25, N 6. – P. 835-846.
- [8] Grabowski S., Kadau K., Entely P. Atomistic Modeling of Diffusion in Aluminum // Phase Transitions: A Multinational Journal. – 2002. – Vol. 75. – Issue 1-2. – P. 265-272.
- [9] Mishin. Structural Stability and Lattice Defects in Copper: *Ab initio*, Tight-Binding, and Embedded-Atom Calculations // Physical Review B. – 2001. – Vol. 63, 224106.
- [10] Starostenkov M., Poletaev G., Aksenov M., Dyomina I. Relaxation of Two-Dimensional Al and Ni3Al Crystal Structures at the Impulsive Heating // Book of Abstracts of 2nd International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM-II). – Los-Angeles, USA, 2004. – ID: 806.
- [11] Balluffi R. W. J. Nucl. Mater. – 1978. – P. 240.
- [12] Sato K., Yoshiie T., Satoh Y. and Xu Q. Computer Simulation of Formation Energy and Migration Energy of Vacancies under High Strain in Cu // Materials Transactions. – 2004. – Vol. 45, N 3. – P. 833-838.
- [13] Mishin Y., Farkas D. Interatomic Potentials for Monoatomic Metals from Experimental Data and *ab initio* Calculations // Physical Review B. – 1999. – Vol. 59, 3393.
- [14] Stumpf R., Scheffler V. *Ab-initio* Calculations of Energies and Self-Diffusion on Flat and Stepped Surfaces of Al and their Implications on Crystal Growth // Physical Review B. – 1996. – Vol. 53. – P. 4958-4973.
- [15] Foiles S.M., Baskes M.I., Dow M.S. Embedded-Atom-Method Functions for the fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and Their Alloys // Physical Review. – 1986. – Vol. B33. – N 12. – P. 7983-7991.

REFERENCES

- [1] Kalin B.A. Fizicheskoe materialovedenie. Tom 4. Fizicheskie osnovy prochnosti. Radiatsionnaya fizika tverdogo tela. Kompyuternoe modelirovanie. Vtorichnaya: Uchebnik dlya vuzov. M.: MIFI, 2008. 696 s.
- [2] Marian J., Wirth B. D., Caro A., Sadigh B., Odette G. R., Perlado J. M., T. Diaz de la Rubia. Dynamics of Self-Interstitial Cluster Migration in Pure α -Fe and Fe-Cu alloys. *Physical Review B*. 2002. Vol. 65, 144102.
- [3] Chaitanya Deo. Multiscale Materials Modeling of Structural Materials for Next Generation Nuclear Reactors. Edited by Amir Zacarias Mesquita, ISBN 978-953-51-0018-8, 2012. Available from: <http://www.intechopen.com/books/nuclear-reactors/multiscale-materials-modeling-of-structural-materials-for-next-generation-nuclear-reactors>.
- [4] Kiyoshi Betsuyaku, Toshiharu Ohnuma and Naoki Soneda. Kinetic Monte Carlo Simulations of Initial Process of Solute Atom Cluster Formations Based on *ab initio* Data Base. *Progress in Nuclear Science and Technology*. 2011. Vol. 2. P. 538-542.
- [5] Williams P.L., Mishin Y., Hamilton J.C. An Embedded-Atom Potential for the Cu–Ag System. *Modeling Simulation. Materials Science and Engineering*. 2006. N 14. P. 817–833.
- [6] A. Suzuki and Y. Mishin. Atomistic Modeling of Point Defects and Diffusion in Copper Grain Boundaries. *Interface Science*. 2003. N 11. P. 131-148.
- [7] Iyad A. Hijazi, Young Ho Park. Consistent Analytic Embedded Atom Potential for Face-Centered Cubic Metals and Alloys. *Journal of Materials Science and Technology*. 2009. Vol. 25, N 6. P. 835-846.
- [8] Grabowski S., Kadau K., Entely P. Atomistic Modeling of Diffusion in Aluminum. *Phase Transitions: A Multinational Journal*. 2002. Vol. 75. Issue 1-2. P. 265-272.
- [9] Mishin. Structural Stability and Lattice Defects in Copper: *Ab initio*, Tight-Binding, and Embedded-Atom Calculations. *Physical Review B*. 2001. Vol. 63, 224106.
- [10] Starostenkov M., Poletaev G., Aksenov M., Dyomina I. Relaxation of Two-Dimensional Al and Ni3Al Crystal Structures at the Impulsive Heating. *Book of Abstracts of 2nd International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM-II)*. Los-Angeles, USA, 2004. ID: 806.
- [11] Balluffi R. W. *J. Nucl. Mater.* 1978. P. 240.
- [12] Sato K., Yoshiie T., Satoh Y. and Xu Q. Computer Simulation of Formation Energy and Migration Energy of Vacancies under High Strain in Cu. *Materials Transactions*. 2004. Vol. 45, N 3. P. 833-838.
- [13] Mishin Y., Farkas D. Interatomic Potentials for Monoatomic Metals from Experimental Data and *ab initio* Calculations. *Physical Review B*. 1999. Vol. 59, 3393.
- [14] Stumpf R., Scheffler V. *Ab-initio* Calculations of Energies and Self-Diffusion on Flat and Stepped Surfaces of Al and their Implications on Crystal Growth. *Physical Review B*. 1996. Vol. 53. P. 4958-4973.
- [15] Foiles S.M., Baskes M.I., Dow M.S. Embedded-Atom-Method Functions for the fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and Their Alloys. *Physical Review*. 1986. Vol. B33, N 12. P. 7983-7991.

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ МИГРАЦИИ ВАКАНСИЙ В МЕТАЛЛАХ
НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ****К. Б. Байгисова**

Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: энергия миграции вакансий, теория функционала плотности, точечные дефекты, методы расчета.

Аннотация. Существует ряд современных методов для расчета энергии миграции вакансий, в основе которых лежит теория функционала плотности. В данной работе был проведен обзор по таким методам, как метод погруженного атома, теория эффективной среды, потенциал Эрколесси-Адамса и квантовый метод *ab initio*. Рассмотрены результаты расчетов энергии миграции вакансий в металлах Al, Cu, Ni, полученные с использованием этих методов.

Поступила 26.11.2014 г.