

НГТУ



НЭТИ

# Обработка металлов

## (технология • оборудование • инструменты)

 Сайт журнала: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)


### Оценка энергии формирования вакансий в ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-металлах с использованием теории функционала плотности

Юлия Эмурлаева<sup>1, a, \*</sup>, Дарья Лазуренко<sup>1, b</sup>, Зинаида Батаева<sup>2, c</sup>, Иван Петров<sup>3, d</sup>,  
 Глеб Довженко<sup>4, e</sup>, Любовь Макагон<sup>2, f</sup>, Максим Хомяков<sup>5, g</sup>, Кемал Эмурлаев<sup>1, h</sup>, Иван Батаев<sup>1, i</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, г. Новосибирск, 630073, Россия

<sup>2</sup> Сибирский государственный университет водного транспорта, ул. Щетинкина, 33, г. Новосибирск, 630099, Россия

<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, 630090, Россия

<sup>4</sup> ЦКП «СКИФ», Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Никольский пр., 1, Кольцово, 630559, Россия

<sup>5</sup> Институт лазерной физики СО РАН, пр. Ак. Лаврентьева, 15Б, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>a</sup> <https://orcid.org/0000-0003-4835-4134>, [emurlaeva@corp.nstu.ru](mailto:emurlaeva@corp.nstu.ru), <sup>b</sup> <https://orcid.org/0000-0002-2866-5237>, [pavlyukova\\_87@mail.ru](mailto:pavlyukova_87@mail.ru),

<sup>c</sup> <https://orcid.org/0000-0001-5027-6193>, [bataevazb@ngs.ru](mailto:bataevazb@ngs.ru), <sup>d</sup> <https://orcid.org/0000-0002-7968-1130>, [ivan77766600@outlook.com](mailto:ivan77766600@outlook.com),

<sup>e</sup> <https://orcid.org/0000-0003-0615-0643>, [g.dovjenko@skif.ru](mailto:g.dovjenko@skif.ru), <sup>f</sup> <https://orcid.org/0009-0006-1463-0697>, [ledimakagon@mail.ru](mailto:ledimakagon@mail.ru),

<sup>g</sup> <https://orcid.org/0000-0001-8095-2092>, [mnkhomy@gmail.com](mailto:mnkhomiy@gmail.com), <sup>h</sup> <https://orcid.org/0000-0002-1114-6799>, [emurlaev@corp.nstu.ru](mailto:emurlaev@corp.nstu.ru),

<sup>i</sup> <https://orcid.org/0000-0003-2871-0269>, [i.bataev@corp.nstu.ru](mailto:i.bataev@corp.nstu.ru)

#### ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 548.4

#### История статьи:

Поступила: 10 апреля 2023

Рецензирование: 18 апреля 2023

Принята к печати: 27 апреля 2023

Доступно онлайн: 15 июня 2023

#### Ключевые слова:

Металлы

Энергия образования вакансий

Диффузия

Моделирование

Теория функционала плотности

#### Финансирование

Работа выполнена в соответствии с федеральным заданием Министерства образования и науки Российской Федерации (проект FSUN-2020-0014 (2019-0931)): «Исследования метастабильных структур, формируемых на поверхностях и границах раздела материалов при экстремальном внешнем воздействии».

#### Благодарности

Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ (соглашение с Минобрнауки № 13.ЦКП.21.0034).

#### АННОТАЦИЯ

**Введение.** К числу дефектов кристаллической структуры, оказывающих существенное влияние на процессы структурных преобразований при термической, химико-термической и термопластической обработке и других видах обработки металлических сплавов, относятся вакансии. Энергия формирования вакансий является одним из важнейших параметров, используемых для описания диффузионных процессов. Эффективный подход к определению этой величины основан на применении теории функционала плотности (ТФП), важнейшим достоинством которой является проведение расчетов без использования каких-либо параметров, определяемых эмпирическим путем. **Цель работы:** оценка методом ТФП энергии формирования вакансий в широко распространенных в машиностроении ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-металлах и сравнение результатов, полученных с использованием различных типов обменно-корреляционных функционалов (GGA и meta-GGA). **Теория выполнения расчетов.** Расчеты проводились на основании метода проекционных соединительных волн с использованием программного кода GPAW и среды атомного моделирования ASE. В качестве обменно-корреляционных функционалов использовались функционалы MGGAC, rMGGAC и функционал Пердью – Берка – Эрнзергофа. В процессе моделирования волновые функции описывались плоскими волнами. Энергия формирования дефекта оценивалась в сверхъячейках размером 3×3×3. Расчеты проводились для ОЦК-металлов (Li, Na, K, V, Cr, Fe, Rb, Nb, Mo, Cs, Ta, W), ГЦК-металлов (Al, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Pb, Co) и ГПУ-металлов (Be, Ti, Zr, Mg, Sc, Zn, Y, Ru, Cd, Hf, Os, Co, Re). **Результаты и обсуждение.** Сравнение расчетных значений энергии формирования вакансий свидетельствует о справедливости следующего соотношения величин:  $E_f^{PBE} < E_f^{MGGAC} \leq E_f^{rMGGAC}$ . Для значений, полученных с использованием свободно распространяемого кода GPAW, характерны те же закономерности, что и при использовании широко распространенного коммерческого программного пакета VASP. Применение функционалов PBE и MGGAC в большинстве случаев приводит к меньшей ошибке относительно экспериментальных значений по сравнению с функционалом rMGGAC.

**Для цитирования:** Оценка энергии формирования вакансий в ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-металлах с использованием теории функционала плотности / Ю.Ю. Эмурлаева, Д.В. Лазуренко, З.Б. Батаева, И.Ю. Петров, Г.Д. Довженко, Л.Д. Макагон, М.Н. Хомяков, К.И. Эмурлаев, И.А. Батаев // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2023. – Т. 25, № 2. – С. 104–116. – DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.2-104-116.

#### \*Адрес для переписки

Эмурлаева Юлия Юрьевна, ассистент

Новосибирский государственный технический университет,

пр. К. Маркса, 20,

630073, г. Новосибирск, Россия

 Тел.: 8 (383) 346-06-12, e-mail: [emurlaeva@corp.nstu.ru](mailto:emurlaeva@corp.nstu.ru)

## Введение

Точечные дефекты, в особенности вакансии, в значительной степени определяют характер многих явлений, имеющих место в металлах и сплавах. Присутствие вакансий является важнейшим фактором, который учитывают при качественном и количественном описании диффузионных процессов, сопутствующих термической и химико-термической обработке металлов. Так, например, рекристаллизация, развивающаяся в пластически деформированных материалах, основана на явлении самодиффузии, которое, в свою очередь, тесно связано с особенностями миграции вакансий [1, 2]. Процесс полигонизации в деформированных металлах тесно связан с переползанием краевых дислокаций – явлением, в процессе которого происходит испускание или поглощение вакансий [1, 2]. Вакансии оказывают существенное влияние на кинетику диффузионных фазовых превращений. Объединение множества вакансий считают одной из основных причин формирования так называемой пористости Киркендалла, наблюдаемой при диффузионной сварке некоторых сплавов [3–6]. Межузельные дефекты и вакансии также играют большую роль в процессе радиационного набухания, которое является одной из главных проблем в ядерной энергетике.

Важнейшим параметром, используемым для описания вакансий, является энергия их формирования. На сегодняшний день существует ряд экспериментальных методов, позволяющих проводить оценку энергии формирования вакансий. К ним относятся, в частности, методы, основанные на прецизионном измерении теплоемкости, анализе электросопротивления, а также дилатометрии и позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС, англ. *positron annihilation spectroscopy*, PAS) [7–9]. Следует отметить, что определение энергии формирования точечных дефектов опытным путем является чрезвычайно трудоемким процессом и характеризуется недостаточно высокой точностью.

Результатом интенсивного развития методов вычислительного материаловедения в приложении к анализу дефектов кристаллического строения является разработка эффективных расчетных методов, среди которых особо следует выделить метод функционала плотности. Тео-

рия функционала плотности (ТФП, англ. *density functional theory*, DFT) позволяет относительно просто определять энергию основного состояния для любого вещества [10] и не требует использования в расчетах каких-либо параметров, определяемых эмпирическим путем. Таким образом, энергия формирования точечного дефекта может быть оценена как разница значений энергии сверхъядерки, содержащей вакансию, и бездефектной сверхъядерки. Для сопоставления с экспериментально определенными параметрами полученное методом ТФП значение требует ряда дополнительных корректировок. Детали такого подхода подробно описаны в обзорных публикациях [11, 12].

Один из этапов ТФП-расчетов связан с выбором обменно-корреляционного функционала. Точная форма этого функционала в настоящее время неизвестна [13], по этой причине на практике используют его приближенные формы. Следует отметить, что, даже если выбранное приближение дает корректный результат при оценке некоторого физического свойства, оно может не подходить для оценки других физических свойств. Среди множества возможных моделей обменно-корреляционного функционала широко используются две: приближение локальной плотности (англ. *local density approximation*, LDA), которое основано на модели свободных электронов [13, 14], и обобщенное градиентное приближение (англ. *generalized gradient approximation*, GGA), учитывающее не только электронную плотность, но также и ее градиент в рассматриваемой точке пространства [15]. Как LDA-, так и GGA-модели основаны на ряде упрощений и по этой причине характеризуются определенной неточностью. Выбор того или иного корреляционно-обменного функционала зависит от типа решаемой задачи. Так, например, использование GGA-модели позволяет более точно оценивать когезионную энергию [16]. Следовательно, эта модель может эффективно применяться для расчета энергии формирования точечных дефектов, в том числе вакансий. Однако на практике погрешность расчета энергии формирования вакансий с использованием GGA-функционалов оказалась довольно высокой [17]. В обзорной работе К. Фрейзольдта с соавторами [11] отмечается, что по сравнению с GGA-функционалом LDA-функционал обеспечивает более высокую

точность оценки значений энергии формирования вакансий, обусловленную оценкой вклада энергии внутренней поверхности, которая возникает при удалении одного из атомов.

Разработка новых функционалов и применение их для расчета различных характеристик материалов, в том числе для оценки энергии образования вакансий, позволяет минимизировать отклонение расчетных данных от экспериментальных. В частности, в работе [18] сообщается о потенциальной эффективности meta-GGA-функционалов. Meta-GGA-функционалы содержат вторую производную от электронной плотности, а также учитывают плотность кинетической энергии электронов, следовательно, они могут быть более точными. Однако расчеты энергии формирования вакансий с использованием revTPSS – одного из наиболее часто применяемых meta-GGA функционалов – эту гипотезу не подтвердили [8]. Таким образом, поиск функционалов, позволяющих повысить точность расчета энергии формирования вакансий в металлических сплавах, остается актуальной задачей.

**Целью** настоящей работы являлась оценка методом ТФП энергии формирования вакансий в широко распространенных в машиностроении ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-металлах и сравнение результатов, полученных с использованием различных типов обменно-корреляционных функционалов (GGA и meta-GGA). Результаты работы имеют значение для анализа эффективности метода ТФП при определении энергии формирования точечных дефектов. Кроме того, полученные данные могут быть использованы в справочных целях при моделировании диффузионных процессов.

### Теория выполнения расчетов

Расчеты проводились на основании метода проекционных соединительных волн с использованием программного кода GPAW [19, 20] и среды атомного моделирования ASE [21], реализованных на языке программирования Python. В качестве обменно-корреляционных функционалов применялись широко распространенный функционал Пердью – Берка – Эрнзергофа (англ. *Perdew-Burke-Ernzerhof*, PBE) [22], относящийся к семейству GGA, а также функционалы MGGAC [23] и rMGGAC [24]. Функционал

MGGAC, предложенный авторами работы [23], предназначен для вычислений в области квантовой химии и физики твердого тела. Разработчики этой модели объединили полученный обменный функционал meta-GGA с корреляционным функционалом в приближении GGA. Такое сочетание позволяет с высокой точностью определять структурные и энергетические свойства твердых тел. Функционал rMGGAC, предложенный С. Яном с соавторами [24], учитывает большое несоответствие корреляционной энергии MGGAC для атомов и ионов.

При выполнении моделирования волновые функции описывались плоскими волнами. Энергетический порог для волновых функций составлял 500 эВ. Общее количество точек в  $k$ -сетке, построенной по методу Монкхорста – Пака, было равно 27 ( $3 \times 3 \times 3$  вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ ) для выбранных функционалов (PBE, MGGAC и rMGGAC). Для улучшения сходимости по отношению к дискретизации зоны Бриллюэна применялось распределение Марцари – Вандербиля (холодное размывание) с параметром температурного уширения 0,2 эВ [25]. Энергия формирования дефекта оценивалась в сверхъячейках размером  $3 \times 3 \times 3$ . Подробная информация об использованных в расчетах параметрах приведена в приложении А.

Расчеты проводились для следующих металлов:

- 1) ОЦК-металлы: Li, Na, K, V, Cr, Fe, Rb, Nb, Mo, Cs, Ta, W;
- 2) ГЦК-металлы: Al, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Pb, Co;
- 3) ГПУ-металлы: Be, Ti, Zr, Mg, Sc, Zn, Y, Ru, Cd, Hf, Os, Co, Re.

Для расчета энергии формирования точечного дефекта  $X$  с использованием метода ТФП может быть применена следующая формула [11]:

$$E^f[X^q] = E_{tot}[X^q] - E_{tot}[bulk] - \sum_i n_i \mu_i + qE_F + E_{corr}, \quad (1)$$

где  $E^f[X^q]$  – энергия дефекта  $X$ , имеющего заряд  $q$ ;  $E_{tot}[X^q]$  – полная энергия сверхъячейки, содержащей дефект;  $E_{tot}[bulk]$  – полная энергия идеальной сверхъячейки;  $n_i$  – число атомов элемента  $i$ , которые были добавлены в сверхъячейку (в этом случае принимается  $n_i > 0$ ) либо уда-

лены из сверхъядерной (в этом случае считается, что  $n_i < 0$ ), чтобы сформировать дефект;  $\mu_i$  – химический потенциал добавленных или удаленных атомов;  $E_F$  – энергия Ферми;  $E_{corr}$  – слагаемое, учитывающее конечное количество  $k$ -точек при расчете так называемых мелких примесей (термин, распространенный в физике полупроводниковых материалов).

В случае единичной вакансии в чистом металле  $q = 0$ ;  $E_{corr} = 0$ ;  $i = 1$ ;  $n_1 = n = -1$ . Таким образом, выражение (1) существенно упрощается и принимает вид

$$E^f[vac] = E_{tot}[vac] - E_{tot}[bulk] + \mu, \quad (2)$$

где – химический потенциал анализируемого металла (в ТФП-расчетах часто используется химический потенциал одноэлементного соединения [26]).

Другими словами, энергия формирования вакансии может быть найдена как разница энергий между сверхъядерной, содержащей вакансию, и идеальной сверхъядерной. Однако полная энергия представляет собой экстенсивную величину, т. е. энергия системы возрастает пропорционально количеству атомов, содержащихся в ней. Очевидно, что в сверхъядерной, содержащей вакансию, имеется на один атом меньше, чем в идеальной. Таким образом, ее энергия (без учета эффекта, который вносит вакансия) будет меньше по сравнению с энергией идеальной сверхъядерной. По этой причине, чтобы выделить лишь вклад, создаваемый вакансией, необходимо к получившейся разнице в соответствии с формулой (2) добавить химический потенциал удаленного атома. Следует отметить, что в полупроводниках и ионных кристаллах проблема определения энергии формирования точечного дефекта значительно сложнее, чем в металлах [11].

## Результаты и их обсуждение

Известно, что энергия формирования вакансий во многих металлах хорошо описывается зависимостью

$$E_f \approx AkT_m, \quad (3)$$

где  $T_m$  – температура плавления (К),  $k$  – постоянная Больцмана,  $A$  – коэффициент пропорциональности, значение которого примерно равно

10 [27]. Й. Хаяшиучи с соавторами полагали, что такая зависимость между энергией формирования вакансии и температурой плавления обусловлена схожестью процессов движения атомов при образовании вакансии, а также при их движении на границе «расплав – твердое тело» в процессе плавления. Согласно предложенной ими теории  $A \approx 9,7$ .

На рис. 1 представлены результаты проведенных исследований в координатах  $E_f - T_m$ . Можно отметить, что тенденция роста энергии формирования вакансий с увеличением температуры нагрева материала хорошо прослеживается при анализе данных, полученных различными методами. Зафиксированные в работе тенденции имеют схожий характер с ТФП-расчетами, которые Б. Медасани с соавторами [8] провели в программе VASP. Отмеченный факт свидетельствует о целесообразности применения свободно распространяемого кода GPAW в качестве альтернативы широко используемому коммерческому программному обеспечению VASP. Обобщение результатов расчетов и результаты, полученные другими авторами (в том числе результаты экспериментальных исследований), представлены в приложении Б.

Величина коэффициента пропорциональности  $A$ , оцененная на основании результатов ПАС, составляет  $\sim 12,1$ , что несколько превышает значение 10, предложенное в работах [27–29]. При вычислении энергии вакансии с использованием функционалов PBE, MGGAC и rMGGAC значения  $A$  соответственно равны  $\sim 11,6$ ,  $\sim 13,9$  и  $\sim 17,0$ . Таким образом, результаты, полученные с использованием широко распространенного корреляционно-обменного функционала PBE, в среднем оказываются существенно ближе к экспериментальным данным.

Разброс результатов расчетов относительно экспериментальных данных можно оценить по величине среднеквадратичной ошибки (MSE). В настоящей работе этот параметр вычисляли в соответствии с формулой

$$MSE = \frac{\sum (E_f^{calc_i} - E_f^{exp_i})^2}{n}, \quad (4)$$

где  $E_f^{calc_i}$  и  $E_f^{exp_i}$  – расчетные и экспериментальные значения энергии формирования вакансий для  $i$ -го элемента соответственно. Следует

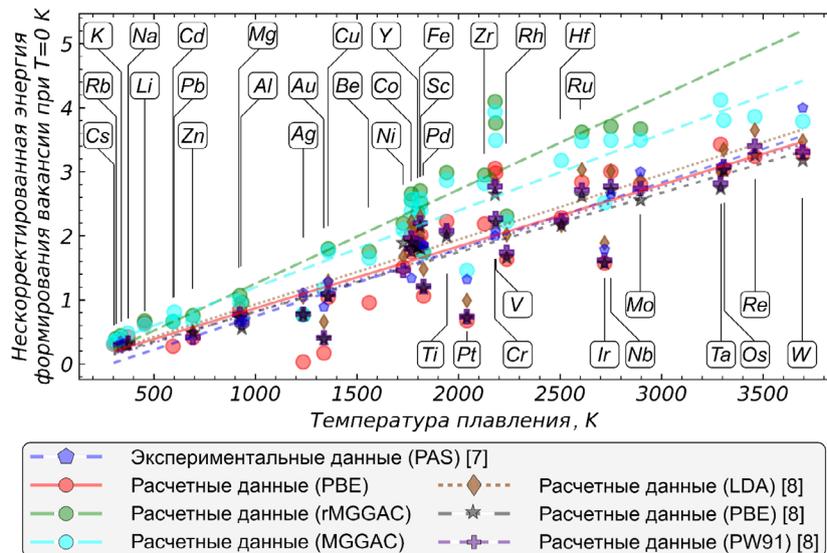


Рис. 1. Энергия формирования вакансий в различных металлах в зависимости от их температуры плавления

Fig. 1. Vacancy formation energy in various metals according to its melting point

отметить, что в настоящем исследовании использовались только экспериментальные значения энергии формирования вакансии, измеренные методом ПАС [7]. Экспериментальные данные в указанной работе представлены лишь для некоторых элементов, а для значительного количества расчетных данных отклонение от экспериментальных значений оставалось неизвестным и по этой причине при оценке величины  $MSE$  не учитывалось.

Значения  $MSE$  для функционалов PBE и MGGAC близки (0,66 и 0,64 эВ<sup>2</sup> соответственно). При использовании rMGGAC величина среднеквадратичной ошибки существенно больше (1,11 эВ<sup>2</sup>).

Рис. 2 позволяет сравнить рассчитанные в настоящей работе значения энергии формирования вакансий с экспериментальными результатами. Сравнение проведено на основе подхода, примененного Б. Медасани с соавторами в работе [8]. Из представленных данных следует, что применение функционалов rMGGAC и MGGAC приводит к некоторому завышению расчетных данных относительно экспериментальных. Значения энергии формирования вакансии, вычисленные с использованием широко распространенного функционала PBE, достаточно равномерно распределены относительно линии  $y = x$ . В общем случае для полученных результатов характерна тенденция следующего вида:

$E_f^{PBE} < E_f^{MGGAC} \leq E_f^{rMGGAC}$ , что хорошо коррелирует с результатами работы Б. Медасани с соавторами [8].

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что закономерности, зафиксированные расчетным путем, соответствуют экспериментальным данным. В частности, выше отмечалась характерная зависимость энергии формирования вакансии от температуры плавления материала. Тем не менее энергию формирования вакансии, рассчитанную методом ТФП, без введения дополнительных коррекций в последующих вычислениях использовать затруднительно. Например, равновесная концентрация вакансий и коэффициент диффузии экспоненциально зависят от энергии формирования вакансий, что делает эти параметры чрезвычайно чувствительными к ошибке в определении последней. В соответствии с работой [30] для получения адекватной оценки равновесной концентрации дефектов при комнатной температуре необходимо знать энергию формирования вакансии с точностью до 0,025 эВ. Из представленных данных следует, что без проведения дополнительных коррекций такая точность недостижима. Одним из подходов, используемых для апостериорной коррекции энергии формирования вакансии, является учет энергии образования свободной поверхности внутри кристалла, появление которой вызвано удалением одного из атомов [30].

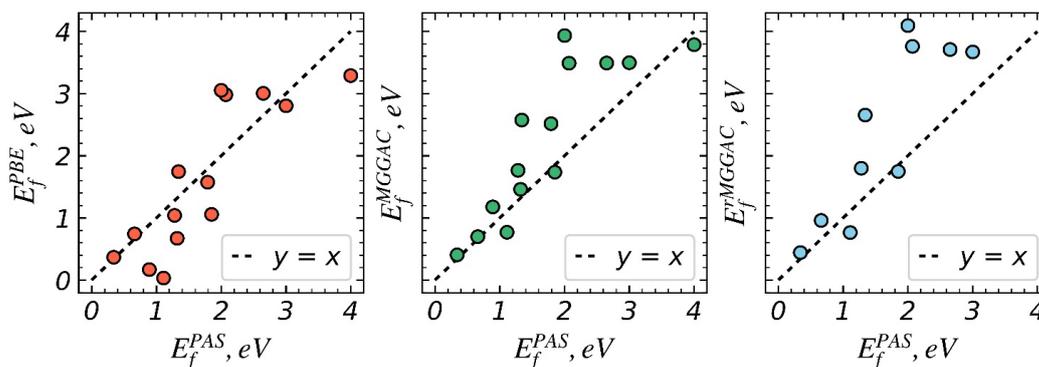


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных значений энергии формирования вакансии для обменно-корреляционных функционалов PBE (а), rMGGAC (б) и MGGAC (в). Пунктирная линия, представляющая  $y = x$ , изображена на графиках с целью удобства анализа полученных данных

Fig. 2. Comparison of experimental and computed values of the vacancy formation energy for the exchange-correlation functionals PBE (a), rMGGAC (b) and MGGAC (c). The dotted line representing the function  $y = x$  is shown on the graphs for the convenience of analyzing the obtained data

## Выводы

С использованием моделирования методом ТФП в работе проведен анализ энергии формирования вакансий в ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-металлах. На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы.

1. Применение ТФП является эффективным подходом к проблеме оценки энергии формирования точечных дефектов. Для значений, полученных с использованием свободно распространяемого кода GPAW, характерны те же закономерности, что и при использовании широко распространенного коммерческого программного пакета VASP. В дальнейших работах целесообразно сравнить эффективность применения обоих пакетов с позиции обеспечения точности и скорости выполнения расчетов.

2. Использование функционалов PBE и MGGAC в большинстве случаев приводит к меньшей ошибке относительно экспериментальных значений по сравнению с функционалом rMGGAC.

3. Сравнение расчетных значений энергии формирования вакансий свидетельствует о справедливости следующего соотношения величин:  $E_f^{PBE} < E_f^{MGGAC} \leq E_f^{rMGGAC}$ .

4. Несмотря на наличие общих закономерностей, значения энергии формирования вакансий, получаемые расчетным путем, могут существенно отличаться от экспериментальных данных. Таким образом, рассчитанные для

$T = 0$  К значения энергии формирования вакансий можно использовать лишь в сравнительных исследованиях. Для повышения точности расчетные значения энергии формирования вакансий должны подвергаться дополнительной коррекции.

## Список литературы

1. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. – 3-е изд. – М.: МИСиС, 2005. – 432 с. – ISBN 5-87623-103-7.
2. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena. – 2nd ed. – Elsevier, 2004. – 605 p. – DOI: 10.1016/B978-0-08-044164-1.X5000-2.
3. Siegel R.W. Vacancy concentrations in metals // Journal of Nuclear Materials. – 1978. – Vol. 69–70. – P. 117–146. – DOI: 10.1016/0022-3115(78)90240-4.
4. Mehrer H. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. – Springer, 2007. – 673 p. – DOI: 10.1007/978-3-540-71488-0.
5. Smigelskas A.D., Kirkendall E.O. Zinc diffusion in alpha brass // Transactions of AIME. – 1947. – Vol. 171. – P. 130–142.
6. Thermodynamics, diffusion and the Kirkendall effect in solids / A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen, S. Divinski. – Springer, 2014. – 530 p. – DOI: 10.1007/978-3-319-07461-0.
7. Kraftmakher Y. Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals // Physics Reports. – 1998. – Vol. 299, iss. 2–3. – P. 79–188. – DOI: 10.1016/S0370-1573(97)00082-3.

8. Vacancy formation energies in metals: A comparison of MetaGGA with LDA and GGA exchange–correlation functionals / B. Medasani, M. Haranczyk, A. Canning, M. Asta // *Computational Materials Science*. – 2015. – Vol. 101. – P. 96–107. – DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.01.018.
9. Temperature dependence of the Gibbs energy of vacancy formation of fcc Ni / Y. Gong, B. Grabowski, A. Glensk, F. Körmann, J. Neugebauer, R.C. Reed // *Physical Review B*. – 2018. – Vol. 97. – P. 214106. – DOI: 10.1103/physrevb.97.214106.
10. Stabilization of  $Ti_5Al_{11}$  at room temperature in ternary Ti–Al–Me (Me = Au, Pd, Mn, Pt) systems / D.V. Lazurenko, G.D. Dovzhenko, V.V. Lozanov, I.Y. Petrov, T.S. Ogneva, K.I. Emurlaev, I.A. Bataev // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 944. – P. 169244. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.169244.
11. First-principles calculations for point defects in solids / C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, C.G. Van de Walle // *Reviews of Modern Physics*. – 2014. – Vol. 86, iss. 1. – P. 253–305. – DOI: 10.1103/revmodphys.86.253.
12. Calculating free energies of point defects from ab initio / X. Zhang, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer // *Computational Materials Science*. – 2018. – Vol. 148. – P. 249–259. – DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.
13. *Giustino F.* Materials modelling using density functional theory: properties and predictions. – Oxford University Press, 2014. – 286 p.
14. *Kohn W., Sham L.J.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Physical Review*. – 1965. – Vol. 140, iss. 4A. – P. A1133–A1138. – DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
15. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 46, iss. 11. – P. 6671–6687. – DOI: 10.1103/PhysRevB.46.6671.
16. Application of generalized gradient approximations: The diamond– $\beta$ -tin phase transition in Si and Ge / N. Moll, M. Bockstedte, M. Fuchs, E. Pehlke, M. Scheffler // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 52, iss. 4. – P. 2550–2556. – DOI: 10.1103/PhysRevB.52.2550.
17. Efficacy of surface error corrections to density functional theory calculations of vacancy formation energy in transition metals / P.K. Nandi, M.C. Valsakumar, Sh. Chandra, H.K. Sahu, C.S. Sundar // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – Vol. 22. – P. 345501. – DOI: 10.1088/0953-8984/22/34/345501.
18. Density functional study of vacancies and surfaces in metals / L. Delczeg, E.K. Delczeg-Czirjak, B. Johansson, L. Vitos // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2011. – Vol. 23. – P. 045006. – DOI: 10.1088/0953-8984/23/4/045006.
19. *Mortensen J.J., Hansen L.B., Jacobsen K.W.* Real-space grid implementation of the projector augmented wave method // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71, iss. 3. – P. 035109. – DOI: 10.1103/PhysRevB.71.035109.
20. Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method / J. Enkovaara, C. Rostgaard, J.J. Mortensen et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – Vol. 22. – P. 243202. – DOI: 10.1088/0953-8984/22/25/253202.
21. The atomic simulation environment – A Python library for working with atoms / J. Enkovaara, C. Rostgaard, J.J. Mortensen et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2017. – Vol. 29, iss. 27. – P. 273002. – DOI: 10.1088/1361-648X/aa680e.
22. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 77, iss. 18. – P. 3865–3868. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
23. Relevance of the Pauli kinetic energy density for semilocal functionals / B. Patra, S. Jana, L.A. Constantin, P. Samal // *Physical Review B*. – 2019. – Vol. 100. – P. 155140. – DOI: 10.1103/PhysRevB.100.155140.
24. Improving the applicability of the Pauli kinetic energy density based semilocal functional for solids / S. Jana, S.K. Behera, S. Smiga, L.A. Constantin, P. Samal // *New Journal of Physics*. – 2021. – Vol. 23. – P. 063007. – DOI: 10.1088/1367-2630/abfd4d.
25. Thermal contraction and disordering of the Al(110) surface / N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, M.C. Payne // *Physical Review Letters*. – 1999. – Vol. 82, iss. 16. – P. 3296–3299. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.3296.
26. *Emery A.A., Wolverton C.* High-throughput DFT calculations of formation energy, stability and oxygen vacancy formation energy of  $ABO_3$  perovskites // *Scientific Data*. – 2017. – Vol. 4. – P. 170153. – DOI: 10.1038/sdata.2017.153.
27. *Hayashiuchi Y., Hagihara T., Okada T.* A new interpretation of proportionality between vacancy formation energy and melting point // *Physica B+C*. – 1982. – Vol. 115, iss. 1. – P. 67–71. – DOI: 10.1016/0378-4363(82)90056-0.
28. *Franklin A.D.* Statistical thermodynamics of point defects in crystals // *Point Defects in Solids*. – Boston, MA: Springer, 1972. – P. 1–101. – DOI: 10.1007/978-1-4684-2970-1\_1.
29. *Doyama M., Koehler J.S.* The relation between the formation energy of a vacancy and the nearest neighbor interactions in pure metals and liquid metals // *Acta Metallurgica*. – 1976. – Vol. 24, iss. 9. – P. 871–879. – DOI: 10.1016/0001-6160(76)90055-9.
30. *Mattsson T.R., Mattsson A.E.* Calculating the vacancy formation energy in metals: Pt, Pd, and Mo // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66. – P. 214110. – DOI: 10.1103/PhysRevB.66.214110.

Подробная информация о параметрах, использованных при проведении расчетов  
Detailed information about the parameters used in the computations

Таблица 1

Table 1

Сведения о металлах, используемые при проведении расчетов методом ТФП  
Details about metals used for DFT computations

Металл / Metal	Структура решетки / Lattice type	Пространственная группа симметрии / Space group	Параметры решетки, Å / Lattice parameters, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Al	ГЦК / FCC	225	4,0509		
Ni			3,5240		
Cu			3,6149		
Rh			3,8000		
Pd			3,8889		
Ag			3,8889		
Ir			3,8390		
Pt			3,9230		
Au			4,0773		
Pb			4,9500		
Co			3,4200		
Li			ОЦК / BCC	229	3,5100
Na	4,2830				
K	5,3100				
V	3,0235				
Cr	2,8848				
Fe	2,8620				
Rb	5,6600				
Nb	3,3030				
Mo	3,1463				
Ta	3,3110				
W	3,1648				
Be	ГПУ / HCP	194			2,2860
Zr			3,2340	5,1480	
Mg			3,2092	5,2099	
Sc			3,3130	5,2760	
Zn			2,6575	4,9340	
Y			3,6435	5,7272	
Ru			2,7040	4,4000	
Cd			2,9790	5,6140	
Hf			3,1930	5,0520	
Os			2,7350	4,3200	
Ti			2,9400	4,6800	
Co			2,5071	4,0686	
Re	2,7600	4,4000			

**Параметры расчетов энергии сверхъячеек, находящихся в идеальном состоянии,  
и сверхъячеек, содержащих единичную вакансию**

**Parameters for calculating the energy of bulk and vacancy supercells**

Функционал / Functional	Кристаллическая решетка / Lattice type	$N$	$k$	$E_{PW}$	$MV$	$n$	$n_v$
PBE	ГЦК / FCC	3×3×3	3×3×3	500	0,2	108	107
	ОЦК / BCC					54	53
	ГПУ / HCP					108	107
MGGAC	ГЦК					54	53
	ОЦК					108	107
	ГПУ					54	53
rMGGAC	ГЦК					108	107
	ОЦК					54	53
	ГПУ					108	107

**Примечание.**  $E_{PW}$  – отсечка кинетической энергии, определяющая количество плоских волн, эВ;  $MV$  – величина температурного уширения в распределении Марцари – Вандербильта, эВ;  $n$  и  $n_v$  – количество атомов в идеальной сверхъячейке и сверхъячейке с единичной вакансией. Для всех вычислений были заданы периодические граничные условия.

**Note:**  $E_{PW}$  – kinetic energy cutoff that determines the number of plane waves, eV;  $MV$  – the magnitude of the temperature broadening in the Marzari-Vanderbilt distribution, eV;  $n$  and  $n_v$  – the number of atoms in an ideal supercell and a supercell with a single vacancy. For all computations, periodic boundary conditions were set.

**Приложение Б  
Appendix B**

**Значения энергий формирования вакансий в различных элементах  
Values of vacancy formation energies in various elements**

**Значения энергии формирования вакансий (эВ), вычисленные в настоящей работе с использованием корреляционно-обменных функционалов PBE, MGGAC, Meta-GGA, а также данные работ [8] (расчетные значения) и [7] (результаты ПАС)**

**Values of vacancy formation energies (eV) calculated in this work using the correlation-exchange functionals PBE, MGGAC, MetaGGA, along with the data from [8] (calculated values) and [7] (results of PAS)**

№	Металл / Metal	Кристаллическая решетка / Lattice	PBE	MGGAC	rMGGAC	LDA [8]	PBE [8]	PW91 [8]	PAS [7]
1	Be	ГПУ / HCP	0,96	1,65	1,75	–	–	–	–
2	Mg		0,85	0,96	1,07	0,8	0,77	0,72	–
3	Sc		2,01	2,4	2,51	1,97	1,86	1,8	–
4	Zn		0,41	0,68	0,76	0,5	0,42	0,49	–
5	Y		1,92	2,28	2,37	1,91	1,87	1,82	–
6	Ru		2,84	3,48	3,62	3,03	2,71	2,62	–
7	Cd		0,28	0,66	0,66	–	–	–	–
8	Hf		2,29	3,18	–	2,17	2,24	2,16	–
9	Os		3,04	3,8	–	3,35	3,08	3,02	–
10	Ti		2,23	2,87	2,99	2,08	2,08	1,99	–
11	Co		2,04	2,39	2,56	2,22	1,96	1,9	–
12	Re		3,24	3,86	–	3,65	3,4	3,26	–
13	Zr		2,19	2,82	2,95	–	–	–	–

Окончание табл. 3

End of the tab.3

№	Металл / Metal	Кристаллическая решетка / Lattice	PBE	MGGAC	rMGGAC	LDA [8]	PBE [8]	PW91 [8]	PAS [7]	
14	Li	ОЦК / BCC	0,64	0,61	0,67	–	–	–	–	
15	Na		0,43	0,48	–	0,34	0,33	0,31	–	
16	K		0,37	0,41	0,44	0,33	0,3	0,29	0,34	
17	V		2,98	3,49	3,76	–	2,27	2,2	2,07	
18	Cr		3,05	3,93	4,1	2,85	2,77	2,65	2,0	
19	Fe		1,86	2,58	2,71	2,3	2,2	2,14	–	
20	Rb		0,32	0,37	0,4	–	–	–	–	
21	Nb		3,0	3,49	3,71	3,01	2,77	2,71	2,65	
22	Mo		2,81	3,5	3,67	2,87	2,74	2,56	3,0	
23	Cs		0,31	0,32	–	–	–	–	–	
24	Ta		3,43	4,12	–	2,99	2,82	2,74	–	
25	W		3,29	3,79	–	3,48	3,31	3,18	4,0	
26	Al		ГЦК / FCC	0,74	0,7	0,96	0,71	0,65	0,56	0,66
27	Ni			1,51	2,09	2,19	1,68	1,46	1,89	–
28	Cu	1,04		1,77	1,8	1,29	1,09	1,05	1,28	
29	Rh	1,64		2,22	2,31	2,02	1,74	1,66	–	
30	Pd	1,06		1,74	1,75	1,48	1,21	1,18	1,85	
31	Ag	0,03		0,77	0,77	1,05	0,78	0,77	1,11	
32	Ir	1,57		2,52	–	1,89	1,62	1,57	1,79	
33	Pt	0,67		1,46	–	0,99	0,74	0,72	1,32	
34	Au	0,17		1,18	–	0,66	0,41	0,39	0,89	
35	Co	1,75		2,58	2,66	2,1	1,8	1,76	1,34	
36	Pb	–		0,81	–	–	–	–	–	

## Конфликт интересов

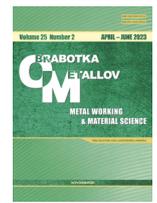
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2023 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).



# Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)



## Evaluation of vacancy formation energy for BCC-, FCC-, and HCP-metals using density functional theory

Yulia Emurlaeva<sup>1, a, \*</sup>, Daria Lazurenko<sup>1, b</sup>, Zinaida Bataeva<sup>2, c</sup>, Ivan Petrov<sup>3, d</sup>, Gleb Dovzhenko<sup>4, e</sup>,  
 Lubov Makogon<sup>2, f</sup>, Maksim Khomyakov<sup>5, g</sup>, Kemal Emurlaev<sup>1, h</sup>, Ivan Bataev<sup>1, i</sup>

<sup>1</sup> Novosibirsk State Technical University, 20 Prospekt K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

<sup>2</sup> Siberian State University of water transport, 33 Schetinkina str., Novosibirsk, 630099, Russian Federation

<sup>3</sup> Novosibirsk State University, 1 Pirogova str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

<sup>4</sup> Siberian Circular Photon Source "SKIF" Borekov Institute of Catalysis of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (SRF "SKIF"), 1 Nikol'skii pr., Kol'tsovo, 630559, Russian Federation

<sup>5</sup> Institute of Laser Physics of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 15B Prospekt Ak. Lavrentieva, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

<sup>a</sup> <https://orcid.org/0000-0003-4835-4134>, [emurlaeva@corp.nstu.ru](mailto:emurlaeva@corp.nstu.ru), <sup>b</sup> <https://orcid.org/0000-0002-2866-5237>, [pavlyukova\\_87@mail.ru](mailto:pavlyukova_87@mail.ru),

<sup>c</sup> <https://orcid.org/0000-0001-5027-6193>, [bataevazb@ngs.ru](mailto:bataevazb@ngs.ru), <sup>d</sup> <https://orcid.org/0000-0002-7968-1130>, [ivan77766600@outlook.com](mailto:ivan77766600@outlook.com),

<sup>e</sup> <https://orcid.org/0000-0003-0615-0643>, [g.dovzhenko@skif.ru](mailto:g.dovzhenko@skif.ru), <sup>f</sup> <https://orcid.org/0009-0006-1463-0697>, [ledimakagon@mail.ru](mailto:ledimakagon@mail.ru),

<sup>g</sup> <https://orcid.org/0000-0001-8095-2092>, [mnkhomy@gmail.com](mailto:mnkhomiy@gmail.com), <sup>h</sup> <https://orcid.org/0000-0002-1114-6799>, [emurlaev@corp.nstu.ru](mailto:emurlaev@corp.nstu.ru),

<sup>i</sup> <https://orcid.org/0000-0003-2871-0269>, [i.bataev@corp.nstu.ru](mailto:i.bataev@corp.nstu.ru)

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received: 10 April 2023

Revised: 18 April 2023

Accepted: 27 April 2023

Available online: 15 June 2023

#### Keywords:

Metals

Vacancy formation energy

Diffusion

Simulation

Density functional theory

#### Funding

This study was funded by the Federal Task of Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project FSUN-2020-0014 (2019-0931): "Investigations of Metastable Structures Formed on Material Surfaces and Interfaces under Extreme External Impacts").

#### Acknowledgements:

Researches were conducted at core facility of NSTU "Structure, mechanical and physical properties of materials".

### ABSTRACT

**Introduction.** Vacancies are among the crystal lattice defects that have a significant effect on the structural transformations processes during thermal, chemical-thermal, thermomechanical, and other types of alloys treatment. The vacancy formation energy is one of the most important parameters used to describe diffusion processes. An effective approach to its definition is based on the use of the *density functional theory* (DFT). The main advantage of this method is to carry out computations without any parameters defined empirically. **The purpose of the work** is to estimate vacancy formation energy of BCC-, FCC- and HCP-metals widely used in mechanical engineering and to compare these findings obtained using various exchange-correlation functionals (*GGA* and *meta-GGA*). **Computation procedure.** The computations were carried out using the projector-augmented wave method using the *GPW* code and the atomic simulation environment (*ASE*). The *Perdew-Burke-Ernzerhof*, *MGGAC* and *rMGGAC* functionals were used. The wave functions were described by plane waves within simulations. Vacancies formation energy was evaluated using supercells approach with a size  $3 \times 3 \times 3$ . Computations were carried out for BCC-metals (*Li, Na, K, V, Cr, Fe, Rb, Nb, Mo, Cs, Ta, W*), FCC-metals (*Al, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Pb, Co*) and HCP-metals (*Be, Ti, Zr, Mg, Sc, Zn, Y, Ru, Cd, Hf, Os, Co, Re*). **Results and discussion.** A comparison of the defined vacancy formation energies indicates the validity of the following ratio of values:  $E_f^{PBE} < E_f^{MGGAC} \leq E_f^{rMGGAC}$ . The values

obtained using the open source *GPW* code are characterized by the same patterns as for widely spread commercially distributed program *VASP*. It was revealed that the use of the *PBE* and *MGGAC* functionals leads to a slight deviation relative to the experimentally determined vacancies formation energy in contrast to the computations using *rMGGAC*.

**For citation:** Emurlaeva Yu.Yu., Lazurenko D.V., Bataeva Z.B., Petrov I.Yu., Dovzhenko G.D., Makogon L.D., Khomyakov M.N., Emurlaev K.I., Bataev I.A. Evaluation of vacancy formation energy for BCC-, FCC-, and HCP-metals using density functional theory. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2023, vol. 25, no. 2, pp. 104–116. DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.2-104-116. (In Russian).

#### \* Corresponding author

Emurlaeva Yu. Yu., Assistant

Novosibirsk State Technical University,

20 Prospekt K. Marksa,

630073, Novosibirsk, Russian Federation

Tel.: 8 (383) 346-06-12, e-mail: [emurlaeva@corp.nstu.ru](mailto:emurlaeva@corp.nstu.ru)

## References

1. Gorelik S.S., Dobatkin S.V., Kaputkina L.M. *Rekristallizatsiya metallov i splavov* [Recrystallization of metals and alloys]. Moscow, MISiS Publ., 2005. 432 p. ISBN: 5-87623-103-7.
2. Humphreys F.J., Hatherly M. *Hatherly recrystallization and related annealing phenomena*. 2nd ed. Elsevier, 2004. 605 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-044164-1.X5000-2.
3. Siegel R.W. Vacancy concentrations in metals. *Journal of Nuclear Materials*, 1978, vol. 69–70, pp. 117–146. DOI: 10.1016/0022-3115(78)90240-4.
4. Mehrer H. *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. Springer, 2007. 673 p. DOI: 10.1007/978-3-540-71488-0.
5. Smigelskas A.D., Kirkendall E.O. Zinc diffusion in alpha brass. *Transactions of AIME*, 1947, vol. 171, pp. 130–142.
6. Paul A., Laurila T., Vuorinen V., Divinski S. *Thermodynamics, diffusion and the Kirkendall effect in solids*. Springer, 2014. 530 p. DOI: 10.1007/978-3-319-07461-0.
7. Kraftmakher Y. Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals. *Physics Reports*, 1998, vol. 299, iss. 2–3, pp. 79–188. DOI: 10.1016/s0370-1573(97)00082-3.
8. Medasani B., Haranczyk M., Canning A., Asta M. Vacancy formation energies in metals: A comparison of MetaGGA with LDA and GGA exchange–correlation functionals. *Computational Materials Science*, 2015, vol. 101, pp. 96–107. DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.01.018.
9. Gong Y., Grabowski B., Glensk A., Körmann F., Neugebauer J., Reed R.C. Temperature dependence of the Gibbs energy of vacancy formation of fcc Ni. *Physical Review B*, 2018, vol. 97, p. 214106. DOI: 10.1103/physrevb.97.214106.
10. Lazurenko D.V., Dovzhenko G.D., Lozanov V.V., Petrov I.Y., Ogneva T.S., Emurlaev K.I., Bataev I.A. Stabilization of  $Ti_3Al_{11}$  at room temperature in ternary Ti–Al–Me (Me = Au, Pd, Mn, Pt) systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol. 944, p. 169244. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.169244.
11. Freysoldt C., Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J., Kresse G., Janotti A., Van de Walle C.G. First-principles calculations for point defects in solids. *Reviews of Modern Physics*, 2014, vol. 86, iss. 1, pp. 253–305. DOI: 10.1103/revmodphys.86.253.
12. Zhang X., Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J. Calculating free energies of point defects from ab initio. *Computational Materials Science*, 2018, vol. 148, pp. 249–259. DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.
13. Giustino F. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014. 286 p.
14. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 1965, vol. 140, iss. 4A, pp. A1133–A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
15. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M., Singh D.J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 1992, vol. 46, iss. 11, pp. 6671–6687. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.6671.
16. Moll N., Bockstedte M., Fuchs M., Pehlke E., Scheffler M. Application of generalized gradient approximations: The diamond– $\beta$ -tin phase transition in Si and Ge. *Physical Review B*, 1995, vol. 52, iss. 4, pp. 2550–2556. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.2550.
17. Nandi P.K., Valsakumar M.C., Chandra Sh., Sahu H.K., Sundar C.S. Efficacy of surface error corrections to density functional theory calculations of vacancy formation energy in transition metals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010, vol. 22, p. 345501. DOI: 10.1088/0953-8984/22/34/345501.
18. Delczeg L., Delczeg-Czirjak E.K., Johansson B., Vitos L. Density functional study of vacancies and surfaces in metals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, vol. 23, p. 045006. DOI: 10.1088/0953-8984/23/4/045006.
19. Mortensen J.J., Hansen L.B., Jacobsen K.W. Real-space grid implementation of the projector augmented wave method. *Physical Review B*, 2005, vol. 71, iss. 3, p. 035109. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.035109.
20. Enkovaara J., Rostgaard C., Mortensen J.J., et al. Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010, vol. 22, p. 243202. DOI: 10.1088/0953-8984/22/25/253202.
21. Enkovaara J., Rostgaard C., Mortensen J.J., et al. The atomic simulation environment – A Python library for working with atoms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017, vol. 29, iss. 27, p. 273002. DOI: 10.1088/1361-648X/aa680e.
22. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, iss. 18, pp. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

23. Patra B., Jana S., Constantin L.A., Samal P. Relevance of the Pauli kinetic energy density for semilocal functionals. *Physical Review B*, 2019, vol. 100, p. 155140. DOI: 10.1103/PhysRevB.100.155140.
24. Jana S., Behera S.K., Smiga S., Constantin L.A., Samal P. Improving the applicability of the Pauli kinetic energy density based semilocal functional for solids. *New Journal of Physics*, 2021, vol. 23, p. 063007. DOI: 10.1088/1367-2630/abfd4d.
25. Marzari N., Vanderbilt D., De Vita A., Payne M.C. Thermal contraction and disordering of the Al(110) surface. *Physical Review Letters*, 1999, vol. 82, iss. 16, pp. 3296–3299. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.3296.
26. Emery A.A., Wolverton C. High-throughput DFT calculations of formation energy, stability and oxygen vacancy formation energy of ABO<sub>3</sub> perovskites. *Scientific Data*, 2017, vol. 4, p. 170153. DOI: 10.1038/sdata.2017.153.
27. Hayashiuchi Y., Hagihara T., Okada T. A new interpretation of proportionality between vacancy formation energy and melting point. *Physica B+C*, 1982, vol. 115, iss. 1, pp. 67–71. DOI: 10.1016/0378-4363(82)90056-0.
28. Franklin A.D. Statistical thermodynamics of point defects in crystals. *Point Defects in Solids*. Boston, MA, Springer, 1972, p. 1–101. DOI: 10.1007/978-1-4684-2970-1\_1.
29. Doyama M., Koehler J.S. The relation between the formation energy of a vacancy and the nearest neighbor interactions in pure metals and liquid metals. *Acta Metallurgica*, 1976, vol. 24, iss. 9, pp. 871–879. DOI: 10.1016/0001-6160(76)90055-9.
30. Mattsson T.R., Mattsson A.E. Calculating the vacancy formation energy in metals: Pt, Pd, and Mo. *Physical Review B*, 2002, vol. 66, p. 214110. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.214110.

## Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2023 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).