

AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКСИДИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЯ

В. А. Салеев, А.В. Шипилова

В рамках методов теории функционала плотности в пакете CRYSTAL14 проведено моделирование свойств чистой поверхности и процесса адсорбции кислорода на поверхности кристалла магния. Получены значения поверхностной энергии магния для разных кристаллографических плоскостей, рассчитаны значения работы выхода электронов, значения межплоскостных расстояний вблизи поверхности (001) и энергия адсорбции молекулярного кислорода для разных плоскостей.

Ключевые слова: оксидирование поверхности магния, первопринципные вычисления, теория функционала плотности, метод суперячеек, работа выхода, энергия адсорбции.

Введение. Процесс оксидирования поверхности магния представляет фундаментальный научный интерес, т.к. имеет большую важность для технологического контроля коррозии. Он начинается с диссоциации молекулы кислорода и образования тонкой пленки оксида. Между этими событиями происходит множество элементарных процессов, физика которых на атомном уровне еще не до конца понятна и объяснена в квантовой теории. Решение этой задачи возможно только на пути комбинирования теоретических методов, основанных на квантовой теории, а именно теории функционала плотности (ТФП) [1], и экспериментального изучения различных смешанных фаз магния и кислорода. В случае моделирования свойств поверхности периодические условия, свойственные для бесконечного кристалла, нарушаются в направлении, перпендикулярном поверхности, т.е. необходимо рассматривать систему конечного размера по одному из направлений. Плоскость поверхности кристалла однозначно задается кристаллографическими индексами Миллера, (ijk) . Свойства чистой поверхности характеризуются поверхностной энергией (E_{surf}), работой выхода электронов (W) и величиной межплоскостных расстояний, ближайших к поверхности (d_{ij}). Характеристикой

Самарский национальный исследовательский университет, 443086 Россия, Самара, Московское шоссе, 34; e-mail: saleev@samsu.ru.

процесса адсорбции является энергия адсорбции атома кислорода на поверхности магния (E_{ads}). В данной работе проведены вычисления указанных выше свойств квантово-механическими методами ТФП в пакете CRYSTAL14 [2].

Расчет основных свойств кристалла магния. Расчеты в ТФП проводились в приближении обобщенных градиентов (GGA) в пакете CRYSTAL14, с обменно-корреляционным PBE потенциалом [3]. Релаксация геометрии кристалла проводилась до тех пор, пока силы взаимодействия между атомами не становились меньше $0.05 \text{ эВ}/\text{\AA}$ и давление в структуре меньше 0.01 ГПа . Использовался полноэлектронный базис DZVP [4]. Интегрирование по зоне Брюллюэна проводилось по схеме Монкхорста–Пака с проверкой сходимости. Вычисление модуля упругости проводилось посредством фитирования зависимости энергии от объема по формуле Бирча–Мурнагана третьего порядка. В табл. 1 результаты наших расчетов сравниваются с экспериментальными данными (E_{coh} – энергия связи атома в решетке, ρ – плотность, B – модуль объемного сжатия). Фиксированные при расчетах свойств кристалла параметры решетки используются в дальнейшем при расчетах свойств поверхности магния и процесса адсорбции.

Т а б л и ц а 1

Основные свойства кристалла магния

	$a, \text{\AA}$	c/a	$E_{\text{coh}}, \text{эВ}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$B, \text{ГПа}$
Эксперимент [5]	3.21	1.624	1.51	1.74	37.0
CRYSTAL14	3.16	1.628	1.41	1.79	41.7

Расчет свойств поверхности магния. Расчеты проводились для трех плоскостей (001), (110) и (100). После “разрезания” кристалла параллельно выбранной плоскости, проводилась релаксация позиций атомов при указанных выше критериях. В табл. 2 показаны полученные нами значения безразмерного параметра $\Delta_{ij} = (d_{ij} - d)/d$, где d – расстояние между слоями внутри бесконечного кристалла и d_{ij} – расстояние между i -м и j -м слоями, параллельными плоскости (001).

Т а б л и ц а 2

Межплоскостные расстояния

Mg (001)	$\Delta_{12}, \%$	$\Delta_{23}, \%$	$\Delta_{34}, \%$
CRYSTAL14	2.7	0.8	-0.1
Эксперимент [6]	1.9 ± 0.3	0.8 ± 0.4	-0.4 ± 0.5

Поверхностная энергия определяется как энергия, необходимая для разделения кристалла на две части параллельно выбранной плоскости. Метод вычисления поверхностной энергии основан на вычислении разности между энергией конечного числа слоев вблизи поверхности $E(i)$, состоящих из i атомов, и энергии такого же количества атомов в бесконечном кристалле:

$$E_{\text{surf}} = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{1}{2A} [E(i) - E_{\text{bulk}}(i)], \quad (1)$$

где A – площадь поверхности слоя внутри выбранной кристаллической суперячейки, коэффициент $1/2$ учитывает, что формируются две кристаллические поверхности. В табл. 3 приведены полученные нами значения для поверхностной энергии для трех плоскостей, результаты расчетов в пакете VASP [7, 8] и экспериментальные данные для плоскости (001).

Т а б л и ц а 3

Поверхностные энергии

Индекс поверхности	Площадь поверхности A , \AA^2	CRYSTAL14, мэВ/ \AA^2	VASP [7], мэВ/ \AA^2	Эксперимент [9], мэВ/ \AA^2
001	8.648	39.3	39.0	32.4
100	16.261	57.5	60.6	
110	28.166	56.1	51.4	

В табл. 4 показаны результаты расчетов для работы выхода электронов, которые сравниваются с аналогичными расчетами в пакете VASP и экспериментом. Следует отметить, что при расчетах работы выхода в пакете CRYSTAL14, использующем электронный базис в виде атомных орбиталей гауссовского типа, необходимо вводить дополнительные слои фантомных атомов вблизи поверхности, чтобы реалистично описать распределение электронной плотности вблизи поверхностного слоя атомов.

Т а б л и ц а 4

Работа выхода электронов

Индекс поверхности	CRYSTAL14, эВ	VASP [10], эВ	Эксперимент [11], эВ
001	3.67	3.72	3.84
100	3.21		
110	3.16		

Адсорбция атомов кислорода на поверхности магния. Для вычисления энергии адсорбции атомов кислорода на поверхности кристалла магния мы используем метод суперячейки, которая включает в себя нужное для сходимости результата число слоев атомов магния, а размер в плоскости поверхности отвечает плоской суперячейке 3×3 элементарных ячеек в случае плоскости (001) и 2×2 для плоскостей (100) и (110). Энергия адсорбции вычисляется по формуле:

$$E_{\text{ads}} = \frac{1}{2}[E_8(Mg + 2O) - E_8(Mg) - E(O_2)], \quad (2)$$

где $E_8(Mg)$ – энергия суперячейки атомов магния из восьми слоев, $E_8(Mg + 2O)$ – энергия суперячейки с двумя атомами кислорода в симметричных позициях (такой выбор существенно улучшает сходимость расчетов и время расчетов), $E(O_2)$ – энергия изолированной молекулы кислорода, множитель $1/2$ учитывает, что вычисляется энергия адсорбции двух атомов. Наши расчеты показали, что величина энергии адсорбции слабо зависит от выбора кристаллографической плоскости и начальной позиции атома кислорода вблизи поверхности. В табл. 5 представлены наши результаты для энергии адсорбции, полученные в пакете CRYSTAL14, при выборе начальной позиции атомов кислорода в геометрическом центре плоскости поверхности суперячейки, в так называемой “мостиковой” позиции, а также значения энергии адсорбции, полученные в работе [12] в пакете VASP для различных начальных позиций атома кислорода. Во всех случаях атом кислорода располагался перед оптимизацией на расстоянии 0.5 \AA от верхнего монослоя атомов магния.

Т а б л и ц а 5

Энергии адсорбции

Индекс поверхности	CRYSTAL14, эВ	VASP [12], эВ
001	5.06	4.99–5.12
100	4.93	
110	5.09	

Заключение. В пакете CRYSTAL14 выполнены расчеты свойств поверхности магния и энергии адсорбции атомов кислорода на поверхности магния. Результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными и расчетами в пакете VASP. Работа выполнена в рамках задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект 3.5093.2017/8.9.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, et al., Z. Kristallogr. **220**, 571 (2005).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [4] M. F. Peintinger, D. V. Oliveira, and T. Bredow, J. Comp. Chem. **34**, 451 (2013).
- [5] D. Hardie and R. N. Parkins, Philos. Mag. **4**, 815 (1959).
- [6] P. T. Sprunger, K. Pohl, H. L. Davis, and E. W. Plummer, Surf. Sci. **297**, L48 (1993).
- [7] Jia-Jun Tang et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 115305 (2014).
- [8] G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [9] B. E. Hayden, E. Schweizer, R. Kötz, and A. M. Bradshaw, Surf. Sci. **111**, 26 (1981).
- [10] E. Schroder, R. Fasel, and A. Kiejna, Phys. Rev. B **69**, 115431 (2004).
- [11] H. B. Michaelson, J. Appl. Phys. **48**, 4729 (1977).
- [12] E. Schroder, R. Fasel, and A. Kiejna, Phys. Rev. B **69**, 193405 (2004).

По материалам международной конференции “Физика и химия горения” (International Conference Combustion Physics and Chemistry), Самара, 2018.

Поступила в редакцию 19 сентября 2018 г.