

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ

УДК 669.24.056.9:004+539.211+669.74

РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ (111) НИКЕЛЯ В СПЛАВАХ $Ni_{20-x}Mn_x$

Вяткин Г.П., Морозов С.И.

Южно-Уральский государственный университет (НИУ), г. Челябинск, Россия

Аннотация. 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 Mn на эти характеристики.

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

Введение

Поиск новых материалов, обладающих заданными свойствами, является одной из постоянных проблем современной физической химии и материаловедения. При обнаружении перспективных направлений количество научных как теоретических, так и экспериментальных работ, связанных с ними, резко возрастает. Подобное явление наблюдается в последнее десятилетие и с углеродными нанотрубками, и с нановолокнами. Повсеместному использованию их уникальных свойств в промышленности, однако, мешает отсутствие доступной и дешевой технологии управляемого роста (синтеза) этих объектов. Для ее создания активно и продуктивно используются различные металлические катализаторы. В экспериментальной работе [1] отмечается, что как получаемое количество нанотрубок, так и характер их роста существенно зависит от используемой поверхности-катализатора Ni, Fe, Co. Для объяснения этого явления уже предложено несколько моделей (механизмов) роста углеродных нанотрубок (механизм карбидного цикла, модель твердая-фаза-жидкость-твердая фаза). Их ключевым моментом является характер 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 и Fe невелико, при этом иногда они имеют противоречивый характер [3].

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

Метод

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 [4, 5].

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-Эрнцера). Энергия обрезания базиса плоских волн была выбрана равной 500 eV.

В качестве модели исследования использовалась суперячейка (рис. 1) размерностью $2 \times 2 \times 5$ (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 состав-

ляла 10 Å, что исключало взаимодействие поверхностей из-за граничных условий. Интегрирование в зоне Бриллюэна выполнялось по методу Монкхорста-Пака для К-сетки $9 \times 9 \times 1$.

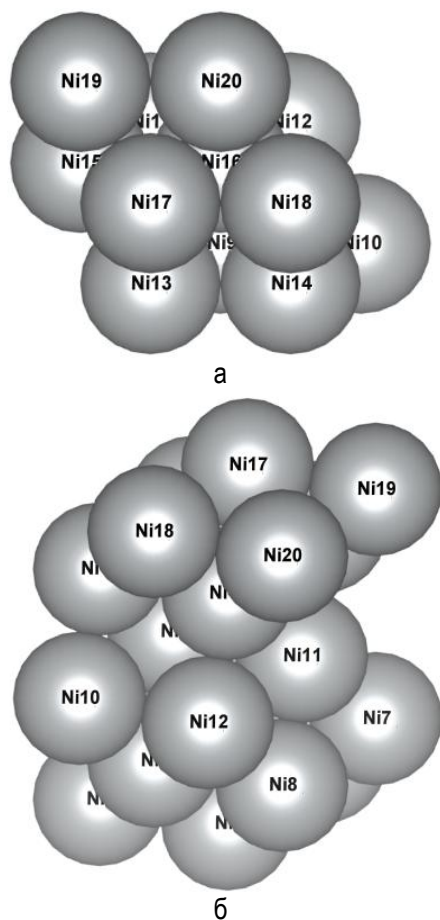


Рис. 1. Модель исследуемой поверхности Ni (111): а – вид сверху; б – вид сбоку

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 Mn используется нумерация атомов Ni в ячейке. Для построения моделей использовалась программа VESTA [6].

Результаты и их обсуждение

В качестве исходной для исследования была принята оптимизированная модель Ni(111), в которой, последовательно, один атом Ni в позициях с 9 по 20, в которых разрешена «релаксация», замещался атомом Mn. Полученные значения полной энергии структур и их отличие от минимально возможной энергии представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость полной энергии структур $Ni_{11}Mn$ от расположения атома Mn

Положение атома Mn	Полная энергия, эВ	Приращение энергии, эВ
13	-108,17	0,00
14	-108,17	0,00
15	-108,17	0,00
16	-108,17	0,00
17	-108,07	0,10
18	-108,07	0,10
19	-108,07	0,10
20	-108,07	0,10
9	-108,04	0,13
10	-108,04	0,13
11	-108,04	0,13
12	-108,04	0,13

Наиболее энергетически выгодным является расположение атомов в четвертом слое в эквивалентных положениях 13, 14, 15, 16. В качестве исходной модели выбрана структура I с расположением атома Mn в положении 13 (рис. 2, а). Замещение атомов Ni атомами Mn меньше изменяет полную энергию (максимальное изменение 0,13 эВ), по сравнению с атомами Fe (0,19 эВ). Более того, размещение атомов Mn в поверхностном (пятом) слое более предпочтительно, по сравнению с размещением в третьем слое. В случае с атомами Fe наблюдалась обратная картина.

В дальнейшем в структуре I последовательно замещался атом Ni атомом марганца 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.

Наиболее выгодной является структура II с минимальной энергией (рис. 2, б), в которой атом Mn находится в третьем слое (положение 11), на максимально возможном удалении от атома 13. Отличие от сплавов $Ni_{18}Fe_2$ сохраняется. Размещение в поверхностном слое для атомов Mn является более предпочтительным, чем в четвертом. Размещение атома Mn в этом слое вызывает наибольшее изменение энергии 0,44 эВ (для Fe – 0,34 эВ).

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

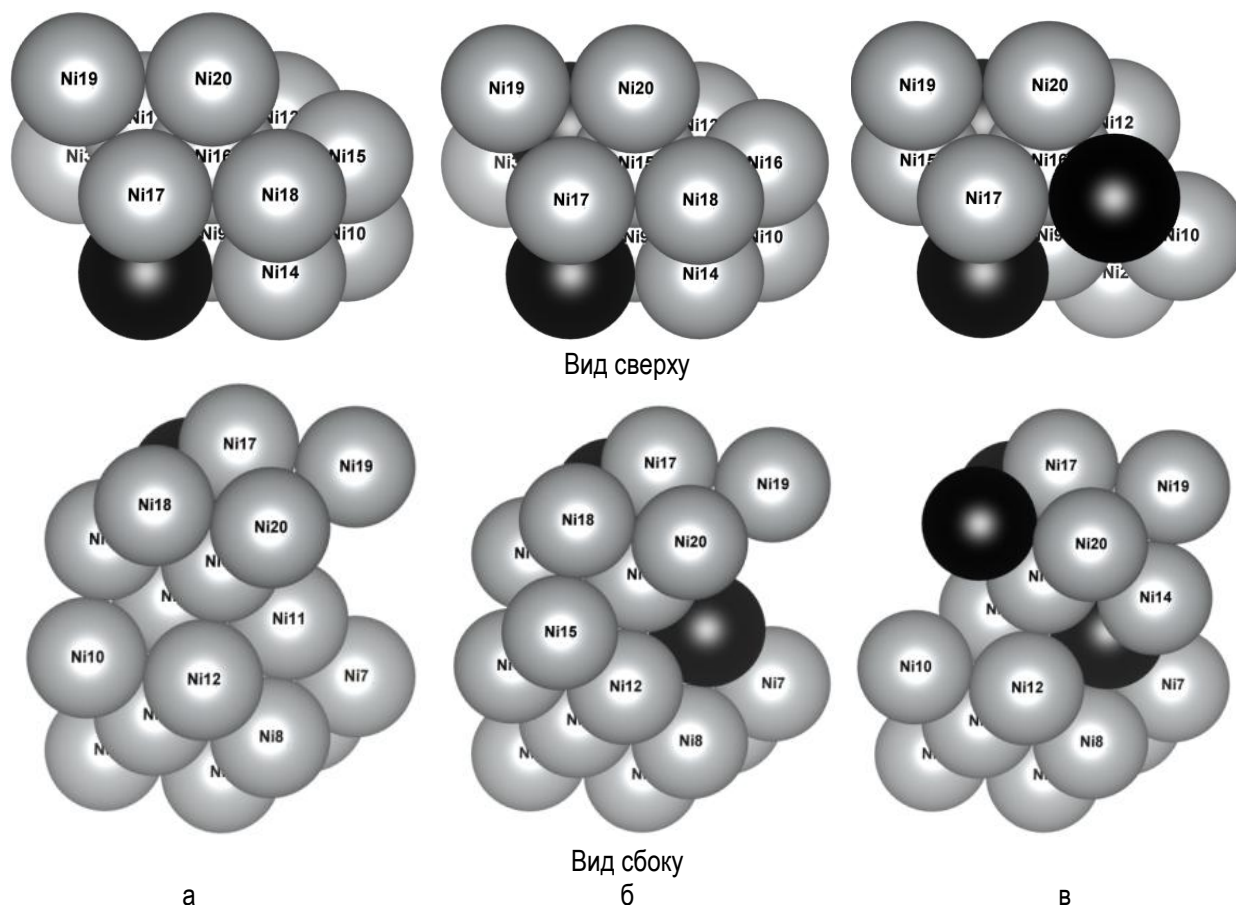


Рис. 2. Наиболее энергетически выгодные модели поверхностного слоя $Ni_{12-x}Mn_x$ (атомы Ni показаны серым цветом, атомы Mn – черным): а – $x=1$; б – $x=2$; в – $x=3$

Таблица 2
Зависимость полной энергии структур $Ni_{10}Mn_2$ от расположения атома Mn

Положение атомов Mn	Полная энергия, эВ	Приращение энергии, эВ
11	-112,01	0,00
18	-111,87	0,14
9	-111,82	0,19
10	-111,82	0,19
12	-111,82	0,19
17	-111,81	0,20
19	-111,81	0,20
20	-111,81	0,20
14	-111,57	0,44
15	-111,57	0,44
16	-111,57	0,44

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

Исходя из представленных расчетов, наиболее энергетически выгодной является структура III (рис. 2, в), в которой третий атом размещен в положении 18 (пятый слой), на максимально возможном в данной модели удалении от атома соседнего слоя. Наибольшей энергией структура обладает при замещении атомов в третьем слое в положениях 9, 10, 12.

Таблица 3
Зависимость полной энергии структур Ni_9Mn_3 от расположения атома Mn

Положение атомов Mn	Полная энергия, эВ	Приращение энергии, эВ
18	-115,72	0,00
17	-115,61	0,11
19	-115,61	0,11
20	-115,61	0,11
14	-115,23	0,49
15	-115,23	0,49
16	-115,23	0,49
9	-115,10	0,62
10	-115,10	0,62
12	-115,10	0,62

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 марганца 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. Добавление атома марганца приводит к последовательному увеличению расстояния между третьими и четвертым слоями модели.

В полученных моделях наблюдается уменьшение поверхностной энергии от 0,64 эВ (чистая поверхность Ni(111)) до 0,51 эВ (структура III).

Работа выхода электрона монотонно снижается от 4,69 эВ (чистая поверхность) до 4,52 эВ (структура III). Энергия Ферми также убывает. Средний магнитный момент атомов Ni и Mn не изменяется.

Для структуры I, II и III были рассчитаны плотности электронных состояний (рис. 3). Наличие атомов марганца проводит к их перераспределению. Так, последовательное увеличение количества атомов Mn приводит к уменьшению плотности состояний для относительных энергий -3,8; -2,8; -0,2 и 6,9 эВ для конфигурации «спин вверх» и -1,8; 0,2 и 7,0 эВ для конфигурации «спин вниз».

Толщина линии показывает количество атомов Mn: самая тонкая линия соответствует «чистой» поверхности Ni (111), самая толстая – структуре с тремя атомами Mn.

Таблица 4

Характеристики моделей поверхности

Состав	Релаксация поверхностного слоя, %			Поверхностная энергия, эВ	Работа выхода электронов, эВ	Энергия Ферми E _F , эВ	Средний магнитный момент атомов	
	δ ₂₃	δ ₃₄	δ ₄₅				Ni	Mn
Ni(111)	-0,32	-0,22	-1,45	0,64	4,69	3,02	0,66	
Ni ₁₁ Mn	0,05	0,92	-0,78	0,59	4,63	2,98	0,67	3,28
Ni ₁₀ Mn ₂	1,07	1,51	0,21	0,55	4,60	2,90	0,67	3,29
Ni ₉ Mn ₃	1,07	2,17	1,25	0,51	4,52	2,90	0,64	3,38

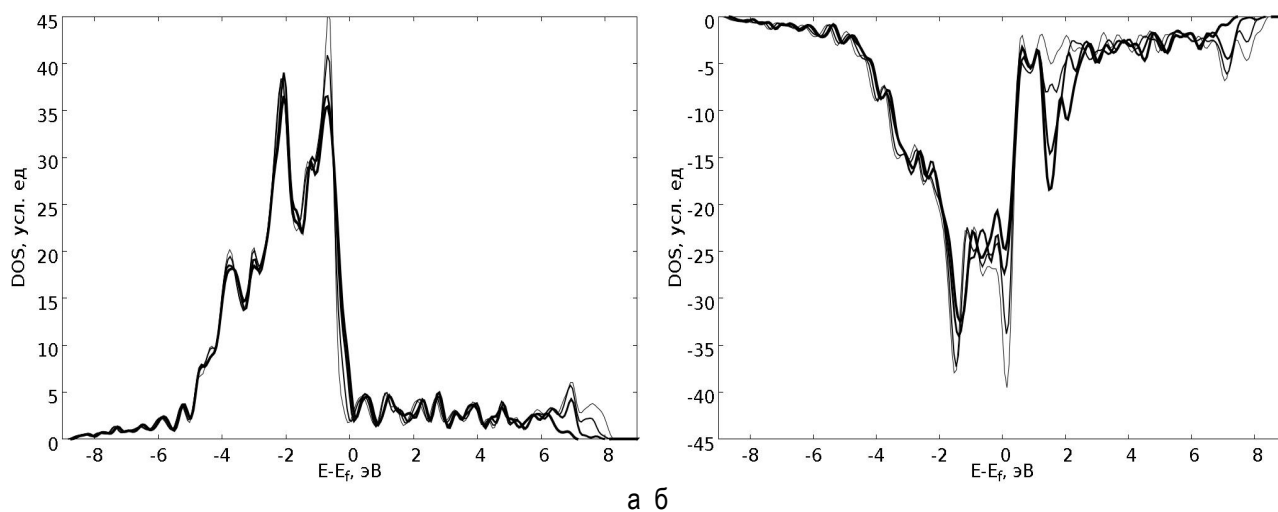


Рис. 3. Плотность электронных состояний исследуемых моделей:
а – спин «вверх»; б – спин «вниз»

Заключение

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

Наиболее энергетически выгодной для адсорбции частиц является структура III, содержащая три атома Mn, размещенных на максимальном удалении друг от друга в «верхних» слоях.

Авторы благодарят директора лаборатории суперкомпьютерного моделирования ЮУрГУ П.С. Костенецкого, директора суперкомпьютерного центра ЮУрГУ К.В. Бородулина за все-

стороннюю техническую поддержку при проведении исследований.

Список литературы

1. Исследование микроструктуры углеродного наноматериала, полученного на железо-никелевом катализаторе / Новикова А.А., Киселева Т.Ю., Тарасов Б.П., Мурадян В.Е. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 3. С. 70–73.
2. Мутигуллин И.В., Бажанов Д.И., Илюшин А.С. Влияние степени покрытия углеродом на возможность формирования твердого раствора внедрения в подповерхностном слое железа (001) и (111) // Физика твердого тела. 2011. Т. 53, вып. 3. С. 558–563.
3. Jonathan E. Mueller, Adri C.T. van Duin, and William A. Goddard III Structures, Energetics and Reaction Barriers for CH_x Bound to the Nickel (111) Surface // J. Phys. Chem. C. 2009, vol. 113, no. 47, pp. 20290–20306.
4. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B 54, 11169 (1996).
5. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).
6. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011).

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

RECONSTRUCTION OF Ni (111) SURFACE OF Ni_{20-x}Mn_x ALLOYS

Viatkin German Platonovich – D.Sc. (Chemical), Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Professor, President, South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia. Phone: +7 (351) 265 43 21.

Morozov Sergey Ivanovich – Ph.D. (Physics and Mathematics), Associate Professor, South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia. E-mail: morozov72@gmail.com.

Abstract. The paper is dedicated to the computer simulation of a surface of Ni-based alloys by first-principles methods. The models of the surface of Ni(111) alloys were found, their physical properties (relaxation, surface energy, work function) were calculated. The influence of manganese atom positions on these characteristics was researched.

Keywords: simulation, first-principles methods, surface, nickel, manganese, segregation, relaxation.

References

1. Novikova A.A., Kiseleva T.Yu., Tarasov B.P., Muradyan V.E. Issledovanie mikrostruktury uglerodnogo nanomateriala, poluchennogo na zhelezo-nikelevom katalizatore [Research of a microstructure of carbon nanomaterial produced on the iron-nickel catalyst]. *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya* [Surface. X-ray, synchrotron and neutron research], 2004, no. 3, pp. 70-73.
2. Mutigullin I.V., Bazhanov D.I., Ilyushin A.S. Vliyaniye stepeni pokrytiya uglerodom na vozmozhnost formirovaniya tverdogo rastvora vnedreniya v podpoverkhnostnom sloe zheleza (001) i (111) [Effect of a degree of a carbon coating on formation of an interstitial solution in a subsurface layer of iron (001) and (111)]. *Fizika tverdogo tela* [Solid state physics], 2011, vol. 53, iss. 3, pp. 558-563.
3. Jonathan E. Mueller, Adri C.T. van Duin, and William A. Goddard III. Structures, Energetics and Reaction Barriers for CH_x Bound to the Nickel (111) Surface. *J. Phys. Chem. C.* 2009, vol. 113, no. 47, pp. 20290-20306.
4. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
5. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 59, 1758 (1999).
6. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).