

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ $\text{Ni}_{20-x}\text{Co}_x$. МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Г.П. Вяткин, С.И. Морозов

Работа посвящена компьютерному моделированию поверхности сплавов на основе Ni первопринципными методами. Получены модели поверхности сплавов Ni(111), рассчитаны их физические свойства: релаксация, поверхностная энергия, работа выхода. Исследовано влияние расположения атомов Co на эти характеристики.

Ключевые слова: моделирование, первопринципные методы, поверхность, никель, кобальт, сегрегация, релаксация.

В настоящее время продолжают активные научно-исследовательские работы по созданию и совершенствованию альтернативных источников энергии, которые позволяют бережнее использовать окружающую среду. Одним из наиболее перспективных направлений является развитие топливных элементов. Однако, несмотря на более полувековую историю их разработки проблема сравнительно высокой себестоимости энергии остается нерешенной. Это порождает необходимость поиска новых материалов, обладающих требуемыми каталитическими свойствами. При этом развитие вычислительной техники, новых компьютерных технологий, методик и допущений теоретической физики позволяет исследовать свойства различных

металлических катализаторов на качественно новом уровне, подтверждая или опровергая получаемые из опытных данных гипотезы. Так в экспериментальной работе [1] отмечается, что получаемое количество нанотрубок и характер их роста существенно зависит от используемой поверхности-катализатора Ni, Fe, Co. Для объяснения этого явления предложено несколько моделей (механизмов) роста углеродных нанотрубок (механизм карбидного цикла, модель «твердая фаза–жидкость–твердая фаза»), которые объясняются характером взаимодействия атомов углерода с поверхностными атомами. К сожалению, применение экспериментальных методов для изучения такого взаимодействия затруднено, но, использование современных методов компьютерного моделирования из первых принципов позволяет исследовать его подробно и надежно. Согласно [2] в настоящее время число теоретических работ по изучению адсорбции атомов углерода на поверхности Ni невелико, при этом иногда они имеют противоречивый характер [3, 4].

В настоящей работе проведены расчеты энергетики и структур моделей исследуемых поверхностных слоев сплавов Ni_{20-x}Co_x, которые в дальнейшем предполагается применить для изучения механизма взаимодействия атомов углерода, водорода и фрагментов молекул метана с поверхностью этих катализаторов.

Вычисления проводились с использованием лицензионной программы *ab-initio* расчета полной энергии и молекулярной динамики VASP (Vienna *ab-initio* simulation program), разработанной факультетом физики Университета Вены [5, 6].

Расчет электронной структуры атомов выполнялся в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн и формализма PAW, потенциалов обменно-коррекционного функционала PBE (Пердью–Бурке–Эрнцерхофа). Энергия обрезания базиса плоских волн была выбрана равной 500 eV.

Для исследования в качестве модели использовалась суперячейка (рис. 1), размерами 2 x 2 x 5 (5 слоев по 4 атома в слое). Атомы первого и второго слоя, для корректного воспроизведения электронной структуры объема, были зафиксированы в равновесных «идеальных» позициях объемной решетки, атомы других «верхних» слоев могли релаксировать. Толщина вакуумного слоя составляла 10 Å, что исключало взаимодействие поверхностей из-за периодических граничных условий. Интегрирование в зоне Бриллюэна выполнялось по методу Монкхорста-Пака для K-сетки 9 x 9 x 1.

Релаксация получаемых структур проводилась методом сопряженных градиентов до достижения критериев сходимости по полной энергии системы менее 10⁻⁵ эВ и до величины остаточной силы, действующей на ион, менее 10⁻³ эВ/Å. Используемые значения параметров расчетной схемы были достаточны для обеспечения надежности результатов.

Для обозначения положения атомов Co используется нумерация атомов Ni в ячейке. Для визуализации моделей использовалась программа VESTA [7].

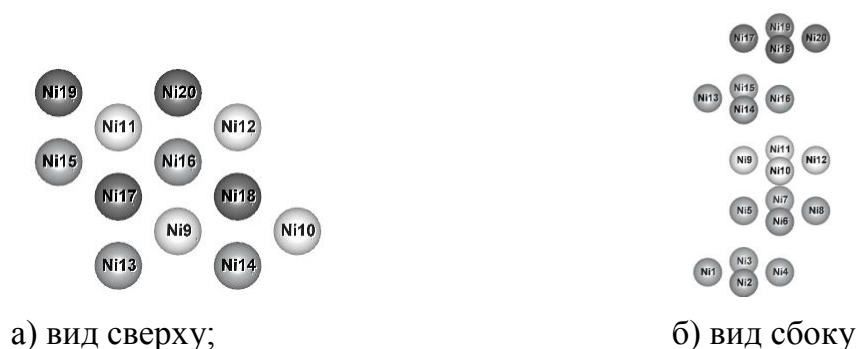


Рис. 1. Модель исследуемой поверхности Ni (111)

В качестве начальной модели для исследования была принята оптимизированная модель Ni(111), в которой, последовательно, один атом никеля в позициях с 9 по 20 замещался атомом железа. Полученные значения полной энергии структур и их отличие от минимально возможной энергии представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость полной энергии структур Ni₁₁Co от расположения атома Co

Положение атомов Co	Полная энергия, эВ	Приращение энергии, эВ
13	-105,80	0,00
14	-105,80	0,00
15	-105,80	0,00
16	-105,80	0,00
9	-105,78	0,02
10	-105,78	0,02
11	-105,78	0,02
12	-105,78	0,02
17	-105,68	0,12
18	-105,68	0,12
19	-105,68	0,12
20	-105,68	0,12

Наиболее энергетически выгодным является расположение атомов Co в четвертом слое в эквивалентных по энергиям положениях 13, 14, 15, 16. Далее, менее приоритетными являются места в третьем слое (позиции 9–12). Нахождение атома замещения в пятом поверхностном слое (позиции 17–20) вызывает наибольшее увеличение энергии структуры. В качестве базовой для дальнейших исследований была выбрана структура I с минимальной энергией и с расположением атома кобальта в положении 13 (рис. 2а).

Затем в структуре I последовательно замещался атом никеля атомом кобальта в положениях 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 и выполнялся расчет полной энергии полученных структур. Результаты расчета, упорядоченные по возрастанию энергий, представлены в табл. 2.

Наименьшая энергия для изучаемой структуры была получена при нахождении атома Co в четвертом слое (положение 14, 15, 16), где уже расположен атом кобальта. В структуре II атом Co размещен в положении 15. Менее энергетически выгодными, но равновероятными (эквивалентными) в плане энергии являются также позиции в третьем слое – 9, 10, 11 и 12. Наибольшую энергию имеет рассматриваемая структура при замещении атомов пятого слоя (позиции 18, 17, 19, 20).

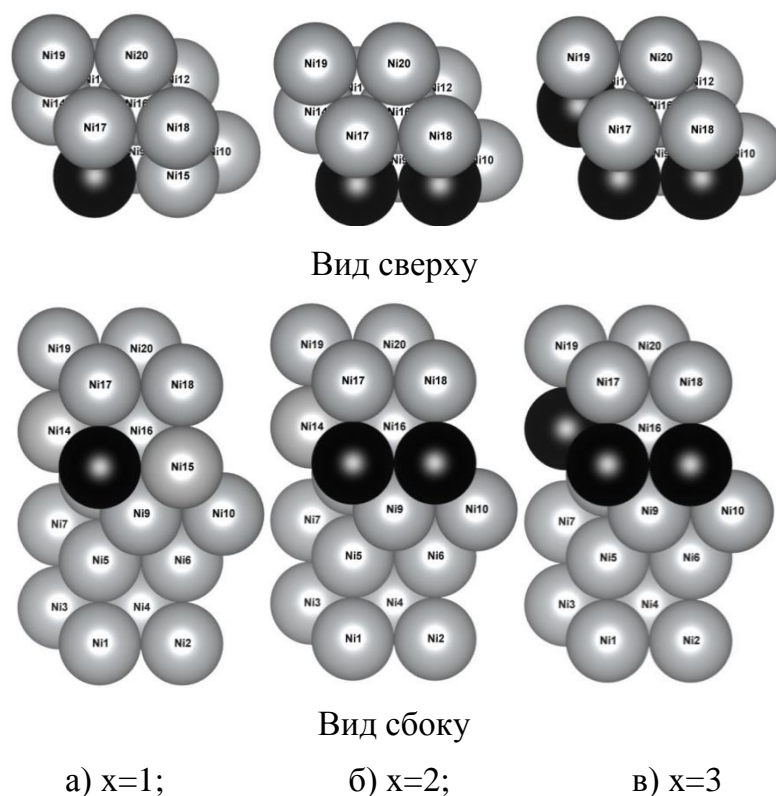


Рис. 2. Наиболее энергетически выгодные модели поверхностного слоя $Ni_{12-x}Co_x$ атомы Ni показаны серым цветом, атомы Co черным

Аналогичные манипуляции по размещению третьего атома Co были произведены со структурой II. Результаты расчета полной энергии представлены в табл. 3.

Исходя из представленных расчетов, по-прежнему наиболее энергетически выгодной является заполнение четвертого слоя позиции 14 и 16. В структуре III (рис. 2в) атом кобальта зафиксирован в положении 14. Наибольшей энергией структура обладает при замещении атомов никеля в верхнем пятом слое в положениях 17, 18, 19, 20.

Таблица 2

Зависимость полной энергии структур $Ni_{10}Co_2$ от расположения второго атома Co (первый атом Co зафиксирован в положении 13)

Положение атомов Co	Полная энергия, эВ	Приращение энергии, эВ
14	-107,42	0,00
15	-107,42	0,00
16	-107,42	0,00
9	-107,38	0,04
10	-107,38	0,04
11	-107,38	0,04
12	-107,38	0,04
18	-107,28	0,14
17	-107,27	0,15
19	-107,27	0,15
20	-107,27	0,15

Таблица 3

Зависимость полной энергии структур Ni_9Co_3 от расположения атома Co

Положение атомов Co	Полная энергия, эВ	Приращение энергии, эВ
14	-109,04	0,00
16	-109,04	0,00
9	-109,00	0,04
11	-109,00	0,04
10	-108,99	0,05
12	-108,99	0,05
18	-108,90	0,14
17	-108,89	0,15
19	-108,89	0,15
20	-108,89	0,15

По полученным моделям поверхностного слоя I, II и III были вычислены следующие физические характеристики (табл. 4): поверхностная энергия, работа выхода электронов, относительное изменение расстояния между слоями поверхности по отношению с расстояниями в объеме (релаксация поверхностного слоя), энергия Ферми.

Замена атома никеля атомом кобальта приводит к изменению расстояний между слоями. Так, расстояние между вторым и третьим слоем в структурах I, II, III, больше объемного расстояния, в то время как в чистом

металле оно меньше. Сжатие для всех структур наблюдается только между слоями 4 и 5. В целом, толщина приповерхностного слоя с добавлением атомов кобальта не изменяется и сохраняется равной 8,09 Å.

В полученных моделях поверхностная энергия практически не изменяется – 0,64 эВ для чистой поверхности Ni(111) и 0,63 эВ для структуры III. Энергия Ферми возрастает с 3,07 до 3,15 эВ. Средний магнитный момент атомов Ni сохраняется, а Co уменьшается. Работа выхода электрона по сравнению с чистой поверхностью 4,43 эВ при добавлении одного атома кобальта увеличивает до 4,61 эВ и далее практически не зависит от количества атомов кобальта.

Таблица 4

Характеристики моделей поверхности

Состав	Релаксация поверхностного слоя, %			Толщина слоев, Å	Поверхностная энергия, эВ	Работа выхода электрона, эВ	Энергия Ферми E_F , эВ	Средние магнитные моменты атомов	
	δ_{23}	δ_{34}	δ_{45}					Ni	Co
Ni(111)	-0,32	-0,22	-1,44	8,09	0,64	4,43	3,02	0,66	
Ni ₁₁ Co	-0,10	-0,29	-1,61	8,09	0,64	4,61	3,07	0,66	1,80
Ni ₁₀ Co ₂	0,13	-0,41	-1,74	8,09	0,63	4,61	3,11	0,66	1,78
Ni ₉ Co ₃	0,38	-0,56	-1,86	8,09	0,63	4,59	3,15	0,66	1,76

Для структуры I, II и III были рассчитаны плотности электронных состояний (рис. 3). Наличие атомов кобальта приводит к их перераспределению. Так последовательное увеличение количества атомов кобальта уменьшает плотность состояний для энергий -3,7; -2,2; -0,7; 7,0 и 7,6 эВ для конфигурации «спин вверх» и -0,4; 0,1; 7,1 и 7,7 эВ для конфигурации «спин вниз».

Авторы благодарят директора лаборатории суперкомпьютерного моделирования ЮУрГУ П.С. Костенецкого, директора суперкомпьютерного центра ЮУрГУ К.В. Бородулина за всестороннюю техническую поддержку при проведении исследований.

Выполненные расчеты в рамках теории функционала электронной плотности позволили получить модели поверхностных слоев сплавов Ni (111) с различным содержанием атомов Co, которые в дальнейшем предполагается использовать для расчета энергий и геометрических параметров при адсорбции атомов и молекул. Выявлено влияние содержания атомов Co в исследуемых моделях на изменение физических характеристик поверхностного слоя. Их увеличение приводит к снижению поверхностной энергии, к снижению работы выхода электрона для структур I и II и ее росту для структуры III, релаксации расстояний между атомными слоями, вызывает изменение электронной структуры.

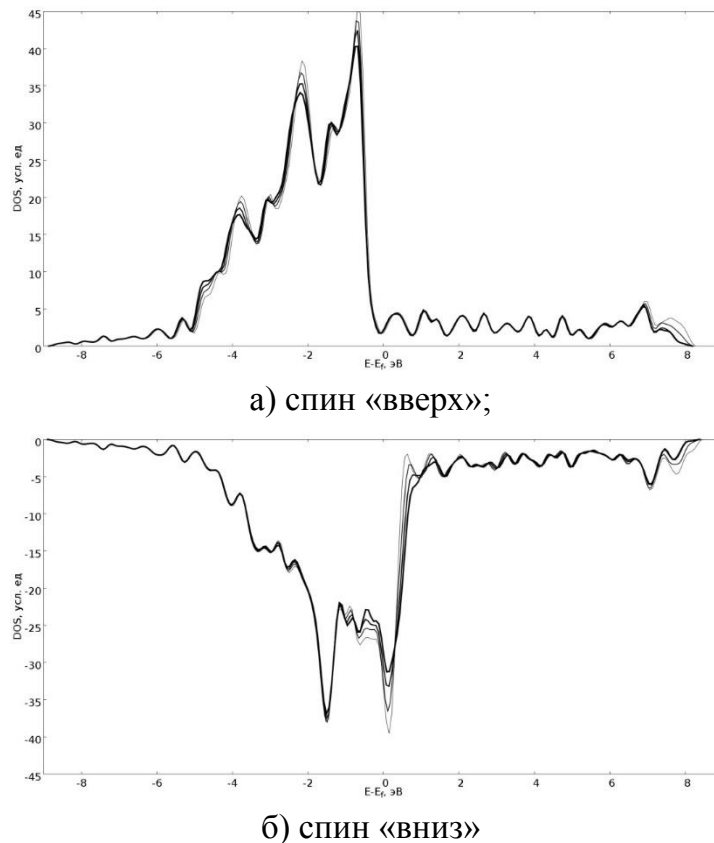


Рис. 3. Плотность электронных состояний исследуемых моделей. Толщина линии показывает количество атомов Со: самая тонкая линия соответствует «чистой» поверхности Ni (111), самая толстая – структуре с тремя атомами Со

Наиболее энергетически выгодной для адсорбции частиц является структура III, содержащая три атома Со, размещенных в одном приповерхностном слое, как можно ближе друг к другу.

Библиографический список

1. Новикова, А.А. Исследование микроструктуры углеродного наноматериала, полученного на железо-никелевом катализаторе / А.А. Новикова, Т.Ю. Киселева, Б.П. Тарасов, В.Е. Мурадян // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 3. – С. 70–73.
2. Мутигуллин, И.В. Влияние степени покрытия углеродом на возможность формирования твердого раствора внедрения в подповерхностном слое железа (001) и (111) / И.В. Мутигуллин, Д.И. Бажанов, А.С. Илюшин // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 3. – С. 558–563.
3. Mueller, Jonathan E. Structures, Energetics and Reaction Barriers for CH_x Bound to the Nickel (111) Surface / Jonathan E. Mueller, Adri C.T. van Duin, and William A. Goddard III // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113, No. 47. Pp. 20290–20306.
4. Вяткин, Г.П. Моделирование из первых принципов сегрегации атомов железа на поверхности (111) никеля / Г.П. Вяткин, С.И. Морозов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2015. – Т. 7, № 2. – С. 44–49.

5. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Phys. Rev.* 1996. V. 54. P. 11169.
6. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // *Phys. Rev. B.* 1999. V 59. P. 1758.
7. Momma, K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. 44. PP. 1272–1276.