

Расчет поверхностной энергии связи в сплавах Ni_xPd_y с помощью теории функционала плотности

С.С. Москаленко,¹ Ю.А. Мелкозерова,¹ А.Е. Иешкин,¹ И.К. Гайнуллин^{1,*}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра физической электроники
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Поступила в редакцию 05.03.2024; после доработки 08.04.2024; подписана в печать 12.04.2024)

В работе с помощью теории функционала плотности были рассчитаны энергии поверхностной связи для чистых металлов Ni и Pd. Были получены значения, равные 5.32 эВ и 4.65 эВ соответственно, что является хорошей точностью для первопринципных расчетов. В работе также были произведены расчеты энергии поверхностной связи для разных конфигураций сплавов NiPd с концентрацией никеля и палладия 66%, 50%, 33%. Для каждого типа решеток были произведены расчеты энергии поверхностной связи как для Ni, так и для Pd. Моделировалось несколько видов решеток, и было получено, что средние значения энергии поверхностной связи Ni и Pd равны: 5.02 эВ и 4.36 эВ соответственно в сплаве с концентрацией Ni, равной 50%, 4.89 эВ и 4.22 эВ соответственно в сплаве с концентрацией Ni, равной 66%, 5.12 эВ и 4.40 эВ соответственно в сплаве с концентрацией Ni, равной 33%.

PACS: 68.49.Sf. УДК: 537.5.

Ключевые слова: поверхностная энергия связи, твердые растворы, теория функционала плотности, трехмерное моделирование.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.79.2430303](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.79.2430303)

ВВЕДЕНИЕ

Энергия связи атома на поверхности кристаллической решетки является важным параметром для физики твердого тела. Отметим, что существует несколько близких понятий, связанных с энергетическим состоянием поверхности и твердого тела в целом. В первую очередь это поверхностная энергия связи частицы (binding energy), которую можно определить как энергию, необходимую для удаления частицы из поверхности системы. Не стоит путать данное понятие с другим близким понятием — энергией когезии, известным в зарубежной литературе как cohesive energy; это энергия, полученная за счет размещения атомов в кристаллическом состоянии по сравнению с газовым состоянием, то есть разность между энергиями кристалла и газа из того же вещества. Наконец, поверхностная энергия — это энергия образования единицы поверхности, определяемая как термодинамическая функция, характеризующая энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз.

Поверхностная энергия связи является одним из основных параметров, описывающих процесс распыления поверхности твердого тела при бомбардировке атомарными частицами. К сожалению, ее точные значения не поддаются экспериментальному определению, хотя известны попытки расчета с помощью компьютерного моделирования [1].

Ситуация усложняется, если исследуемая система представляет собой не чистое вещество, а многокомпонентный сплав или соединение. В этом случае значения поверхностной энергии связи каждого из компонентов определяются химическим окружением соответствующего атома. Считается, что изменение энергий монотонно в зависимости от состава, то есть компонент, имеющий большую энергию связи в чистом виде, будет сильнее связан и в сплаве [2]. При описании распыления многокомпонентных материалов ситуация усложняется тем, что в процессе распыления состав поверхности и приповерхностных слоев, а следовательно, и энергия связи компонентов изменяется за счет преимущественного распыления, сегрегации, диффузии и т.д. [3] Таким образом, знание величины поверхностной энергии связи и характера ее изменения при смене химического окружения атома необходимо для адекватного описания процесса модификации поверхности под действием ионного облучения.

В данной работе исследуется энергия связи атомов на поверхности чистых монокристаллических никеля и палладия, а также их сплавов с различной концентрацией компонентов Ni_xPd_y . Такие сплавы являются удобной модельной системой, поскольку они представляют собой твердые растворы замещения. Атомы никеля и палладия могут относительно свободно заменять друг друга в кристаллической решетке, то есть изменение состава в широких пределах не приводит к образованию дефектов и новых фаз и связанных с этим дополнительных эффектов.

* E-mail: ivan.gainullin@physics.msu.ru

В качестве инструмента нахождения поверхностной энергии связи мы используем численное моделирование. В разд. 1 представлено теоретическое описание методов расчета. В разд. 2 представлены результаты расчета энергии поверхностной связи атомов для разных концентраций в сплавах.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

1.1. Теория функционала плотности

Теория функционала плотности играет важную роль в вычислительной физике и химии. С ее помощью можно рассчитать параметры системы, не прибегая к экспериментам. И хотя данная теория имеет ряд преимуществ, ее изучение и использование требует проработки на практических задачах. Одним из параметров, который может быть определен с помощью теории функционала плотности, является вышеупомянутая поверхностная энергия связи атома в системе.

Основное положение теории функционала плотности опирается на тот факт, что важнейшие свойства системы взаимодействующих частиц могут быть выражены с помощью функционала электронной плотности $n(r)$. Существование такого функционала для многоэлектронной системы, находящейся при нулевой температуре, впервые было доказано в работе Кона и Хоэнберга [4]. Практический способ построения функционала плотности приведен в работе Кона и Шэма (the Kohn-Sham ansatz) [5].

Теория функционала плотности получила распространение в физике твердого тела. С ее помощью изучается широкий спектр явлений, таких как, например, адсорбция [6, 7], десорбция [8], электрокатализ [9], поверхностная сегрегация [10] и резонансный электронный обмен [11, 12], изучаются механические свойства как твердых тел [13], так и более сложных систем, например атомных контактов [14]. Также с ее помощью можно найти параметры твердых поверхностей, например поверхностную энергию кристалла [15], работу выхода и поверхностную энергию образования поверхности [16], а также изучаемую в данной работе поверхностную энергию связи [17].

1.2. Расчет энергии связи

Как уже было сказано выше, немаловажным параметром поверхности твердого тела является поверхностная энергия связи, или энергия удаления атома с поверхности.

Основной формулой для нахождения энергии поверхностной связи, применяемой в наших расчетах, является:

$$E_{binding} = E_{bulk} - E_{slab} - E_{atom}, \quad (1)$$

где E_{bulk} — энергия целой системы, E_{slab} — энергия решетки без одного атома на поверхности, E_{atom} — энергия отдельного атома. Таким образом можно найти энергию, необходимую для удаления одного атома с поверхности.

1.3. Постановка задачи

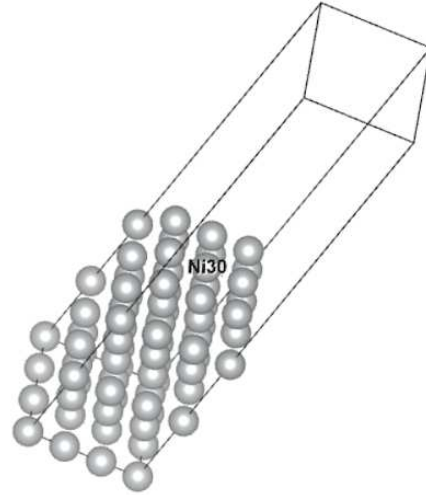


Рис. 1. Модельная система поверхности металла/сплава. В данном случае представлена моделируемая поверхность Ni

На рис. 1 изображена модельная система, которая представляет собой супер-ячейку, наполовину заполненную ГЦК кристаллической решеткой ориентации (100) моделируемого материала (чистого металла Ni или Pd либо их сплавов) размера $3 \times 3 \times 3$, наполовину заполненную вакуумом. Параметр решетки выбирался на основе экспериментальных данных [18]. Таким образом можно моделировать исследуемую поверхность.

Мы рассчитывали полную энергию данной системы, затем мы удаляли с поверхности центральный атом (на рисунке это атом Ni30) и рассчитывали энергию новой системы, после чего рассчитывали энергию 1 атома Ni в вакууме. Энергия связи рассчитывалась по формуле (1), приведенной в предыдущем разделе.

1.4. Параметры расчетов

Расчеты на основе теории функционала плотности проводились в базе плоских волн с локальной плотностью для обменно-корреляционного потенциала. Мы вычисляли полную энергию с помощью формализма псевдопотенциального импульсного пространства, используя проекторно присоединенные волны (также известного как метод PAW [19]). Интегрирование по зоне Бриллюэна про-

водилось с использованием Гауссова размытия. Использовалась энергия отсечки равная 400 эВ.

В наших расчетах мы использовали алгоритм сопряженных градиентов для релаксации ионов в их мгновенное основное состояние. Для сплавов NiPd учета дипольных поправок не применялось, использовалась супер-ячейка $3 \times 3 \times 3$, а также $2 \times 2 \times 2$ k -точки с использованием метода генерация Мокхорста-Пака [20].

1.5. Корректность задаваемых параметров

Одним из принципов компьютерного моделирования является поиск компромисса между точностью расчетов и скоростью работы программы. Задачи, поставленные в данной работе, требуют большого числа расчетов, а следовательно, необходимо найти такие параметры, которые бы сильно не влияли на качество расчетов, но при этом влияли на скорость их выполнения

Как уже было сказано выше, в ходе расчетов мы использовали ячейку $3 \times 3 \times 3$. Выбор размера ячейки $3 \times 3 \times 3$ обусловлен балансом между минимизацией эффекта самовоздействия дефекта (отсутствующего атома) при использовании периодических граничных условий и сохранением приемлемой производительности расчетов. Так, при использовании ячеек размером $1 \times 1 \times 3$ из-за периодичности граничных условий расчетная энергия связи существенно менялась (до 0.54 эВ) из-за некорректного обрыва связей удаляемого атома со своими латеральными соседями в поверхностном слое. Использование ячейки $3 \times 3 \times 3$ устраняет данную проблему, т.к. включает всех непосредственных соседей удаляемого атома. Использование ячеек большего размера актуально для подавления дальнедействующих электростатических сил в случае заряженных дефектов [21, 22]. В рассматриваемой задаче использование большой расчетной ячейки не столь актуально, т.к. удаляемый атом не влияет на заряд образца. В то же время увеличение размера ячейки до $5 \times 5 \times 3$ примерно в 3 раза замедляет производительность расчетов. Так, для расчета одной конфигурации ячейки $5 \times 5 \times 3$ потребовалось 1.5 недели на используемом расчетном сервере.

Толщину слоя по оси перпендикулярной поверхности мы взяли равную трем ячейкам. Данный размер использовался потому, что рассчитанные значения поверхностной энергии связи для ячеек $1 \times 1 \times 3$ и $1 \times 1 \times 6$ чистого Ni были равны 4.78 и 4.83 эВ соответственно, то есть разность данных энергий равна около 1%. Таким образом, скорость расчетов увеличивается без потери в качестве при использовании супер-ячейки глубиной из 3 элементарных ячеек вместо 6.

Также были проведены расчеты зависимости поверхностной энергии связи Ni от числа K -точек (число узлов расчетной сетки в обратном пространстве). Значения поверхностной энергии связи для сетки $2 \times 2 \times 2$ отличались от значения для сетки

$3 \times 3 \times 3$ (а также $3 \times 3 \times 2$) на 0.1 эВ (5.32 и 5.42 эВ соответственно). Поэтому было принято решение о правильности расчетов, выполненных с помощью k -сетки $2 \times 2 \times 2$.

В ходе расчетов мы использовали так называемый средний параметр точности (medium precision). Это комплексный параметр, влияющий на значение других параметров (в том числе на энергию отсечки и параметры сетки при быстром фурье-преобразовании), непосредственно участвующих в расчетах. Мы получили значения поверхностной энергии связи 4.78 эВ для высокой точности, 4.79 эВ для средней точности и 4.54 эВ для низкой точности. Таким образом, качество расчетов с использованием средней точности не сильно отличается от расчетов с использованием высокой точности (в отличие от низкой), поэтому в наших расчетах мы использовали именно ее.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данном разделе представлены результаты моделирования системы поверхности и расчетов поверхностной энергии связи для чистых металлов Ni и Pd и их сплавов.

2.1. Энергия связи атома на поверхности металла

2.1.1. Чистый Ni и Pd

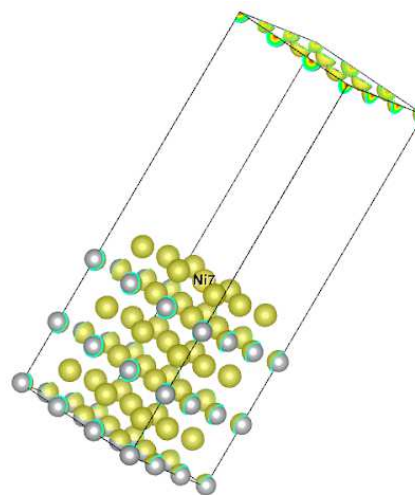


Рис. 2. Моделируемая система поверхности чистого Ni. Часть электронной плотности, выступающая за пределы супер-ячейки внизу рисунка, вследствие трансляции ячейки изображена сверху

В ходе работы были рассчитаны поверхностные энергии связи для чистых металлов Ni и Pd. Моделируемая система представлена на рис. 2. Ввиду особенности работы программного пакета часть

электронной плотности, выступающая за пределы супер-ячейки снизу, благодаря трансляции ячейки заходит в область другой супер-ячейки сверху, что приводит к нахождению части электронной области вверху супер-ячейки. Были получены значения, равные 5.32 и 4.65 эВ. Это близко к значениям, полученным при расчете с помощью потенциалов Морзе для ориентации поверхности (100), равным 5.55 эВ для Ni и 5.15 эВ для Pd [1]. Табличные значения энтальпии сублимации при нормальных условиях для Ni и Pd — 4.46 эВ/ат. и 3.92 эВ/ат. соответственно.

2.1.2. Сплав NiPd

Также в ходе работы были рассчитаны поверхностные энергии связи для разных конфигураций сплавов NiPd с концентрацией никеля и палладия 50%. Расположение атомов было сгенерировано случайным образом, после чего редактировалось таким образом, чтобы ближайшие соседи удаляемого атома были равным образом представлены как Ni, так и Pd.

Для каждого типа решеток были произведены расчеты как для поверхностной энергии связи Ni, так и для Pd с тем условием, что для моделирования решетки все атомы «зеркально» заменялись атомами другого типа. То есть для расчета энергии связи Pd в решетке первого типа мы заменяем все атомы Ni на Pd и уже для такой новой решетки считаем энергию поверхностной связи Pd.

Моделировалось несколько видов решеток. Для удобства восприятия на последующих рисунках изображены верхние 2 слоя моделируемой поверхности. В первом случае (рис. 3, *a*) вокруг удаляемого атома находились 4 атома того же типа в верхнем слое, причем трое из них были сгруппированы друг к другу. На втором слое от поверхности, то есть непосредственно под удаляемым атомом, находились 2 атома одного типа и 2 атома другого типа. При таком расположении атомов была получена энергия связи для Ni 5.10 эВ, а для Pd — 4.38 эВ. Атомы одного типа с удаляемым представлены красным цветом.

Во втором случае (рис. 3, *б*) моделировалась решетка, аналогичная первому типу, но удаляемый атом был изменен местами с атомом самого нижнего слоя, то есть слоя, не участвующего в поверхностном взаимодействии. При такой конфигурации получилось, что энергия связи Ni стала 4.97 эВ, а энергия поверхностной связи Pd стала 4.33 эВ. Таким образом, по сравнению с энергией связи в решетке первого типа, энергия связи для Ni уменьшилась на 0.13 эВ, а для Pd уменьшилась на 0.05 эВ.

Для решетки третьего типа (рис. 4, *a*) использовалась следующая конфигурация: среди ближайших 4 атомов от удаляемого 2 атома, лежащие симметрично относительно удаляемого атома в плоскости поверхности, были одного типа, еще 2 атома на поверхности, расположенные в ее углах, были одного

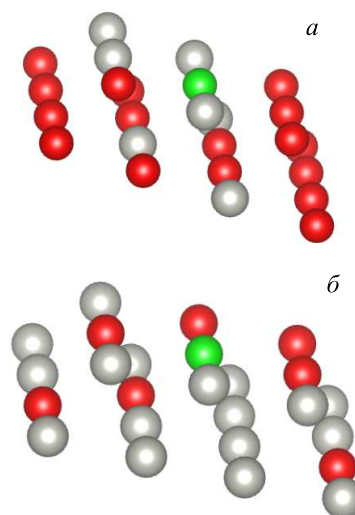


Рис. 3. Моделируемая поверхность NiPd: *a* — первого и *б* — второго типов. Зеленым цветом обозначен удаляемый атом, красным — атомы одного элемента с удаляемым

типа, причем опять же лежали симметрично относительно удаляемого атома. На втором слое от поверхности 2 атома из 4 ближайших к удаляемому были одного типа. При таком расположении атомов поверхностная энергия связи для Ni была 5.04 эВ, а для Pd — 4.38 эВ. Полученные значения не сильно отличаются от значений для решетки первого типа (для Ni отличается на 0.06 эВ, для Pd различия отсутствуют).

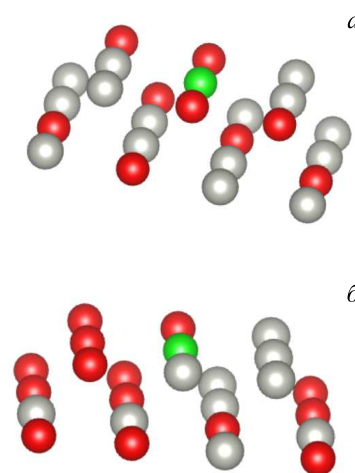


Рис. 4. Моделируемая поверхность NiPd: *a* — третьего и *б* — четвертого типов. Зеленым цветом обозначен удаляемый атом, красным — атомы одного элемента с удаляемым

В четвертом случае (рис. 4, *a*) атомы одного типа были сгруппированы вокруг удаляемого с одной стороны (зеркально относительно оси симметрии),

на нижнем от поверхности слое 2 атома одного типа лежали зеркально относительно оси симметрии. При такой конфигурации энергия поверхностной связи Ni равна 4.96 эВ, а Pd 4.35 эВ. Относительно второй конфигурации энергия связи Ni уменьшилась на 0.01 эВ, а для Pd увеличилась на 0.02 эВ.

Таким образом, было получено, что средние энергии связи Ni и Pd равны 5.02 эВ и 4.36 эВ соответственно. Данные значения меньше значений энергии связи для чистых металлов Ni и Pd на 0.3 эВ и 0.29 эВ соответственно, что свидетельствует об уменьшении энергии поверхностной связи элементов в сплаве NiPd.

2.1.3. Сплав Ni₆₇Pd₃₃

В отличие от концентрации 50% для каждого элемента, для концентрации 33% при замене атомов одного сорта на другой также придется менять и постоянную решетки, поэтому каждая моделируемая решетка будет описывать отдельно. Концентрация Ni₆₇Pd₃₃ в расчетах использована, чтобы работать с целым числом атомов, поскольку в нашей системе находится 54 атома, а при концентрации Ni₇₅Pd₂₅ придется использовать нецелое число атомов (40.5 атомов).

Для расчета энергии связи Ni в сплаве Ni₆₇Pd₃₃ была использована конфигурация, представленная ниже (рис. 5). В поверхностном слое находились 4 атома Ni, а на втором слое от поверхности находились 7 атомов Ni, таким образом 11 из 17 атомов в приповерхностных слоях были атомами Ni, что близко к концентрации 67%. Энергия связи Ni получилась 4.89 эВ, что меньше энергии связи NiPd с концентрацией 50% на 0.13 эВ. Красным цветом представлены атомы Ni.

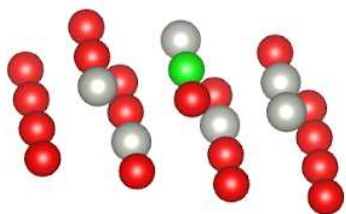


Рис. 5. Моделируемая поверхность Ni₆₇Pd₃₃ для расчета энергии связи Ni. Зеленым цветом обозначен удаляемый атом, красным — атомы Ni

Для расчета энергии поверхностной связи Pd мы считали два типа решетки. Решетка первого типа (рис. 6, а) аналогична случаю для расчета энергии связи Ni в Ni₆₇Pd₃₃, но удаляемый атом был заменен на атом Pd из самого нижнего слоя. Таким образом, на поверхностном слое находятся 4 атома Pd, а на втором слое от поверхности — 2 атома Pd. В полученных результатах энергия поверхностной связи Pd стала 4.24 эВ, что ниже энергии связи Pd в сплаве NiPd с концентрацией 50% на 0.11 эВ.

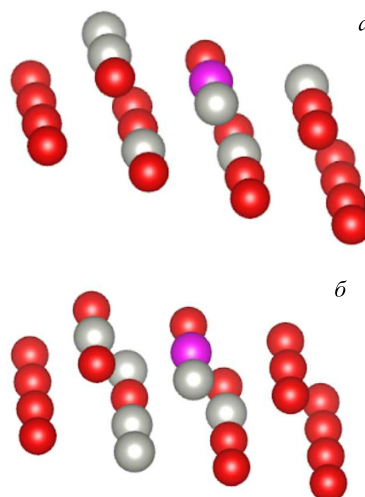


Рис. 6. Моделируемая поверхность Ni₆₇Pd₃₃ для расчета энергии связи Pd а — первого и б — второго типов. Фиолетовым цветом обозначен удаляемый атом Pd, красным — атомы Ni

Во втором случае (рис. 6, б) в верхнем слое атомы Ni сгруппированы в одном из углов поверхности, 1 атом Ni расположен отдельно от группы через атом Pd, на нижележащем слое аналогично предыдущим случаям расположены 2 симметрично расположенных относительно центра супер-решетки атома Pd и еще один чуть дальше. При такой конфигурации энергия поверхностной связи Pd была равна 4.20 эВ, что на 0.04 эВ меньше, чем для решетки первого типа.

2.1.4. Сплав Ni₃₃Pd₆₇

Для сплава Ni₃₃Pd₆₇ алгоритм вычислений аналогичен Ni₆₇Pd₃₃. При расчете энергии поверхностной связи Ni в сплаве использовались две конфигурации. В первой конфигурации (рис. 7, а) на поверхностном слое располагались 2 атома Ni: один в углу, а второй на середине стороны квадрата, образованного поверхностными атомами вокруг удаляемого центрального; на втором от поверхности слое 2 атома, ближайщие к центру симметрии слоя (то есть непосредственно под удаляемым атомом), являются Ni, но, помимо них, еще 1 атом в слое также является Ni. При таком расположении атомов энергия связи Ni оказалась равна 5.15 эВ, что больше энергии связи Ni в NiPd с концентрацией 50% на 0.13 эВ и меньше энергии связи чистого Ni на 0.17 эВ.

В решетке Ni₃₃Pd₆₇ для расчета энергии связи Ni второго типа (рис. 7, б) 1 атом Ni из верхнего слоя стал ближайшим соседом удаляемого атома, то есть поменялся местами с соседним атомом Pd. В итоге энергия связи Ni стала равна 5.09 эВ, тем самым уменьшилась на 0.06 эВ относительно моде-

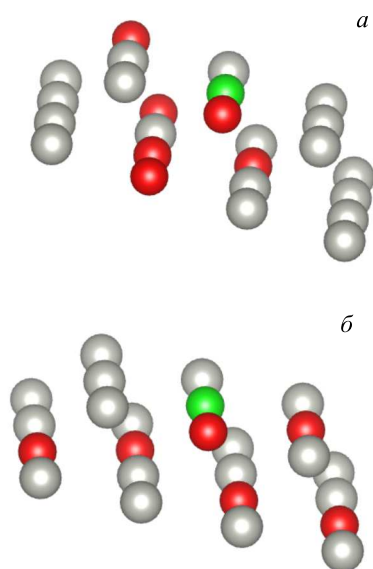


Рис. 7. Моделируемая поверхность $\text{Ni}_{33}\text{Pd}_{67}$ для расчета энергии связи Ni: *a* — первого и *b* — второго типов. Зеленым цветом обозначен удаляемый атом Ni, красным — атомы Ni

лируемой решетки первого типа.

Для расчета энергии поверхностной связи Pd в сплаве $\text{Ni}_{33}\text{Pd}_{67}$ моделировалась решетка (рис. 8), зеркальная случаю моделирования энергии связи Ni в сплаве $\text{Ni}_{67}\text{Pd}_{33}$, то есть в поверхностном слое находились 4 атома Ni, а на втором слое от поверхности находились 7 атомов Ni. Энергия связи Pd в сплаве равна 4.41 эВ, что на 0.05 эВ больше энергии связи Pd для концентрации 50% и на 0.25 эВ меньше энергии связи для чистого Pd.

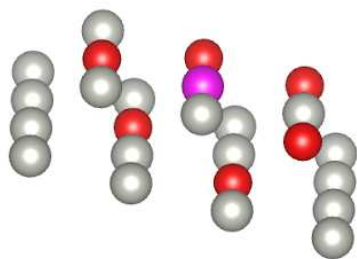


Рис. 8. Моделируемая поверхность $\text{Ni}_{33}\text{Pd}_{67}$ для расчета энергии связи Pd. Фиолетовым цветом обозначен удаляемый атом Pd, красным — атомы Ni

Результаты нашей работы представлены в таблице. На основе полученных данных были построены график зависимости энергии поверхностной связи для атомов Ni в зависимости от концентрации Ni в сплаве и график зависимости энергии поверхностной связи для атомов Pd в зависимости от концентрации Pd в сплаве (рис. 9). На графике видно уменьшение энергии поверхностной связи с уве-

личением концентрации Ni как для атомов Ni, так и для атомов Pd.

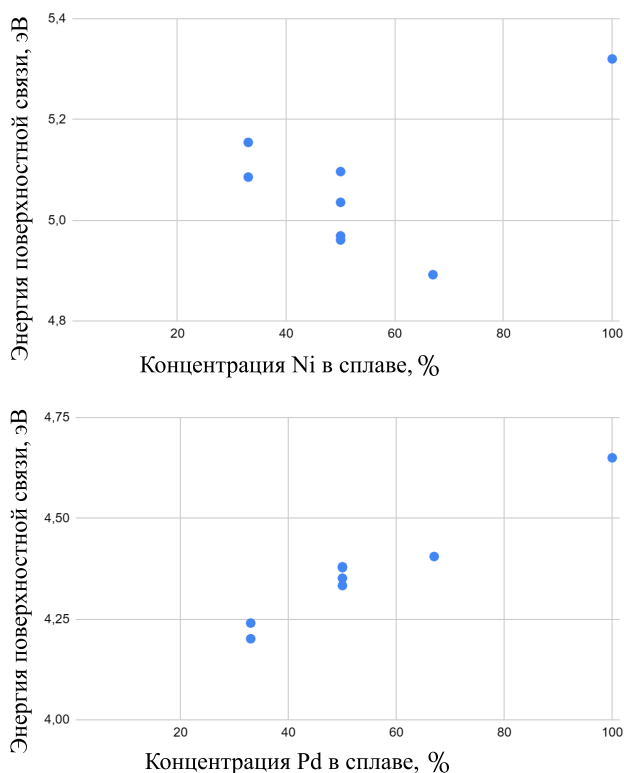


Рис. 9. Зависимость поверхностной энергии связи для атомов Ni от концентрации Ni в сплаве (сверху) и зависимость поверхностной энергии связи для атомов Pd от концентрации Pd в сплаве (снизу)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были рассчитаны энергии поверхностной связи для чистых металлов Ni и Pd. Были получены значения равные 5.32 эВ и 4.65 эВ соответственно, что с хорошей для первопринципных расчетов точностью совпадает с другими теоретическими расчетами.

В работе также были произведены расчеты энергии поверхностной связи для разных конфигураций сплавов NiPd с концентрацией никеля и палладия 50% ($\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$). Для каждого типа решеток были произведены расчеты как для поверхностной энергии связи Ni, так и для Pd. Моделировались несколько видов решеток, и было получено, что средние энергии связи Ni и Pd равны 5.02 эВ и 4.36 эВ соответственно.

При расчете энергии связи в сплаве $\text{Ni}_{67}\text{Pd}_{33}$ значение энергии связи Ni получилось равным 4.89 эВ, что меньше энергии связи никеля в чистом металле, а также в сплаве NiPd с концентрацией 50%. При расчете энергии связи Pd в сплаве $\text{Ni}_{67}\text{Pd}_{33}$ среднее значение энергии связи было равно 4.22 эВ, что также меньше энергии связи чистого палладия

Таблица. Результаты моделирования поверхности металлов и сплавов Ni и Pd

N	Описание ячейки	Энергия полной решетки, эВ	Энергия решетки без атома, эВ	Энергия атома, эВ	Энергия связи, эВ
Ni					
1	Чистый Ni	-278.71	-272.72	0.67	5.32
1	Ni ₆₇ Pd ₃₃ (рис. 5)	-274.97	-269.41	0.67	4.89
1	Ni ₅₀ Pd ₅₀ . Решетка первого типа (рис. 3, а)	-272.79	-267.02	0.67	5.10
2	Ni ₅₀ Pd ₅₀ . Решетка второго типа (рис. 3, б)	-272.07	-266.43	0.67	4.97
3	Ni ₅₀ Pd ₅₀ . Решетка третьего типа (рис. 4, а)	-272.24	-266.53	0.67	5.04
4	Ni ₅₀ Pd ₅₀ . Решетка четвертого типа (рис. 4, б)	-272.39	-266.76	0.67	4.96
1	Ni ₃₃ Pd ₆₇ . Решетка первого типа (рис. 7, а)	-271.13	-265.31	0.67	5.15
2	Ni ₃₃ Pd ₆₇ . Решетка первого типа (рис. 7, б)	-271.02	-265.26	0.67	5.09
Pd					
1	Чистый Pd	-268.80	-262.66	1.49	4.65
1	Pd ₆₇ Ni ₃₃ (рис. 8)	-270.66	-264.76	1.49	4.41
1	Ni ₅₀ Pd ₅₀ . Решетка первого типа (рис. 3, а)	-272.11	-266.24	1.49	4.38
2	Ni ₅₀ Pd ₅₀ . Решетка второго типа (рис. 3, б)	-272.86	-267.03	1.49	4.33
3	Ni ₅₀ Pd ₅₀ . Решетка третьего типа (рис. 4, а)	-272.77	-266.91	1.49	4.38
4	Ni ₅₀ Pd ₅₀ . Решетка четвертого типа (рис. 4, б)	-272.80	-266.96	1.49	4.35
1	Pd ₃₃ Ni ₆₇ . Решетка первого типа (рис. 6, а)	-275.00	-269.27	1.49	4.24
2	Pd ₃₃ Ni ₆₇ . Решетка второго типа (рис. 6, б)	-274.54	-268.85	1.49	4.20

и палладия в сплаве с концентрацией 50%.

При расчете энергии связи в сплаве Ni₃₃Pd₆₇ среднее значение энергии поверхностной связи Ni получилось равным 5.12 эВ, что меньше энергии связи никеля в чистом металле, но больше, чем в сплавах NiPd с концентрацией никеля 50% и 67%. При расчете энергии связи Pd в сплаве Ni₃₃Pd₆₇ значение энергии связи было равно 4.40 эВ, что меньше энергии связи чистого палладия, но больше, чем в сплавах палладия в других рассчитанных концентрациях.

Из полученных результатов видна тенденция уменьшения энергии поверхностной связи Ni и Pd при увеличении концентрации Ni в сплаве. При-

чем для сплава расчетная энергия связи меньше, чем для чистых металлов. Возможно, это связано с увеличением параметра решетки при увеличении концентрации Pd и, как следствие, ослаблением связи между удаляемым атомом и поверхностью. Интересным, но необъясненным результатом является немонотонная зависимость энергии связи Ni от концентрации Ni в сплаве. В последующих работах авторы планируют исследовать причины данной немонотонности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10224, <https://rscf.ru/project/21-79-10224/>

[1] Jackson D.P. // *Radiation Effects*. (1973). 18, N 3-4. 185.

[2] Gades H., Urbassek H.M. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam*

- Interactions with Materials and Atoms. **88**, N 3. 218 (1994).
- [3] Иешкин А.Е., Черныш В., Куреев Д. и др. // Письма в ЖТФ. **49**. № 11. (2023). (Ieshkin A.E. et al. // Tech. Phys. Lett. **49**, N 6. (2023)).
- [4] Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. **136**, N 3B. B864. (1964).
- [5] Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. **140**. № 4A. A1133. (1965).
- [6] Goldberg A., Yarovsky I. // Phys. Rev. B. **75**, N 19. 195403. (2007).
- [7] Lininger C.N. et al. // Phys Chem Chem Phys. **23**, N 15. 9394 (2021).
- [8] Ciuffo R.A. et al. // Phys Chem Chem Phys. **22**, N 27. 15281 (2020).
- [9] Liao X. et al. // Energy & Environmental Materials. **5**, N 1. 157 (2022).
- [10] Luvvik O.M. // Surface Science. **583**, N 1. 100 (2005).
- [11] Gainullin I. K. // Phys. Rev. A. **95**, N 5. 052705. (2017).
- [12] Gainullin I.K. // Computer Physics Communications. **210**. 72 (2017).
- [13] Jia X. et al. // Moscow Univ. Phys. Bull. **72**. 358 (2017).
- [14] Клавсюк А.Л., Салецкий А.М. // УФН. **185**. № 10. 1009 (2015). (Klavskyuk A.L., Saletsky A.M. // Physics Uspekhi **58**. 933 (2015)).
- [15] Tran R. et al. // Scientific data. **3**. N 1. 1 (2016).
- [16] Wang J., Wang S.Q. // Surface science. **630**. 216 (2014).
- [17] Gyoevok M. et al. // Journal of Nuclear Materials. **472**. 76 (2016).
- [18] Nash A., Nash P. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. **5**. N 5. 446 (1984).
- [19] Blüchl P.E. // Phys. Rev. B. **50**. N 24. 17953 (1994).
- [20] Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. **13**. N 12. 5188. (1976).
- [21] Van de Walle C.G., Neugebauer J. // J. of Appl. Phys. **95**, N 8. 3851 (2004).
- [22] Freysoldt C. et al. // Reviews of modern physics. (2014). **86**, N 1. 253.

Calculation of Surface Binding Energy in Ni_xPd_y Alloys Using Density Functional Theory

S.S. Moskalenko, J.A. Melkozerova, A.E. Ieshkin, I.K. Gainullin^a

*Department of physical electronics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University
Moscow 119991, Russia*

E-mail: ^aivan.gainullin@physics.msu.ru

In the study, surface binding energies for pure Ni and Pd metals were calculated using density functional theory. The values obtained were 5.32 eV and 4.65 eV, respectively, which represents good accuracy for ab initio calculations. The work also included calculations of surface binding energy for different configurations of NiPd alloys with nickel and palladium concentrations of 66%, 50%, and 33%. Calculations were performed for each type of lattice for both Ni and Pd surface binding energies. Several types of lattices were simulated, and it was found that the average surface binding energies for Ni and Pd are: 5.02 eV and 4.36 eV respectively in the alloy with a Ni concentration of 50%; 4.89 eV and 4.22 eV respectively in the alloy with a Ni concentration of 66%; 5.12 eV and 4.40 eV respectively in the alloy with a Ni concentration of 33%.

PACS: 68.49.Sf.

Keywords: surface binding energy, solid alloys, density functional theory, three-dimensional modeling.

Received 05 March 2024.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2024. **79**, No. 3. Pp. .

Сведения об авторах

1. Москаленко Сергей Сергеевич — аспирант; e-mail: moskalenko.ss17@physics.msu.ru.
2. Мелкозерова Юлия Алексеевна — аспирант; e-mail: melkozerova.ia16@physics.msu.ru.
3. Иешкин Алексей Евгеньевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник.
4. Гайнуллин Иван Камилевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-19-79, e-mail: ivan.gainullin@physics.msu.ru.