

Адсорбция водорода на низкоиндексных поверхностях сплава PdFe

© А.В. Бакулин¹, С.С. Кульков², С.Е. Кулькова^{1,2}

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, Россия

² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия

E-mail: kulkova@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2013 г.)

Методом проекционных присоединенных волн с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала (PBE) изучена адсорбция водорода на поверхностях (001) и (110) сплава PdFe. Определены наиболее предпочтительные позиции адсорбции водорода на двух поверхностях. Показано, что на поверхности (001) независимо от ее окончания более предпочтительна адсорбция водорода в ямочной позиции. На поверхности (110), оканчивающейся палладием, более предпочтительна адсорбция водорода в мостиковой *B1*-позиции, тогда как мостиковая *B2*-позиция становится более выгодной в случае окончания поверхности железом. Учет магнетизма приводит к уменьшению энергии адсорбции водорода на поверхностях (001) и (110) независимо от их окончания, но не изменяет тенденции в энергетике связи, полученные в немагнитном расчете. В целом магнетизм влияет на положение водорода относительно поверхностного слоя и уменьшает отрицательную релаксацию межплоскостных расстояний в случае окончания обеих поверхностей железом, а водород в свою очередь уменьшает магнитный момент ближайших к нему атомов железа. Анализируются диффузионные пути водорода с поверхности в глубь материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (государственное задание № 2014/223), а также в рамках проекта III.23.1.1 ИФПМ СО РАН.

1. Введение

Взаимодействие водорода с металлами интенсивно изучалось экспериментальными и теоретическими методами на протяжении прошлого столетия [1,2] с тех пор, как было открыто, что палладий может обратимо поглощать водород. Интерес к изучению поведения водорода в материалах не ослабевает и в последнее десятилетие, что обусловлено поиском альтернативных источников энергии. Наиболее изучены свойства системы Pd–H [3,4]. Известно, что данная система имеет серьезные недостатки, поскольку взаимодействие водорода с атомами палладия приводит к появлению индуцированных водородом вакансий [5–7], что отражается на прочности материала в технологических циклах внедрения и извлечения водорода. Поскольку улучшение водородонакопительных свойств материалов может быть достигнуто за счет легирующих добавок, в работах [8–12] теоретическими методами изучалось влияние примесей на характеристики сорбции в палладии. Были установлены механизмы влияния примесей на энергию сорбции водорода в сплавах палладия, а также выявлены корреляции между электронными характеристиками и энергией сорбции водорода в сплавах. В частности, было показано, что большие энергии связи легирующего элемента с матрицей палладия препятствуют сорбции водорода [8–12]. Отталкивающее взаимодействие между водородом и переходными металлами, расположенными слева от палладия и изоэлектронного ему никеля, было объяснено на основе правила „обратной стабильности“ Мидеми, а в случае примесей благородных металлов —

размерным эффектом [12]. В меньшей степени изучалось влияние структуры и состава бинарных сплавов на их реакционную способность по отношению к водороду, а также взаимодействие водорода на поверхностях бинарных сплавов палладия, хотя адсорбция водорода детально изучалась на низкоиндексных поверхностях палладия, например, в работах [13–18]. Известно, что адсорбция водорода изучалась ранее на трех поверхностях — (001), (110) и (111) — сплава PdFe как с гранцентрированной кубической структурой типа NaCl, так и со структурой $L1_0$ [19,20]. Напомним, что сплав PdFe обнаруживает фазовый переход из разупорядоченной гранцентрированной кубической фазы при температуре 920 К в упорядоченную тетрагональную структуру $L1_0$, которая состоит из чередующихся слоев железа и палладия. В работах [19,20] были рассчитаны относительные энергии адсорбции и показано, что разность в энергиях адсорбции на поверхностях (001) и (110) с палладиевым окончанием достигает 0.43 eV, тогда как значение энергии адсорбции на поверхности (111) практически в 2 раза меньше, чем на поверхности (001) [19]. В [20] было показано, что в случае высокотемпературной фазы со структурой типа NaCl для адсорбции более предпочтительна поверхность (110), тогда как поверхность (001) более предпочтительна для адсорбции водорода в случае тетрагональной структуры. Авторы [19,20] анализировали орбитальный состав электронных состояний, а также оценили положение водорода относительно рассмотренных поверхностей. Отметим, что в данных работах использовался полуэмпирический

модифицированный метод сильной связи [21]. В то же время в расчетах [19] не принималось во внимание наличие магнитного момента на атомах железа. Как было показано в наших ранних работах по изучению поверхностной структуры немагнитного сплава TiFe [22] и адсорбции водорода на низкоиндексных поверхностях данного сплава [23–26], даже в этом случае имеется значительный магнитный момент на поверхностных атомах железа, который быстро затухает в глубь пленок. Именно наличие магнетизма делает адсорбцию водорода на TiFe(001)-поверхности, оканчивающейся железом, менее предпочтительной, чем на ее титановом окончании.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение влияния магнитного состояния железа на адсорбцию водорода на низкоиндексных поверхностях (001) и (110) сплава PdFe с гранецентрированной тетрагональной структурой, а также расчет диффузионных путей водорода в глубь пленок.

2. Метод расчета

В настоящей работе использовался метод проекционных присоединенных волн [27,28], реализованный программным кодом VASP [29,30], с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала (GGA-PBE) [31]. Порог для максимальной кинетической энергии плоских волн, включенных в базисный набор, был равен 400 eV. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке Монхорста-Пака $8 \times 8 \times 1$. Сходимость по полной энергии считалась достигнутой, если отличие полных энергий для двух последовательных итераций не превышало 10^{-4} eV. Поверхности (001) и (110) моделировались девятислойными пленками, разделенными промежутком вакуума не менее 10 Å. Оптимизация структур проводилась до достижения минимальных сил на атомах поверхностных слоев ~ 0.01 eV/Å. Для определения сил, действующих на атомы, использовалась динамика Ньютона. Релаксация атомных позиций проводилась как в направлении нормали к поверхности, так и в планарных направлениях.

Энергия адсорбции (E_{ads}) вычислялась по формуле

$$E_{\text{ads}} = -1/2(E_{\text{H-PdFe}} - E_{\text{PdFe}} - E_{\text{H}_2}), \quad (1)$$

где $E_{\text{H-PdFe}}$ и E_{PdFe} — полные энергии сплава с водородом и без него, а E_{H_2} — энергия молекулы водорода.

3. Результаты и обсуждение

Сплав PdFe имеет структуру типа $L1_0$ с параметрами $a = 3.86$ Å и $c = 3.73$ Å ($c/a \sim 0.97$) [32]. Рассчитанные равновесные параметры равны $a = 3.84$ Å и $c = 3.77$ Å и находятся в хорошем согласии с полученными экспериментально. Обе поверхности PdFe (001) и (110) — представляют собой чередующиеся

Таблица 1. Значения энергий адсорбции (E_{ads}), положение водорода (h_0) относительно поверхностного слоя, межатомные расстояния H–Me, а также релаксация (Δ_{12}) первого междоугольного расстояния для системы H–PdFe(001) в сопоставлении с результатами немагнитного расчета (в скобках)

Параметр	Позиция		
	H	B	T
H–Pd/PdFe(001)			
E_{ads} , eV	0.27 (0.30)	0.04 (0.16)	–0.44 (–0.30)
h_0 , Å	0.27 (0.29)	1.07 (1.09)	1.58 (1.58)
H–Pd, Å	1.95 (1.95)	1.75 (1.75)	1.58 (1.58)
H–Fe, Å	2.20 (2.10)	3.24 (3.16)	3.92 (3.85)
Δ_{12} , %	3.2 (–2.5)	0.0 (–5.6)	–2.1 (–6.4)
H–Fe/PdFe(001)			
E_{ads} , eV	0.52 (0.73)	0.37 (0.69)	–0.29 (0.21)
h_0 , Å	0.50 (0.41)	1.02 (0.98)	1.55 (1.51)
H–Pd, Å	2.43 (2.22)	3.19 (3.05)	3.93 (3.74)
H–Fe, Å	1.99 (1.97)	1.72 (1.68)	1.55 (1.51)
Δ_{12} , %	3.7 (–2.5)	–1.4 (–6.3)	1.1 (–9.4)

слои атомов палладия и железа, только поверхностная ячейка во втором случае является прямоугольником, а не квадратом. На рис. 1 показаны рассмотренные в работе позиции адсорбции водорода. Энергии адсорбции водорода на поверхности (001), полученные как при спин-поляризованном расчете, так и при немагнитном расчете, приведены в табл. 1. Положительные энергии адсорбции, согласно (1), свидетельствуют о лучших адсорбционных свойствах на поверхности. Видно, что наиболее предпочтительной позицией для водорода на поверхности (001) как с палладием в поверхностном слое (Pd/PdFe(001)), так и с железом (Fe/PdFe(001)) является ямочная H-позиция в центре квадрата, образованного атомами поверхностного слоя. Низкий энергетический барьер между ямочной и мостиковой (B) позициями

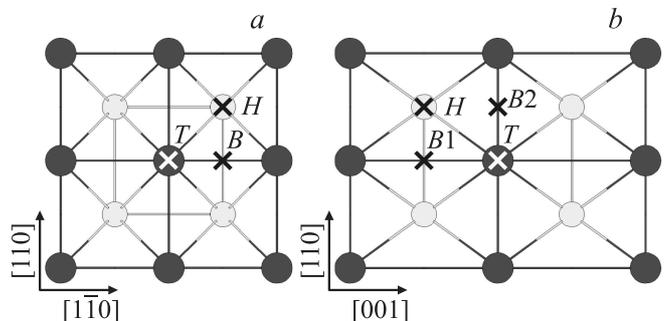


Рис. 1. Позиции адсорбции водорода на поверхности PdFe(001) (a) и PdFe(110) (b). H — ямочная позиция, B — мостиковая позиция между атомами подложки, T — вершинная позиция над атомом подложки. Атомы поверхностного и подповерхностного слоев показаны темными и светлыми шарами соответственно.

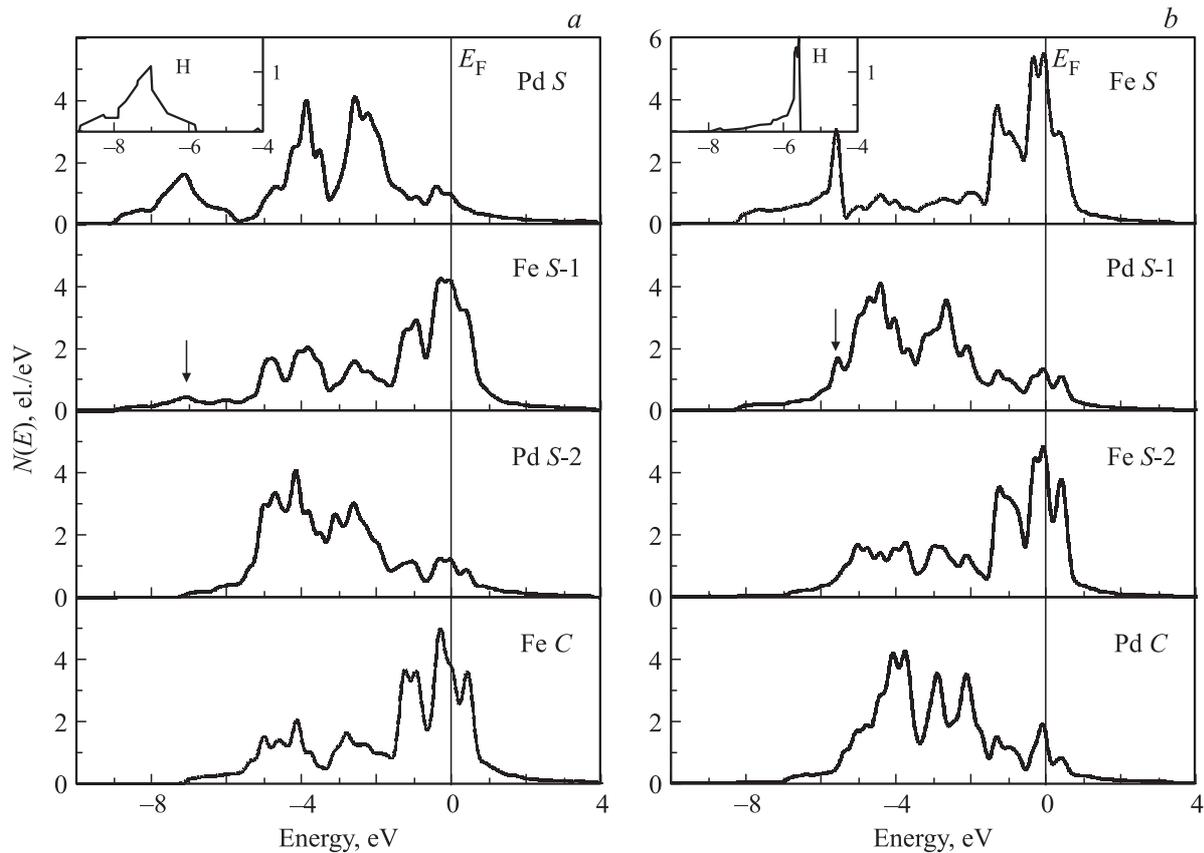


Рис. 2. Локальные плотности электронных состояний атомов поверхностного (*S*), подповерхностных (*S-1* и *S-2*) и объемного (*C*) слоев в системе $\text{H-PdFe}(001)$, рассчитанные без учета магнетизма, при адсорбции водорода в ямочной позиции для окончаний поверхности палладием (*a*) и железом (*b*).

был получен для $\text{Fe/PdFe}(001)$ в спин-поляризованном расчете. Появление железа в подповерхностном слое ухудшает адсорбционные свойства сплава по сравнению с чистым палладием, на поверхности которого были получены энергии адсорбции водорода в ямочной, мостиковой и вершинной позициях, равные 0.45, 0.36 и -0.12 eV соответственно. При этом водород находится на ~ 0.07 Å ближе к поверхности $\text{Pd}(001)$ в наиболее предпочтительной позиции адсорбции, чем в случае $\text{H-Pd/PdFe}(001)$. Отметим, что сопоставление с результатами [19] затруднено, поскольку авторы приводят лишь относительные энергии адсорбции на исследованных поверхностях; кроме того, они не уточняют, по отношению к какой конкретной позиции адсорбции анализируется положение водорода над поверхностным слоем. Так, приведенное расстояние для водорода над поверхностью (001) в [19] составляет 0.80 Å, а длина связи H-Pd равна 1.578 Å, что существенно отличается от рассчитанных значений для ямочной *H*-позиции в настоящем расчете. Как видно из табл. 1, положение водорода относительно поверхностного слоя меняется от 0.29 до 1.58 Å в зависимости от его позиции на поверхности. Полученная длина связи H-Pd в ямочной позиции на 0.28 Å больше, чем на поверхности чистого

палладия (1.67 Å для ямочной позиции согласно фотоэмиссионным данным [33]). Тогда как в вершинной позиции длина H-Pd связи лишь на 0.03 Å больше, чем в чистом палладии.

Для поверхности (001), оканчивающейся палладием, учет магнетизма не привел к существенным изменениям энергии адсорбции в ямочной позиции, поскольку магнитный момент на поверхностных атомах палладия мал ($\sim 0.16 \mu_B$). Наличие значительного магнитного момента на поверхностных атомах железа ($3.05 \mu_B$) обуславливает существенное понижение энергии адсорбции водорода на поверхности, но также не изменяет энергетiku связи на поверхности $\text{Fe/PdFe}(001)$. Значение магнитного момента на поверхностном атоме железа понижается до $2.79 \mu_B$ вследствие сорбции водорода в *H*-позиции. Следует отметить, что в объемном сплаве магнитный момент на атомах железа равен $2.98 \mu_B$. Магнетизм существенно уменьшает отрицательную релаксацию первого межплоскостного расстояния на чистой поверхности $\text{Fe/PdFe}(001)$ с -9.0% до -1.9% . Релаксация рассчитывалась по формуле $\Delta_{12} = (d_{12} - d_0)/d_0$, где d_{12} — расстояние между поверхностным и подповерхностным слоями, а d_0 — межплоскостное расстояние в объеме. Адсорбция водорода в свою очередь также ведет к увели-

Таблица 2. Значения энергий адсорбции, положение водорода относительно поверхностного слоя, межатомные расстояния H–Me, а также релаксация первого межслоевого расстояния для системы H–PdFe(110) (в скобках приведены значения, полученные с помощью немагнитного расчета)

Параметр	Позиция			
	H	B1	B2	T
H–Pd/PdFe(110)				
E_{ads} , eV	0.08 (0.31)	0.31 (0.51)	0.23 (0.33)	–0.25 (–0.12)
h_0 , Å	0.31 (0.25)	0.07 (–0.19)	1.09 (1.08)	1.59 (1.58)
H–Pd, Å	2.33 (2.32)	1.87 (1.87)	1.75 (1.73)	1.59 (1.58)
H–Fe, Å	1.68 (1.64)	1.99 (1.86)	3.11 (3.17)	3.78 (3.79)
Δ_{12} , %	0.7 (2.4)	0.6 (4.0)	2.6 (8.9)	2.4 (4.8)
H–Fe/PdFe(110)				
E_{ads} , eV	–0.09 (–0.09)	–0.03 (0.21)	0.36 (0.41)	–0.42 (–0.36)
h_0 , Å	0.55 (0.73)	0.29 (0.46)	1.02 (0.97)	1.57 (1.52)
H–Pd, Å	1.69 (1.64)	1.95 (1.92)	2.90 (2.71)	3.62 (3.40)
H–Fe, Å	2.38 (2.42)	1.89 (1.92)	1.71 (1.68)	1.57 (1.52)
Δ_{12} , %	–17.1 (–32.9)	–19.0 (–34.1)	–12.4 (–26.5)	–10.8 (–28.7)

чению первого межплоскостного расстояния. В наиболее предпочтительной ямочной позиции d_{12} увеличивается на 3.7% по сравнению с объемным значением, при этом водород находится на ~ 0.1 Å дальше от поверхности по сравнению с данными немагнитного расчета. Рассчитанная длина связи H–Fe (1.55 Å в вершинной позиции) находится в согласии с результатом, полученным в [34] на поверхности Fe(110).

На рис. 2 представлены локальные плотности электронных состояний (ПЭС) атомов в поверхностных и объемных слоях для двух окончаний поверхности PdFe(001), рассчитанные без учета магнетизма. Видно, что валентная зона водорода расположена в интервале энергий от –8 до –6 эВ и находится ниже дна валентной d -зоны палладия или железа (рис. 2). Валентная зона железа смещена к энергии Ферми, поскольку оно имеет наполовину заполненную d -зону, тогда как у палладия она практически заполнена, что обуславливает низкую плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$. Видно, что взаимодействие с водородом индуцирует пики на кривых ПЭС металлов в области расположения состояний водорода. Так, в ямочной позиции водород взаимодействует не только с атомами поверхностного слоя, но и с атомами подповерхностного слоя, над которыми он адсорбируется. Стрелками на рис. 2 показаны пики на ПЭС подповерхностных атомов, наведенные взаимодействием с водородом.

В случае спин-поляризованного расчета наблюдается расщепление спиновых ПЭС (рис. 3), а также их сдвиг относительно уровня Ферми, так что плотность состояний на уровне Ферми понижается, что свидетельствует о большей стабильности магнитной конфигурации (рис. 3, а). Отметим, что большее расщепление спиновых подзон свидетельствует о большем магнитном моменте на соответствующих атомах. В зависимости от

позиции адсорбции положение валентной зоны водорода смещается, что указывает на локальный характер взаимодействия водорода с металлом на поверхности.

Как отмечалось выше, поверхность PdFe(110) представляет собой прямоугольную решетку (рис. 1), при этом межплоскостное расстояние меньше на $\sim 27\%$ по сравнению с межплоскостным расстоянием для поверхности (001). Расчеты энергий адсорбции водорода на поверхности Pd/PdFe(110) показали, что наиболее предпочтительна адсорбция в B1-позиции длинного моста, где водород находится на 0.19 Å ниже поверхностного слоя, как и в работе [19] в случае немагнитного расчета, тогда как в B2-позиции короткого моста водород остается на 1.08 Å выше поверхностного слоя палладия. Интересно, что на поверхности Fe/PdFe(110) B2-позиция является более предпочтительной по сравнению с B1-позицией, хотя в ней водород находится на расстоянии ~ 1 Å от поверхности. Наличие магнетизма в подповерхностных слоях не приводит к значительным изменениям в энергетике связи водорода с поверхностью, но уменьшает значения энергии адсорбции, при этом, как и в случае поверхности (001), этот эффект более выражен в случае окончания поверхности железом. В целом, как видно из табл. 2, адсорбция водорода на поверхности Fe/PdFe(110) менее предпочтительна.

Чтобы объяснить предпочтительность B2-позиции для адсорбции водорода на поверхности Fe/PdFe(110), нами были проанализированы парциальные ПЭС поверхностных атомов (рис. 4). Мы не приводим s -, p -состояния, поскольку известно, что их вклады в полную ПЭС малы по сравнению с d -вкладами. Кроме того, в работе [24] было показано, что сдвиги центров тяжести s -, p -зон в системах с адсорбированным водородом относительно их положений для чистых поверхностей более существенны, чем сдвиги центров тяжести соответствующих

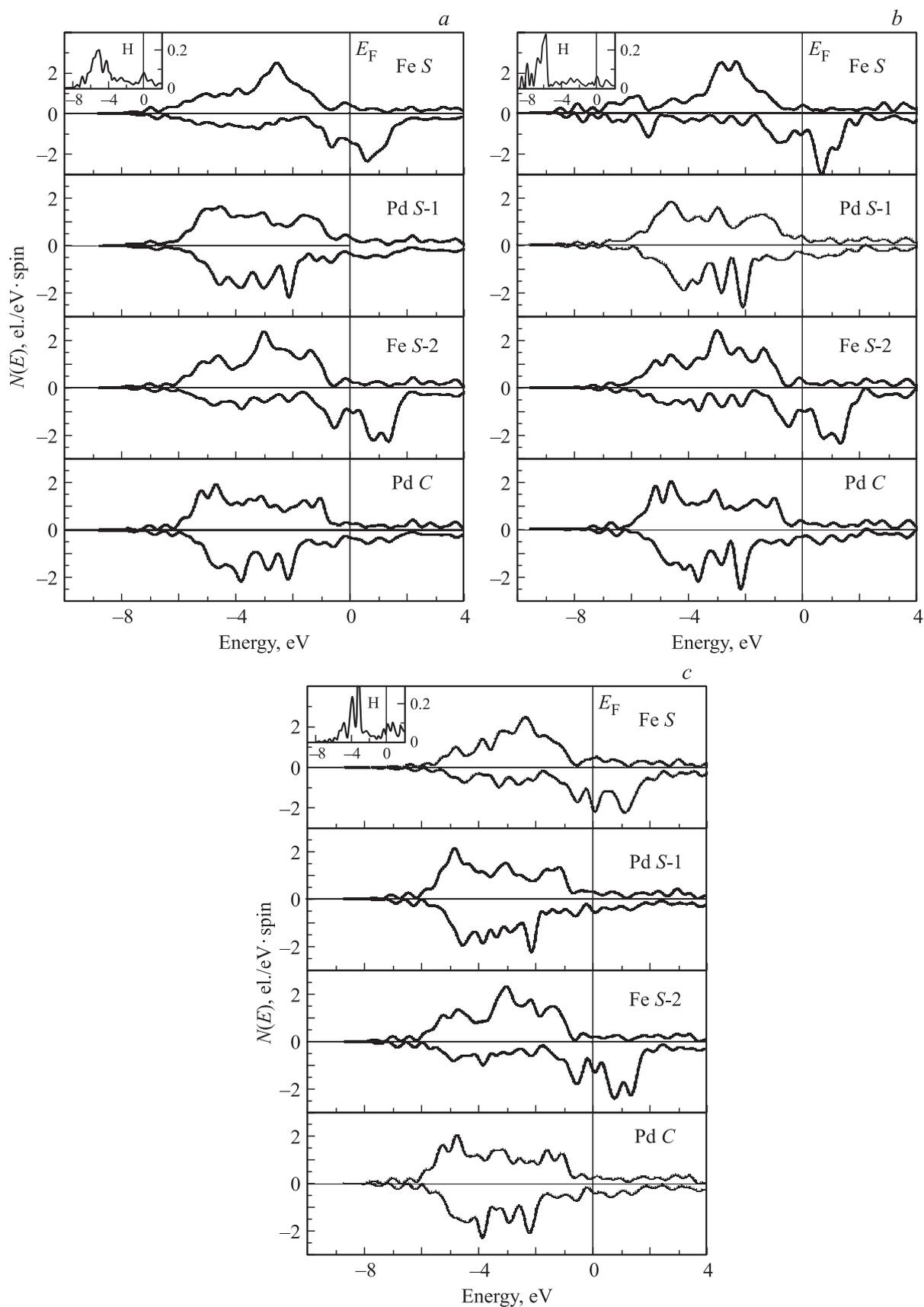


Рис. 3. Спиновые локальные плотности электронных состояний H-Fe/PdFe(001) при адсорбции водорода в ямочной (a), мостиковой (b) и вершинной (c) позициях.

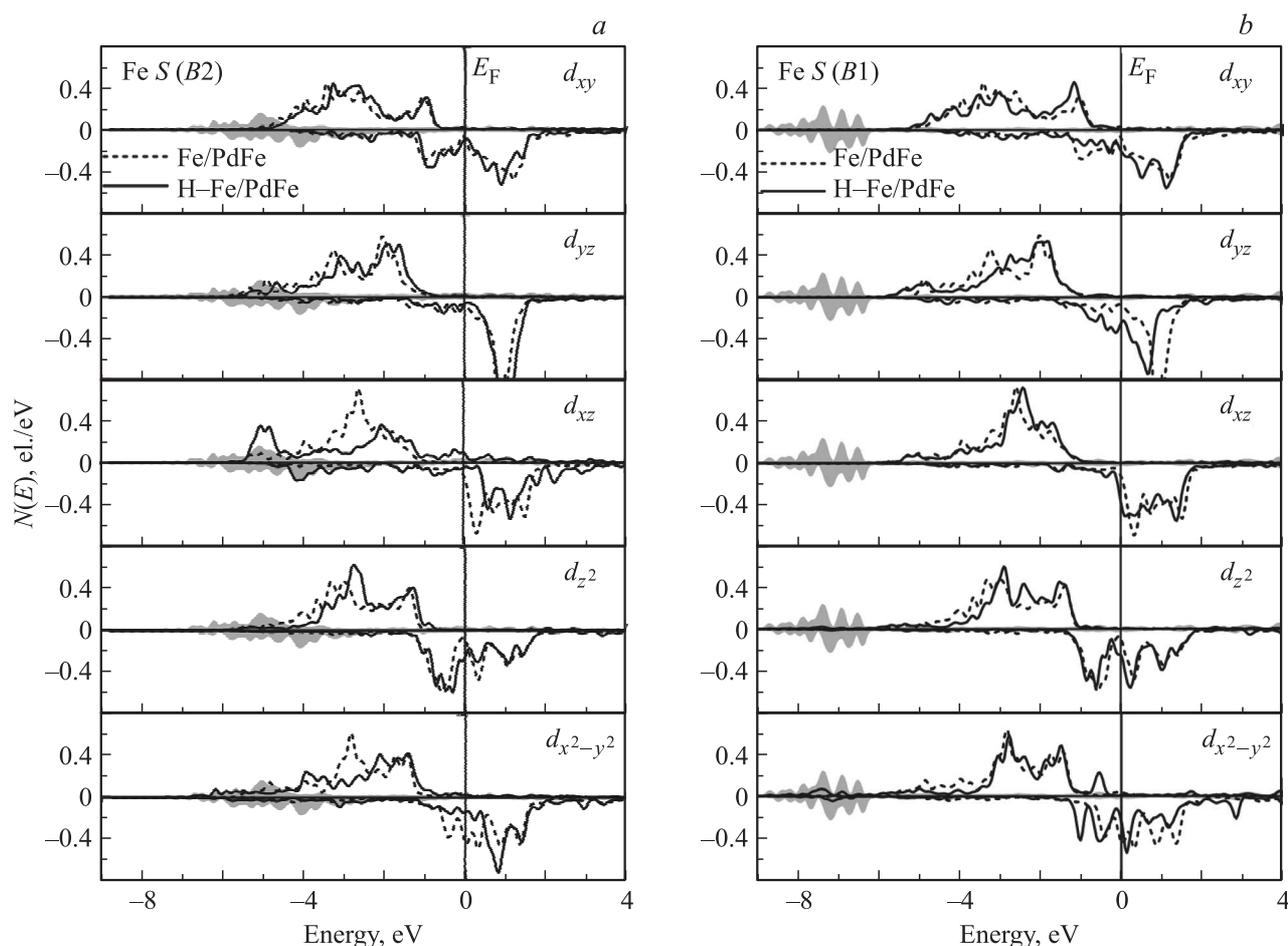


Рис. 4. Спиновые парциальные плотности электронных состояний Fe и Pd для системы H–Fe/PdFe(110) с водородом в мостиковой B2-позиции (a) и в мостиковой B1-позиции (b, c). Пунктирными линиями показаны соответствующие состояния для чистой поверхности Fe/PdFe(110), s-состояния водорода показаны серым цветом.

d-зон. Видно, что гибридизация *s*-орбиталей водорода с *d*-орбиталями железа более выражена в B2-позиции (рис. 4, a), чем в B1-позиции (рис. 4, b). Максимальный сдвиг обнаруживают те состояния, которые непосредственно вовлечены во взаимодействие с водородом. Для B2-позиции это прежде всего состояния с симметрией d_{xz} и в меньшей степени с d_{z^2} . Поскольку подповерхностный палладий находится на расстоянии, большем, чем длина связи H–Pd, его влияние может быть непрямым, а только через гибридизацию с атомами железа, поэтому мы не приводим парциальные ПЭС палладия. В B1-позиции водород лежит на 0.73 Å ближе к поверхности и взаимодействует как с железом, так и с палладием. Видно, что в этом случае сильнее смещаются состояния с симметрией d_{xz} и d_{yz} , а состояния с симметрией d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ обнаруживают пики в области валентной зоны водорода, обусловленные взаимодействием металла с водородом. Изменения в d_{xz} -состояниях Pd выражены в большей степени, чем у железа. Следует отметить, что валентная зона водорода в B2-позиции расположена ближе к энергии Ферми, чем

в случае B1-позиции. Центр тяжести *s*-зоны водорода сдвинут на ~ 2.2 eV. Дополнительный аргумент в пользу B2-позиции был получен из оценки зарядового переноса по методу Бадера [35]. Наши оценки показали, что водород является акцептором и в B2-позиции к нему приходит 0.42 электрона, тогда как в B1-позиции на 0.1 электрона меньше. Известно, что водород предпочитает такие позиции адсорбции на поверхности, которые могут обеспечить приблизительно один электрон для образования связи с его 1*s*-электроном. Отметим, что на поверхности с палладиевым окончанием больший вклад во взаимодействие с водородом вносят $d_{x^2-y^2}$ -орбитали Pd, поскольку водород находится фактически в одной плоскости с атомами палладия, тогда как d_{xz} -орбитали Fe изменяются существенно остальных состояний. В B2-позиции водородная зона также смещена в сторону уровня Ферми, но в отличие от предыдущего случая и поверхности, оканчивающейся железом, локализована в более узком интервале энергий, что обуславливает меньшую гибридизацию с d_{xz} -состояниями поверхностных атомов палладия. В этом случае зарядовый пе-

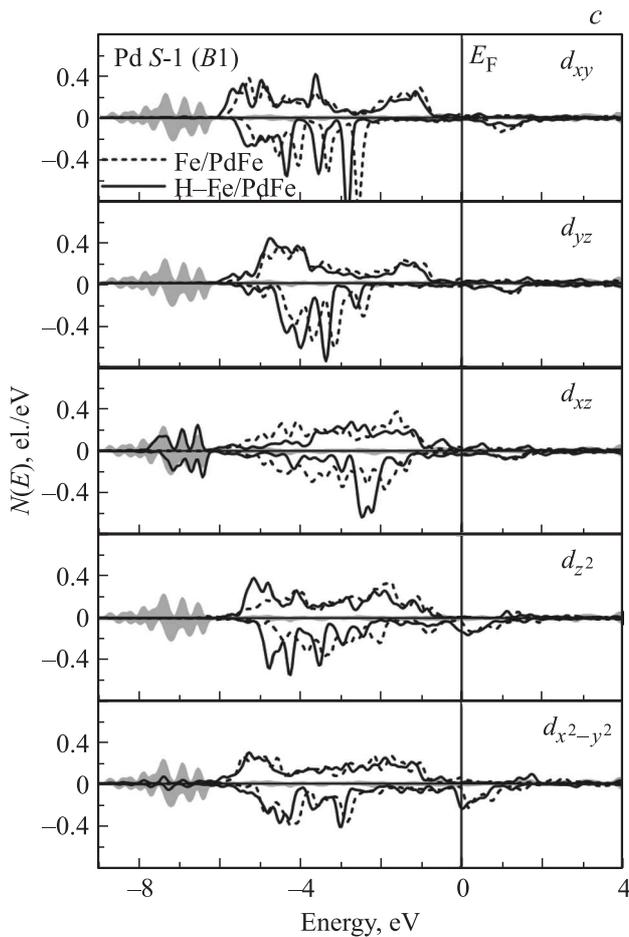


Рис. 4 (продолжение).

ренос от подложки к поверхности в *B1*-позиции на 0.1 электрона больше, чем в *B2*-позиции (0.15 ел.).

Необходимо отметить, что поверхность с железом в верхнем слое обнаруживает большие значения отрицательной релаксации даже в случае магнитного расчета (−19.8%), тогда как для палладиевого окончания релаксация поверхности равна −1.0%. Обнаруженные тенденции в релаксации поверхностей сплава PdFe согласуются с результатами для магнитных сплавов. Адсорбция водорода лишь частично уменьшает отрицательную релаксацию поверхности (табл. 2) вследствие перераспределения заряда в поверхностных слоях.

В заключение были рассчитаны возможные диффузионные пути для водорода в глубь материала с использованием метода, предложенного в работе [36]. В этом случае мы задавали начальное и конечное положение водорода, между которыми методом линейной интерполяции находились промежуточные положения. Данные промежуточные положения водорода оптимизировались по методу Ньютона до достижения минимальных сил на атомах. Из рис. 5 видно, что в случае Pd/PdFe(110) минимальный энергетический барьер (0.42 eV) соответствует диффузии из *H*- в *H1*-позицию в подповерхностном слое. Отметим, что *H1*-позиция подобна *H*-позиции и находится в центре грани, образованной атомами палладия, однако если *H*-позиция соответствует позиции короткого моста между атомами железа, то *H1*-позиция отвечает позиции длинного моста между этими же атомами. Внедрение в другие позиции между атомами палладия или

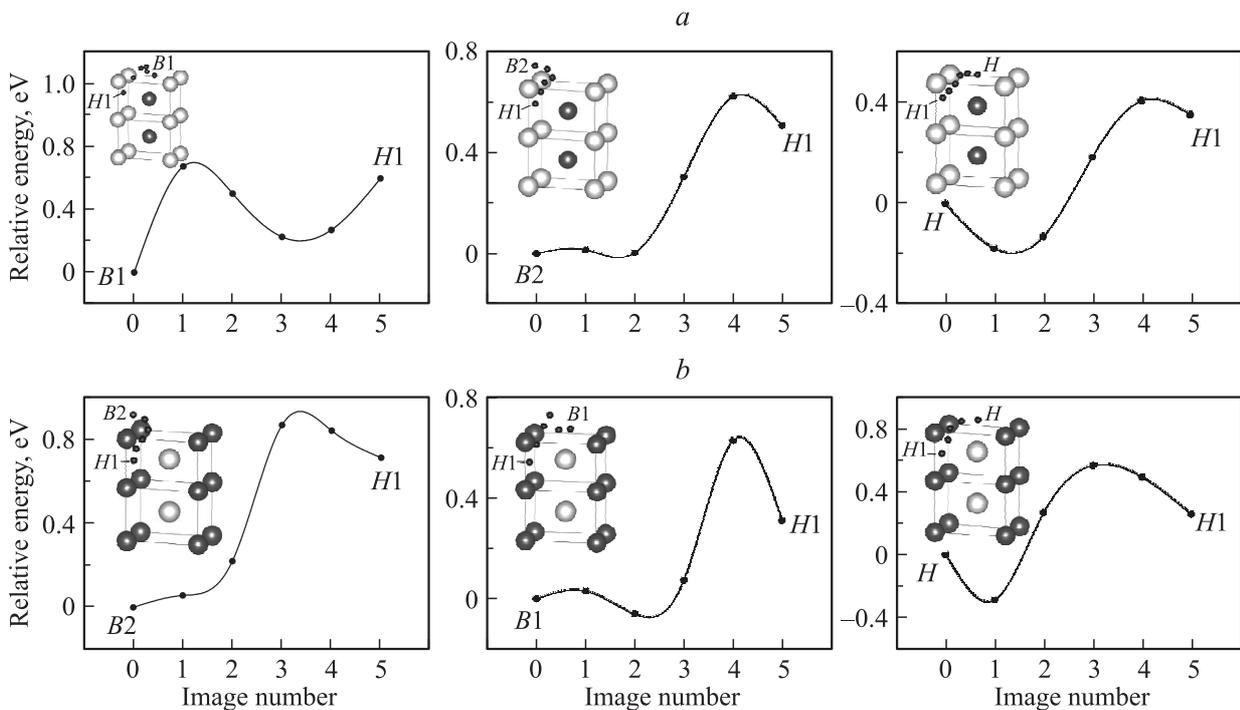


Рис. 5. Диффузионные барьеры для водорода между позициями в поверхностном и подповерхностном слоях для поверхности (110), оканчивающейся палладием (а) и железом (б). На вставках показаны соответствующие диффузионные пути водорода. Атомы палладия и железа показаны большими светлыми и темными шарами соответственно.

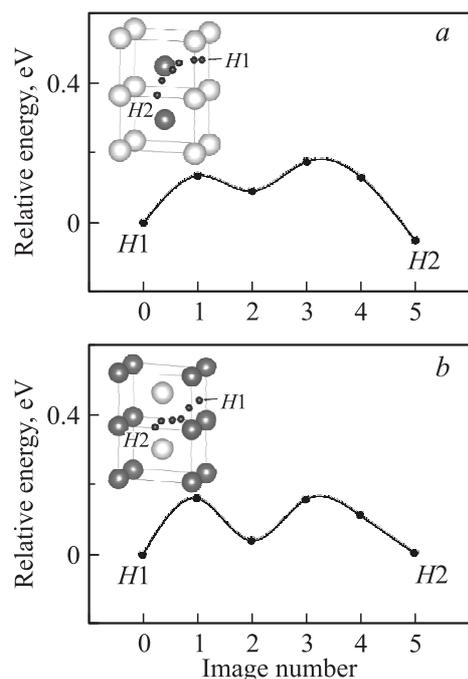


Рис. 6. Диффузионные барьеры для водорода между позициями во втором и третьем слоях от поверхности Pd/PdFe(110) (a) и Fe/PdFe(110) (b). На вставках показаны соответствующие диффузионные пути водорода.

железа в подповерхностных слоях энергетически менее выгодно. Можно предположить, что диффузия в глубь материала идет через промежуточные октаэдрические позиции $H1-H2$ и т.д. Отметим, что $H2$ -позиция находится в центре октаэдра из четырех атомов палладия (железа) и двух атомов железа (палладия) и показана на рис. 6. Анализ кривой, соответствующей диффузии $H-H1$, показывает наличие на поверхности (110) более энергетически выгодной позиции, чем H . Проведенный расчет показал, что, действительно, адсорбция в F -позиции, расположенной приблизительно над центром треугольника, образованного двумя атомами палладия в направлении короткого ребра и подповерхностным атомом железа, на 0.18 eV предпочтительнее, чем в H -позиции. Энергетический барьер для диффузии между $V1$ - и H -позициями на поверхности составляет 0.23 eV , что значительно меньше барьера диффузии в подповерхностные слои. Это предполагает концентрацию водорода на поверхности. Очевидно, что при повышении концентрации атомы водорода могут занимать и менее выгодные позиции на рассмотренной поверхности (110). Ситуация на поверхности Fe/PdFe(110) аналогичная. Из рис. 5 видно, что диффузия водорода из наиболее предпочтительной на этой поверхности $V2$ -позиции в $H1$ -позицию менее выгодна, чем из $V1$ - и H -позицию. Энергетический барьер в первом случае на 0.36 eV больше, тогда как разница между барьерами для двух других путей ($V1-H1$ и $H-H1$) составляет лишь 0.07 eV . Из рис. 5 видно, что диффузия водорода из H - в $H1$ -

позицию также идет через позицию, имеющую меньшую энергию, чем в случае H -позиции. В то же время расчет адсорбции водорода на Fe/PdFe(110) показал, что такая трехкратно координированная F -позиция на данной поверхности является нестабильной и водород при релаксации уходит в $V2$ -позицию. На рис. 6 представлены энергетические барьеры для диффузии из $H1$ -позиции в подповерхностном слое в более удаленную от поверхности $H2$ -позицию. Анализ полученного пути показывает, что диффузия идет в этом случае через промежуточную позицию, которая соответствует искаженной тетраэдрической поре. Рассчитанный энергетический барьер для диффузии из $H1$ - в $H2$ -позицию как для Pd/PdFe(110), так и для Fe/PdFe(110) достаточно низкий и составляет $\sim 0.17\text{ eV}$. Таким образом, проведенные расчеты показывают предпочтительность диффузии водорода в глубь материала по окта- и тетрапорам.

4. Заключение

Методом проекционных присоединенных волн изучена адсорбция водорода на низкоиндексных поверхностях PdFe(001) и PdFe(110). Проанализирована зависимость характеристик хемосорбции водорода от его положения на поверхности и окончания поверхности. Показано, что наиболее предпочтительной позицией для адсорбции водорода является ямочная позиция на поверхности PdFe(001) независимо от ее окончания. В то же время мостиковые $V1$ - и $V2$ -позиции являются энергетически более предпочтительными на поверхности PdFe(110), оканчивающейся палладием или железом соответственно. Показано, что учет магнетизма приводит к существенному понижению энергии адсорбции водорода во всех изученных позициях, но не меняет характер энергетики связи водорода с поверхностью. Аналогичная тенденция изменения энергии адсорбции наблюдалась ранее в сплаве TiFe(001) [23,24]. Установлено, что как магнетизм, так и адсорбция водорода уменьшают отрицательную релаксацию поверхности. В целом адсорбция водорода ведет к незначительному понижению магнитного момента на атомах железа по сравнению с его значением в объеме материала. Рассчитанные длины связи на двух поверхностях также находятся в согласии с экспериментальными данными для чистых металлов. Полученные результаты наглядно демонстрируют, что железо в подповерхностном слое ухудшает характеристики сорбции водорода, что согласуется с данными экспериментальных исследований [37–39]. Проведенный расчет возможных диффузионных путей показал, что наиболее низкий энергетический барьер имеется при диффузии из H - в $H1$ -позицию независимо от окончания поверхности (110). Наличие железа в поверхностных слоях повышает энергетический барьер на 0.15 eV . Разность в энергетических барьерах при диффузии водорода по различным путям составляет 0.27 eV на палладиевом

окончании, но она значительно больше, если поверхность оканчивается железом.

Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia при поддержке Межрегионального центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами Национального исследовательского Томского государственного университета.

Список литературы

- [1] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фёлькиля. Мир, М. (1981). Т. 2. 480 с.
- [2] Y. Fukai. The metal-hydrogen system-basic bulk properties. Springer-Verlag, Berlin (1993). 309 p.
- [3] O.B. Christensen, P. Ditlevsen, K. Jacobsen, P. Stoltze, O. Nielsen, J. Norskov. Phys. Rev. B **40**, 1993 (1989).
- [4] R. Caputo, A. Alavi. Mol. Phys. **101**, 1781 (2003).
- [5] Y. Fukai, N. Okuma. Phys. Rev. Lett. **73**, 1640 (1994).
- [6] Y. Fukai. J. Alloys Comp. **356–357**, 263 (2003).
- [7] В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко, А.А. Кацнельсон, Г.П. Ревкевич. ФТТ **47**, 387 (2005).
- [8] X. Ke, G.J. Kramer, O.M. Lovvik. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 6267 (2004).
- [9] X. Ke, G.J. Kramer. Phys. Rev. B **66**, 184304 (2002).
- [10] Р.Х. Минибаев, Д.И. Бажанов, А.А. Кацнельсон, С.Е. Кулькова, Д.Ш. Шуй, Ц.М. Ху, Ю.Л. Хао. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **12**, 69 (2007).
- [11] С.Е. Кулькова, С.В. Еремеев, С.С. Кульков, Д.И. Бажанов, Д.Ш. Шуй, Ц.М. Ху, Ю.Л. Хао. Физ. мезомеханика **8** (спецвыпуск), 25 (2005).
- [12] Y.J. Li, S.E. Kulkova, Q.M. Hu, D.I. Bazhanov, D.S. Xu, Y.L. Hao, R. Yang. Phys. Rev. B **76**, 064110 (2007).
- [13] A. Eichler, J. Hafner, G. Kresse. J. Phys.: Cond. Matter **8**, 7659 (1996).
- [14] S. Wilke, D. Henning, R. Lober. Phys. Rev. B **50**, 2548 (1994).
- [15] D. Tomanek, Z. Sun, S.G. Louie. Phys. Rev. B **43**, 4699 (1991).
- [16] V. Ledentu, W. Dong, P. Sautet, G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **57**, 12482 (1998).
- [17] W. Dong, V. Ledentu, P. Sautet, G. Kresse, J. Hafner. Surf. Sci. **377–379**, 56 (1997).
- [18] W. Dong, G. Kresse, J. Furthmuller, J. Hafner. Phys. Rev. B **54**, 2157 (1996).
- [19] E. Gonzales, P. Jasen, N.J. Castellani, A. Juan. Solid State Commun. **131**, 81 (2004).
- [20] P. Jasen, E. Gonzales, N.J. Castellani, A. Juan. Phys. Rev. B **71**, 235422 (2005).
- [21] K. Nath, A.B. Anderson. Phys. Rev. B **41**, 5652 (1990).
- [22] S.E. Kulkova, D.V. Valujsky. Phys. Rev. B **65**, 085410 (2002).
- [23] G. Lee, J.S. Kim, Y.M. Koo, S.E. Kulkova. Int. J. Hydrogen Energy **27**, 403 (2002).
- [24] С.С. Кульков, С.В. Еремеев, С.Е. Кулькова. ФТТ **51**, 1207 (2009).
- [25] J.S. Kim, S.O. Oh, G. Lee, Y.M. Koo, S.E. Kulkova, V.E. Egorushkin. Int. J. Hydrogen Energy **29**, 87 (2004).
- [26] S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, V.E. Egorushkin, J.S. Kim, S.O. Oh. Solid State Commun. **126**, 405 (2003).
- [27] P.E. Blochl. Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [28] G. Kresse, J. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [29] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
- [30] G. Kresse, J. Furthmuller. Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
- [31] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [32] Smithells metals references book / Eds E.A. Brandes, G.B. Brook. 7th ed. Butterworth-Heinemann, London (1992). 506 p.
- [33] J.F. Paul, P. Sautet. Phys. Rev. B **53**, 8015 (1996).
- [34] D.E. Jiang, E.A. Carter. Surf. Sci. **547**, 85 (2003).
- [35] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 084204 (2009).
- [36] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson. J. Chem. Phys. **113**, 9901 (2000).
- [37] D. Wang, T. Flanagan, R. Balasubramaniam. J. Alloys Comp. **356**, 3 (2003).
- [38] Y. Hayashi, W.M. Shu, T. Shiraishi, M. Masuda. J. Alloys Comp. **231**, 291 (1995).
- [39] B.F. Roos, A.R. Frank, S.O. Dermokritov, B. Hillerbrands. J. Magn. Magn. Mater. **198–199**, 725 (1999).