

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ В СТРУКТУРЕ ПЕРОВСКИТА LSNT

А. Ф. Фаттахов^{a*}, Д. И. Бажанов^{a,b**}

^a Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^b Вычислительный центр имени А. А. Дородницына
ФИЦ ИУ Российской академии наук
119333, Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 декабря 2024 г.,
после переработки 26 марта 2025 г.
Принята к публикации 26 марта 2025 г.

Методом молекулярной динамики из первых принципов исследован процесс сегрегации атомов никеля к границам структурных дефектов в соединении $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (LSNT) на основе ранее проведенного экспериментального исследования методом просвечивающей электронной микроскопии [Nat. Commun. **13**, 6682 (2022)]. В результате проведенных с использованием модельной ячейки расчетов энергий сегрегации обнаружена тенденция к сегрегации примесей никеля к поверхности и антифазной границе. Установлено, что присутствие вакансий в структуре благоприятствует сегрегации атомов никеля. Были проведены расчеты с двумя примесными атомами никеля, подтверждающие наличие тенденции к кластеризации. Рассчитано распределение зарядов атомов, которое может служить объяснением, почему сегрегация к рассматриваемым дефектам энергетически выгодна. Полученные результаты согласуются с данными экспериментальных наблюдений и объясняют закономерности процесса сегрегации в атомном масштабе.

DOI: 10.31857/S0044451025060069

1. ВВЕДЕНИЕ

Перовскиты в последнее время привлекают все большее внимание как перспективные материалы для электроники, катализа и энергетики. Перовскиты — это соединения с химической формулой ABO_3 , где А и В — катионы, О — ион кислорода. Они находят применение в устройствах преобразования энергии, таких как солнечные батареи, топливные и электролизные элементы. Например, титанат стронция, легированный лантаном [1], может использоваться для изготовления электродов в твердооксидных топливных элементах.

Каталитические наночастицы на поверхности электродов позволяют ускорить химические реакции и повысить эффективность генерации

электроэнергии. Эти частицы могут формироваться путем экзольюции (exsolution) этих частиц из объема материала [2, 3]. По сравнению с методами осаждения этот процесс приводит к более равномерному распределению наночастиц с меньшим размером, что способствует эффективному катализу. Кроме того, структура наночастиц обеспечивает высокую термическую стабильность и устойчивость к коксованию благодаря сильному взаимодействию между частицей и подложкой [4]. Примерами материалов, в которых наблюдается формирование наночастиц путем экзольюции, являются $\text{LaFe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$, $\text{La}_{0.43}\text{Ca}_{0.37}\text{Ni}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Ti}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Sc}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrTi}_{0.9}\text{Nb}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ [3–8].

Формирование каталитических кластеров никеля на поверхности пленки из материала $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (LSNT) было исследовано методами атомно-силовой микроскопии (AFM) и просвечивающей растровой электронной мик-

* E-mail: fattahovazat@yandex.ru

** E-mail: dima@kintechlabs.com

роскопии (STEM) [5]. С помощью AFM было выявлено, что существенное влияние на размер и распределение этих кластеров оказывает ориентация поверхности. Кроме того, STEM-изображения пленки LSNT говорят о наличии тенденции к образованию кластеров Ni вблизи дефектов структуры, таких как граница зерна [9].

Процесс сегрегации был рассмотрен термодинамически с использованием модели однородной нуклеации (зарождения) [5]. В этой модели энергия упругой деформации и энергия поверхности раздела фаз вносят вклад в изменение свободной энергии системы. Пленки с различной ориентацией имеют различную степень растяжения. Согласно данной модели, если бы преобладал вклад упругой энергии в полную свободную энергию, то на наиболее деформированной пленке должны были бы образовываться самые маленькие по размеру кластеры. Однако экспериментальные наблюдения показывают обратное: самые маленькие и густо распределенные по поверхности частицы образуются на наименее деформированной пленке. Таким образом, на основании указанной выше модели сделано утверждение, что процесс зарождения и размер частиц в этой системе главным образом определяются зависимостью энергии поверхности раздела фаз от ориентации поверхности.

Значительное влияние на сегрегацию к границам структурных дефектов оказывает нестехиометрия состава. В нестехиометрических соединениях с дефицитом А-катионов в решетке перовскита наблюдалось более интенсивное выделение В-катионов на поверхность, по сравнению со стехиометрическими [10]. Это объясняется тем, что при дефиците А-катионов сегрегация В-катионов позволяет восстановить стабильную бездефектную стехиометрию. Также были проведены расчеты в рамках теории функционала плотности для моделирования процесса сегрегации в соединении $\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$ [11], на основе которых было высказано предположение о том, что вакансии на позиции кислорода в данном соединении могут способствовать процессу сегрегации.

В настоящей работе в рамках теории функционала электронной плотности проведено исследование сегрегации примесных атомов никеля с использованием модельной ячейки со стехиометрией $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$. Из первых принципов были проведены расчеты энергий сегрегации к границам структурных дефектов при различных конфигурациях примесных атомов никеля. Полученные в расчете энергии сегрегации позволяют судить о закономер-

ностях процесса сегрегации в материале LSNT в атомном масштабе. Кроме того, проведены расчеты электронной структуры материала с целью объяснить причину сегрегации.

2. МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования процесса сегрегации атомов никеля к границам структурных дефектов, таким как поверхность и антифазная граница, были проведены расчеты методом молекулярной динамики из первых принципов на основе теории функционала электронной плотности путем решения самосогласованных уравнений Кона–Шема [12]. Расчеты проводились с использованием базиса плоских волн и периодических граничных условий. Обменно-корреляционное взаимодействие и PAW-потенциалы (projector augmented waves [13]) описывались с помощью приближения обобщенных градиентов (generalized gradient approximation, GGA) в рамках подхода Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [14]. Энергия отсечки базиса плоских волн выбрана равной 400 эВ. Расчеты в зоне Бриллюэна осуществлялись в k -сетке размерности $4 \times 4 \times 1$, построенной методом Монкхорста–Пака [15], с использованием метода тетраэдров с поправками Блэхла (Blochl) [16]. Гауссово размытие с шириной 0.05 эВ использовалось для определения частичной занятости электронных состояний. Динамическая релаксация атомов проводилась до того момента, когда остаточные силы, действующие на ионы системы, становились меньше 0.01 эВ/Å. Кулоновское взаимодействие сильнокоррелированных 3d-электронов в перовските LSNT было учтено в рамках формализма GGA+U [17], где эффективное кулоновское отталкивание $U_{eff} = U - J$ было выбрано равным 4.36 эВ и 6.0 эВ для атомов Ti и Ni соответственно [11]. Данный набор параметров является оптимальным для достижения сходимости вычислений. Вычисления проводились с помощью программного пакета VASP (Vienna ab initio simulation package) [18, 19].

Для моделирования соединения LSNT была построена модельная ячейка со стехиометрией $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (рис. 1 а). Для данной ячейки все позиции для примесного атома Ni в В-подрешетке становятся эквивалентными. На основе этой ячейки были построены ячейки TiO-терминированной поверхности (001) и TiO-терминированной антифазной границы (рис. 1 б, в), которая образована смещением решетки на вектор трансляции $a/2 \langle 011 \rangle$

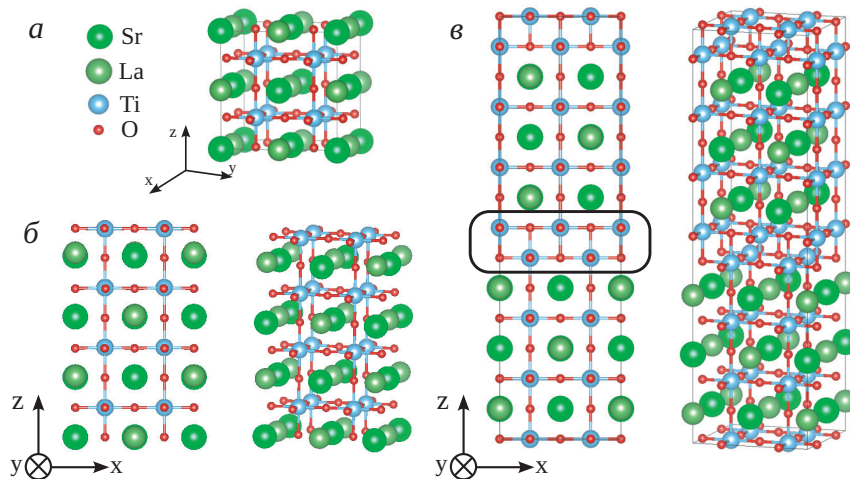


Рис. 1. *a* — Модельная кристаллическая ячейка $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$. *б* — Модельная ячейка TiO-терминированной поверхности (001) в объеме и в разрезе. *в* — Модельная ячейка с TiO-терминированной антифазной границей (выделена черной рамкой) в объеме и в разрезе

в соответствии с данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) [9]. Модельная ячейка TiO-терминированной поверхности состоит из 8 кристаллических слоев (рис. 1 б), полное число атомов равно 80. Толщина ячейки вдоль осей x и y равна $7.9 \text{ \AA}$, толщина пленки вдоль оси z равна $13.9 \text{ \AA}$. Толщина вакуумного слоя над пленкой выбрана равной $13.9 \text{ \AA}$. Первоначально была проведена релаксация слоев вдоль оси z при фиксированных положениях атомов на двух самых нижних слоях для воспроизведения объемных межатомных взаимодействий. Модельная ячейка TiO-терминированной антифазной границы (antiphase boundary, APB) состоит из 14 кристаллических слоев (рис. 1 в), полное число атомов равно 144. В результате проведенной релаксации объема беспримесной ячейки антифазной границы ее размер стал равен $7.8 \times 8.0 \times 27.8 \text{ \AA}^3$. Далее для исследования процесса сегрегации примесей происходит замещение одного из атомов титана атомом никеля, и проводятся расчеты полной энергии системы с релаксацией позиций атомов без изменения объема ячеек.

Расчет и сравнение полных энергий систем позволяют оценить, какие атомные конфигурации являются энергетически более стабильными. Для определения наличия тенденции к сегрегации примесного атома никеля к дефекту рассчитывается энергия сегрегации E_{seg} по формуле [6]:

$$E_{seg} = E_{defect} - E_{bulk}, \quad (1)$$

где E_{defect} — полная энергия системы с примесным атомом на дефекте (на поверхности или на антифазной границе), E_{bulk} — полная энергия системы с примесным атомом в кристаллическом объеме. Отрицательное значение энергии сегрегации свидетельствует о том, что конфигурация с примесным атомом никеля на дефекте является энергетически более выгодной, что позволяет говорить о наличии тенденции к сегрегации. Чтобы исследовать тенденцию к кластеризации атомов никеля на поверхности и на антифазной границе, были проведены расчеты с двумя примесными атомами никеля. В этом случае считается энергия взаимодействия (энергия связи) атомов никеля E_{bond} :

$$E_{bond} = E_{dim} - E_{sep}, \quad (2)$$

которая равна разности полных энергий системы, когда атомы никеля находятся рядом (E_{dim}) и вдали друг от друга (E_{sep}). Отрицательное значение этой энергии свидетельствует о наличии тенденции к началу кластеризации атомов никеля.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Для моделирования процесса сегрегации к TiO-терминированной поверхности и для построения модельной ячейки поверхности сначала был проведен расчет равновесного значения постоянной решетки a кристаллического объема, соответствующего выбранному набору расчетных параметров. Для модельной ячейки $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (рис. 1 а) получена

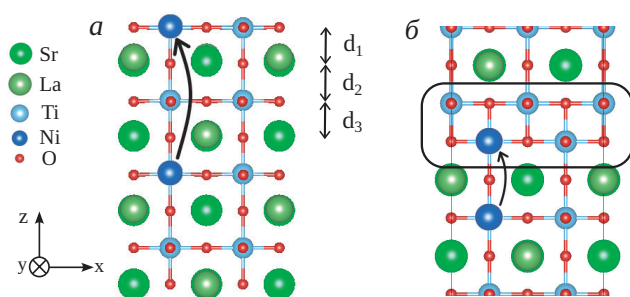


Рис. 2. *a* — Структура ячейки TiO-терминированной поверхности (001) с примесью никеля на поверхности и в кристаллическом объеме (d_1 , d_2 , d_3 — межплоскостные расстояния вблизи поверхности). *б* — Структура ячейки с TiO-терминированной антифазной границей (выделена черной рамкой). Черные стрелки соединяют положения узлов, в которых происходит замещение атома Ti атомом Ni и показывают направление сегрегации из объема к поверхности и к антифазной границе

постоянная решетки равная $a = 3.94 \text{ \AA}$, что близко к экспериментальному значению $a = 3.93 \text{ \AA}$ для LSNT [5]. Затем с использованием полученного значения постоянной решетки была построена модельная ячейка TiO-терминированной поверхности и проведена дальнейшая релаксация межплоскостных расстояний. После релаксации межплоскостное расстояние между поверхностным и подповерхностным слоями стало равным $d_1 = 1.94 \text{ \AA}$, для более глубоких слоев межплоскостные расстояния стали равными $d_2 = 1.99 \text{ \AA}$, $d_3 = 2.03 \text{ \AA}$ (рис. 2*a*). Межплоскостное расстояние в кристаллическом массиве равно $a/2 = 1.97 \text{ \AA}$. Таким образом, изменение межплоскостного расстояния около поверхности по сравнению с объемом составило около 2%. Далее в релаксированной ячейке поверхности было проведено замещение атома титана никелем и была рассчитана энергия сегрегации по формуле (1). Полученная энергия сегрегации к TiO-терминированной поверхности равна $E_{seg} = -1.01 \text{ эВ}$. Следовательно, конфигурация с атомом Ni на поверхности более предпочтительна. Отрицательное значение энергии сегрегации свидетельствует о наличии тенденции к сегрегации атомов Ni из кристаллического объема к поверхности. Поскольку одной из причин сегрегации рассматривалась упругая деформация [5], было проведено сравнение длин связи между атомами кислорода, титана и никеля с целью оценить, какую деформацию вызывает внедрение атома Ni в решетку. Установлено, что при замещении титана никелем межузельные расстояния практически не изменяются (расстояние $l_{\text{Ti-O}} = 1.97 \text{ \AA}$ в чистом беспримес-

ном перовските LSNT и $l_{\text{Ni-O}} = 1.98 \text{ \AA}$ при замещении титана никелем). Следовательно, примесные атомы Ni не вызывают значительных напряжений в решетке перовскита. На основании проведенных расчетов можно сделать вывод о том, что сегрегация примесных атомов Ni к поверхности не связана с упругими деформациями решетки и причины сегрегации связаны с чем-то другим. Одна из возможных причин будет рассмотрена нами ниже на основе расчетов электронной структуры.

Поскольку используемые в топливных элементах перовскиты имеют нестехиометрический состав с дефицитом атомов кислорода, в ранних работах обсуждалось влияние кислородных вакансий на процесс экзольюции примесей к поверхности [6, 11]. По этой причине нами была проведена дополнительная серия расчетов при разных положениях кислородных вакансий в соединении LSNT, чтобы исследовать их влияние на процесс сегрегации. Были рассчитаны энергии в случае, когда примесный атом Ni и вакансии находятся вблизи друг друга на расстоянии первого ближайшего соседа на поверхности и в объеме (позиции 1 и 2 на рис. 3*a*). Разность энергий между данными конфигурациями обозначена как $\Delta E(2 \rightarrow 1)$ в таблице и соответствует процессу сегрегации атома Ni вместе с вакансией, когда они рядом. Аналогично были рассмотрены конфигурации, когда атом Ni и вакансии находятся вдали друг от друга в более дальних координационных сферах на поверхности и в объеме (позиции 3 и 4 на рис. 3*a*). Соответствующая разность энергий обозначена как $\Delta E(4 \rightarrow 3)$ в таблице и характеризует процесс сегрегации атома Ni и вакансии, когда они находятся вдали друг от друга. Разности энергий $\Delta E(2 \rightarrow 1)$ и $\Delta E(4 \rightarrow 3)$ отрицательные, следовательно, сегрегация в присутствии вакансий также оказывается выгодной. Полученный результат согласуется с данными расчетов из первых принципов для соединения $\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$ [11], согласно которым кислородные вакансии также могут способствовать сегрегации примесных атомов к поверхности. Также был рассмотрен процесс миграции вакансии к никелю. Разности энергий конфигураций, когда вакансия находится рядом с атомом Ni и вдали от него, обозначены как $\Delta E(4 \rightarrow 2)$ и $\Delta E(3 \rightarrow 1)$ в таблице и соответствуют процессам миграции вакансии к никелю в объеме и на поверхности. Отрицательные значения разностей энергий указывают на энергетическую выгоду объединения кислородной вакансии с атомом никеля и образования пар никель-вакансия (Ni-Vac) как на поверхности, так и в объеме. Благодаря этому процессу рядом с атомами Ni

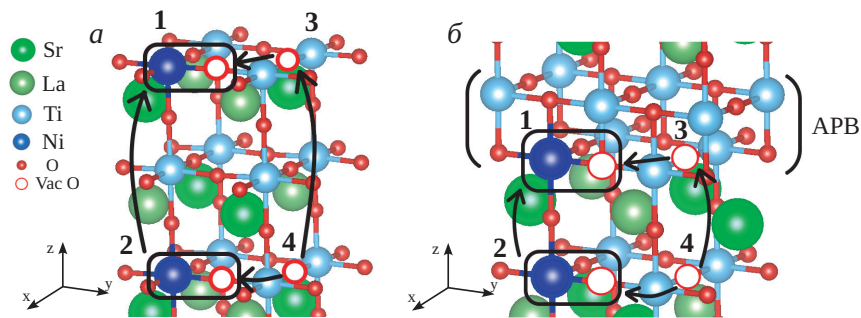


Рис. 3. *а* — Процесс сегрегации атома Ni к TiO-терминированной поверхности (001) в присутствии вакансий: вакансии и Ni находятся рядом на поверхности (позиция 1) и в объеме (позиция 2), вакансии и Ni вдали друг от друга на поверхности (позиция 3) и в объеме (позиция 4). *б* — Процесс сегрегации атома Ni к TiO-терминированной антифазной границе в присутствии вакансий: вакансии и Ni рядом на антифазной границе (позиция 1) и в объеме (позиция 2), вакансии и Ni вдали друг от друга на антифазной границе (позиция 3) и в объеме (позиция 4). Черными стрелками указаны рассматриваемые пути миграции атома Ni и вакансий. Черной рамкой выделена дефектная пара никель–вакансия (Ni–Vac)

Таблица. Разности энергий атомных конфигураций, приведенных на рис. 3. Разность энергий между позициями А и В обозначена как $\Delta E(A \rightarrow B) = E_B - E_A$

	TiO-терминированная поверхность (001)	TiO-терминированная антифазная граница
$\Delta E(2 \rightarrow 1)$	−0.69 эВ	−0.43 эВ
$\Delta E(4 \rightarrow 2)$	−0.89 эВ	−1.02 эВ
$\Delta E(3 \rightarrow 1)$	−1.05 эВ	−1.60 эВ
$\Delta E(4 \rightarrow 3)$	−0.53 эВ	+0.16 эВ

возможно формирование пустот, которые могут способствовать дальнейшей диффузии атомов и образованию наночастиц никеля. Таким образом, наличие вакансий в структуре перовскита LSNT, согласно нашим расчетам, способствует образованию наночастиц Ni.

Образование наночастиц связано с процессом кластеризации, т. е. сближением атомов Ni друг с другом. Поэтому были проведены расчеты системы с двумя атомами Ni, расположенными на поверхности ячейки вместо атомов Ti (рис. 4 *а*), чтобы исследовать тенденцию к кластеризации. Положение первого из них фиксируется (позиция 1 на рис. 4 *а*). Второй атом Ni сначала замещает атом Ti вдали от первого в пятой координационной сфере (позиция 2 на рис. 4 *а*), затем в третьей координационной сфере (позиция 3 на рис. 4 *а*). Сравнив энергии этих конфигураций, мы можем определить, предпочтительно ли с энергетической точки зрения приближение атомов Ni друг к другу и выгодно ли образование никелевых димеров. В результате расчетов по формуле (2) получена энергия связи $E_{bond} = -0.26$ эВ, указывающая на то, что выгодна димеризация ато-

мов Ni. Таким образом, данный результат дает основание полагать, что примеси Ni стремятся образовывать кластеры на поверхности, т. е. можно говорить о наличии тенденции к кластеризации, что согласуется с экспериментальными наблюдениями образования кластеров Ni [5].

В связи с тем, что вакансии способствуют сегрегации атомов Ni к поверхности, был рассмотрен процесс димеризации в присутствии вакансий на позиции кислорода. Для этого вакансии размещается на поверхности ячейки рядом с Ni на позиции первого ближайшего соседа. Энергии связи E_{bond} в этом случае равны −0.89 эВ и −0.41 эВ при расположении кислородной вакансии на позициях 4 и 5 соответственно (см. рис. 4 *а*). Полученные значения энергий связи между атомами Ni значительно больше по абсолютному значению, чем в безвакансионном случае. Следовательно, вакансии способствуют процессу кластеризации согласно расчетам, что является аргументом в пользу предположения о влиянии вакансий в экспериментальной работе [10].

Следующим этапом наших исследований было рассмотрение процесса сегрегации на TiO-

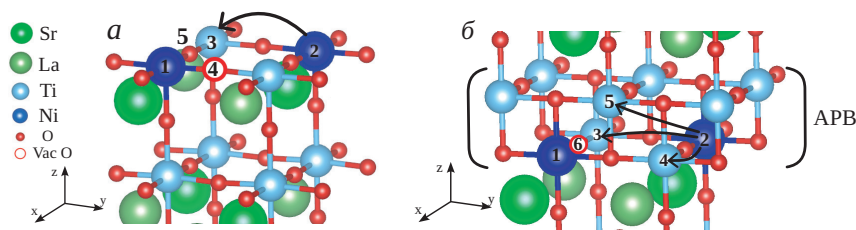


Рис. 4. *а* — Димеризация атомов Ni на TiO-терминированной поверхности (001). Черная стрелка указывает на направление перемещения атома Ni из позиции 2 (атомы Ni вдали друг от друга) в позицию 3 (атомы Ni рядом). Номера позиций 4 и 5 указывают на расположение кислородной вакансии. *б* — Димеризация атомов Ni на TiO-терминированной антифазной границе. Черные стрелки указывают на направления миграции атома Ni из позиции 2 в позиции 3, 4, 5, близкие к атому Ni в позиции 1. Номер позиции 6 указывает на положение кислородной вакансии

терминированной антифазной границе (АРВ). Были рассчитаны полные энергии системы при конфигурациях, когда примесный атом Ni находится в объеме, замещая атом Ti, и когда он находится на АРВ (см. рис. 2 *б*). Энергия сегрегации к АРВ хоть и уменьшается по сравнению с поверхностью, но остается отрицательной: $E_{seg} = -0.17$ эВ. Следовательно, сегрегация к АРВ также выгодна. Данный результат согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии и подтверждает экспериментальные наблюдения сегрегации примесей Ni вблизи границ антифазных доменов [9].

Поскольку предыдущие расчеты показали, что вакансии способствуют сегрегации атомов Ni к TiO-терминированной поверхности, нами были проведены аналогичные расчеты с вакансиями на АРВ, чтобы исследовать их влияние на процесс сегрегации. Рассмотрены конфигурации, когда Ni и вакансия находятся рядом на расстоянии первого ближайшего соседа в первой координационной сфере и образуют пару Ni–Vac на АРВ (позиция 1 на рис. 3 *б*) и в объеме (позиция 2 на рис. 3 *б*). Кроме того, были рассмотрены конфигурации, в которых вакансии находятся вдали от Ni в третьей координационной сфере в плоскости АРВ (позиция 3 на рис. 3 *б*) и в четвертой координационной сфере в объеме (позиция 4 на рис. 3 *б*). Процессам миграции кислородной вакансии к никелю на АРВ и в объеме ячейки соответствуют разности энергий $\Delta E(4 \rightarrow 2)$ и $\Delta E(3 \rightarrow 1)$ в таблице. Значения этих разностей отрицательные, что свидетельствует о том, что выгодно сближение вакансии и атома никеля и образование пары Ni–Vac в объеме ячейки и непосредственно на антифазной границе. Стоит отметить, что данный результат согласуется с результатами расчетов энергий сегрегации на TiO-терминированной поверхности. Процессу сегрегации атома Ni к АРВ, когда вакансия находится рядом с ним на расстоянии первого ближай-

шего соседа и вдали от него, соответствуют разности энергий $\Delta E(2 \rightarrow 1)$ и $\Delta E(4 \rightarrow 3)$ в таблице. Разность $\Delta E(2 \rightarrow 1)$ имеет отрицательное значение, в то время как разность $\Delta E(4 \rightarrow 3)$ положительна. Это означает, что энергетически выгоден процесс, при котором сначала вакансия мигрирует к никелю, образует с ним пару Ni–Vac, а затем они вместе сегрегируют к антифазной границе. Более того, при наличии вакансии разность $\Delta E(2 \rightarrow 1)$ больше по абсолютной величине, чем в случае без вакансий (0.43 эВ против 0.17 эВ). Это позволяет сделать вывод о том, что наличие кислородных вакансий способствует сегрегации атомов Ni к АРВ, так же как и к поверхности.

В соответствии с изучением процесса димеризации атомов Ni на поверхности также были проведены расчеты энергий системы с двумя атомами Ni, расположенными на АРВ. С этой целью первый атом Ni замещает атом Ti в позиции 1 на рис. 4 *б*, тогда как второй атом Ni замещает атом Ti в четвертой координационной сфере от первого атома Ni в плоскости антифазной границы в позиции 2 на рис. 4 *б*. Расстояние между атомами Ni равно 5.65 Å. Затем второй атом Ni замещает атом Ti на удалении от первого одним из трех возможных способов на позициях 3, 4, 5 на рис. 4 *б* с соответствующими расстояниями между атомами Ni, равными 3.86, 3.99 и 2.84 Å. Разность энергий данных конфигураций определяет величину энергии связи E_{bond} и позволяет судить о том, насколько выгодно сближение атомов Ni и образование димера Ni–Ni. Рассчитанные энергии связи для рассмотренных конфигураций в случае отсутствия кислородной вакансии равны $E_{bond} = +0.28, -0.08, -0.19$ эВ для позиций 3, 4, 5 соответственно на рис. 4 *б*. Аналогичные расчеты были также проведены в присутствии вакансии рядом с атомом Ni в позиции 6 на рис. 4 *б*. Энергии связи в этом случае становятся равными $E_{bond} = -0.41,$

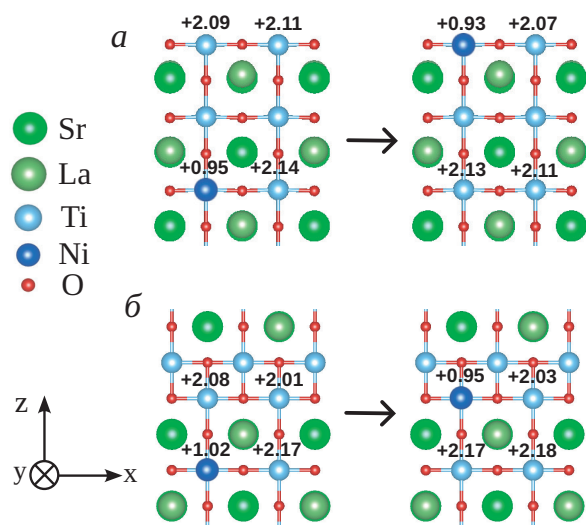


Рис. 5. Изменение распределения зарядов атомов при сегрегации атома Ni из кристаллического объема к поверхности (а) и из кристаллического объема к антифазной границе (б). Указаны заряды атомов Ti и Ni в долях заряда электрона

–0.55, +0.02 эВ для позиций 3, 4, 5 соответственно на рис. 4 б. Наличие отрицательных значений среди рассчитанных энергий свидетельствует об энергетической выгоде процесса димеризации атомов Ni на АРВ. Данный результат позволяет высказать предположение о наличии тенденции к кластеризации примесей на антифазной границе, что находится в хорошем согласии с экспериментальными наблюдениями [9]. Отметим также, что в присутствии вакансий величины энергий связи для некоторых конфигураций увеличиваются по абсолютному значению, следовательно, кислородные вакансии способствуют димеризации атомов Ni на АРВ, так же как и на TiO-терминированной поверхности.

В заключительной части статьи мы приводим данные расчетов, которые помогают прояснить причины сегрегации примесей Ni вблизи границ дефектов материала LSNT. Сегрегация примесей вблизи дефектов структуры может объясняться различными факторами, такими как энергия упругой деформации, электростатическое взаимодействие и т. д. [20, 21]. В частности, было показано, что в случае ионных кристаллов, когда происходит активное перераспределение электронной плотности от ионов металла к кислороду, на сегрегацию сильно влияет разность электростатических потенциалов между ионами исходной матрицы и примесью. Данный факт может быть ключом к пониманию, почему сегрегация примесей в соединении LSNT энергетиче-

ски выгодна. Поэтому, для того чтобы определить возможную причину сегрегации атомов Ni, был проведен анализ распределения зарядов в объеме, на поверхности и вблизи антифазной границы. Использовался метод Вороного [22], который заключается в разделении пространства между атомами на области, принадлежащие каждому отдельному атому. Заряд атома рассчитывается как сумма зарядов, находящихся внутри области, соответствующей данному атому. Значения рассчитанных зарядов атомов подрешетки титана на поверхности и антифазной границе приведены на рис. 5. Установлено, что при всех конфигурациях эффективный заряд атома Ni заметно меньше заряда атома Ti. При сегрегации атома Ni из объема к поверхности его эффективный заряд уменьшается от $+0.95e^-$ до $+0.93e^-$ (в долях заряда электрона). Средний заряд ближайших к никелю атомов Ti на поверхности уменьшается от $+2.11e^-$ до $+2.07e^-$. Уменьшение зарядов атомов на поверхности при сегрегации приводит к уменьшению электростатического отталкивания атомов, что в свою очередь приводит к понижению полной энергии системы. Распределение зарядов на антифазной границе имеет аналогичный характер: при сегрегации заряд атома Ni уменьшается от $+1.02e^-$ до $+0.95e^-$, происходит переток электронной плотности от атомов кислорода к атому Ni. Вследствие этого мы допускаем уменьшение электростатического отталкивания между примесным атомом Ni и окружающими атомами Ti и понижение полной энергии системы. Таким образом, на основании вышеизложенных данных можно заключить, что кулоновское взаимодействие служит одним из ключевых факторов, обуславливающих процесс сегрегации примесных атомов никеля.

С целью подтверждения вывода о существенной роли кулоновского взаимодействия в процессе сегрегации мы провели исследование влияния перераспределения зарядов на энергию сегрегации Ni к TiO-терминированной поверхности $\text{SrTiO}_3(001)$. Был использован парный полуэмпирический потенциал [23, 24], включающий кулоновское взаимодействие, с зарядами атомов $+1.2e^-$ для Sr и Ni, $+2.4e^-$ для Ti и $-1.2e^-$ для O. Расчеты выполнены в программном пакете LAMMPS [25]. Была рассчитана энергия сегрегации E_{seg} атома Ni к поверхности при табличных значениях зарядов атомов, которая составила –0.44 эВ. Затем, в соответствии с данными расчетов из первых принципов, заряд атомов Ti на поверхности был уменьшен от $+2.4e^-$ до $+2.2e^-$, а заряд атома Ni — от $+1.2e^-$ до $+1.1e^-$, при этом заряды атомов O были откалиброваны для сохранения

общего заряда ячейки. В этом случае разность энергий увеличилась до -0.78 эВ, что свидетельствует об усилении сегрегации при уменьшении зарядов атомов. Таким образом, перераспределение зарядов, характерное для поверхностного слоя, приводит к значительному увеличению энергии сегрегации.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе было проведено исследование методом молекулярной динамики из первых принципов процесса сегрегации атомов Ni, который приводит к формированию кластеров Ni на границах дефектов структуры материала LSNT. Выявлена тенденция к сегрегации примесей Ni к границам структурных дефектов, таким как TiO-терминированная поверхность (001) и TiO-терминированная антифазная граница. Было установлено, что кислородные вакансии способствуют сегрегации атомов Ni к антифазной границе. Также была выявлена тенденция к димеризации атомов Ni на поверхности и антифазной границе, которая усиливается при наличии вакансий. Данный факт позволяет сделать предположение о наличии тенденции к кластеризации атомов Ni на поверхности и антифазной границе. Рассчитаны эффективные заряды атомов, на основе которых сделано предположение, почему сегрегация к рассматриваемым дефектам энергетически выгодна. Полученные результаты находятся в согласии с экспериментальными данными на основе просвечивающей электронной микроскопии [5] и объясняют закономерности процесса сегрегации в атомном масштабе. Сделанные выводы могут быть полезны при создании новых материалов с металлическими наночастицами на поверхности.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках государственного заказа Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Работа выполнялась с использованием инфраструктуры Центра коллективного пользования «Высокопроизводительные вычисления и большие данные» (ЦКП «Информатика») ФИЦ ИУ РАН (г. Москва).

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Neagu and J. T. S. Irvine, *Chem. Mater.* **22**, 5042 (2010).
2. D. Neagu, V. Kyriakou, I. Roiban et al., *ACS Nano* **13**, 12996 (2019).
3. Y. H. Kim, H. Jeong, B.R. Won et al., *Nano-Micro Lett.* **16**, 33 (2024).
4. H. Han, J. Park, S. Y. Nam et al., *Nat. Commun.* **10**, 1471 (2019).
5. K. J. Kim, H. Han, T. Defferriere et al., *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 7509 (2019).
6. Y. Gao, Z. Lu, T. L. You et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 3772 (2018).
7. I. Hamada, A. Uozumi, Y. Morikawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 18506 (2011).
8. M. L. Weber, D. Jennings, S. Fearn et al., *Nat. Commun.* **15**, 9724 (2024).
9. H. Han, Y. Xing, B. Park et al., *Nat. Commun.* **13**, 6682 (2022).
10. D. Neagu, G. Tsekouras, D. N. Miller et al., *Nat. Chem.* **5**, 916 (2013).
11. O. Kwon, S. Sengodan, K. Kim et al., *Nat. Commun.* **8**, 15967 (2017).
12. W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
13. P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
14. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
15. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
16. P. E. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
17. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov et al., *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
18. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 115 (1993).
19. G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
20. M. F. Yan, R. M. Cannon, and H. K. Bowen, *J. Appl. Phys.* **54**, 764 (1983).
21. J. A. S. Ikeda and Y. M. Chiang, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2437 (1993).
22. C. Fonseca Guerra, J.-W. Handgraaf, E. J. Baerends, and F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **25**, 189 (2004).
23. T. Heisig, J. Kler, H. Du et al., *Adv. Funct. Mater.* **30**, 118 (2020).
24. A. Pedone, G. Malavasi, M. C. Menziani et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 11780 (2006).
25. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).