

# КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 538.911

А.У.Абуова, А.Т.Акилбеков, Т.М.Инербаев, Ф.У.Абуова

*Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана  
(E-mail: aisulu\_us@mail.ru)*

## Моделирование структурных и электронных свойств поверхности (001) $\text{LaMnO}_3$ структуры перовскита

Методом теории функционала плотности детально изучена атомная и электронная структура поверхности (001)  $\text{LaMnO}_3$  как кубической, так и орторомбической кристаллической модификации. Расчеты проводились для нестехиометрических пластин с разными электронными плотностями вблизи поверхностей. Показано, что атомные / электронные свойства поверхности (001)  $\text{LaMnO}_3$  демонстрируют слабую зависимость от магнитного упорядочения. Наблюдается более выраженная разница в поверхностных энергиях между кубической и орторомбической фазами. Обнаружено, что в расчетах методом теории функционала плотности поверхностная энергия для  $\text{LaMnO}_3$  составляет около 0.75эВ.

*Ключевые слова:*  $\text{LaMnO}_3$ , поверхность, твердооксидные топливные элементы, расчеты из первых принципов, теория функционала плотности, диффузия кислорода.

### 1. Введение

Одним из направлений развития энергетики и энергосбережения является разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В настоящее время высокотемпературные (до 1000 °С) ТОТЭ используют водород, а также различные виды ископаемого топлива и эффективно преобразовывают их химическую энергию в электричество и наоборот. Основным недостатком ТОТЭ является высокая рабочая температура, при которой они функционируют, что приводит к высокой стоимости устройств, в основном из-за повышенных требований к используемым материалам, их термостойкости, химической стойкости, устойчивости их микроструктуры, что требует использования дорогих компонентов и теплообменников [1]. Чтобы преодолеть эти проблемы, необходимо понизить рабочие температуры ТОТЭ до среднего уровня (500–700°С).

Снижение рабочей температуры ТОТЭ имеет множество практических преимуществ. Однако снижение рабочей температуры одновременно сопровождается снижением их эффективности благодаря увеличению поляризационных потерь [2]. Таким образом, ключевая техническая задача состоит в том, чтобы минимизировать поляризационные потери, особенно на границе катод/электролит. Потери от поляризации электродов, как правило, связаны с генерацией и транспортом ионов кислорода внутри пористого катода [3]. Создание новых материалов для катодов является приоритетным направлением исследований в области ТОТЭ.

Прямые экспериментальные наблюдения (например, спектроскопические исследования окислительно-восстановительных реакций на поверхности электродов) являются критически важными для достижения дальнейшего прогресса в разработке ТОТЭ. Однако экспериментальные методы исследования не всегда доступны для определения некоторых свойств и особенностей атомной структуры материалов. В этих случаях численное моделирование с использованием, в том числе, методов расчета «из первых принципов» может существенно помочь при решении задачи более глубокого понимания соответствующих процессов.

В настоящее время методы компьютерного моделирования стремительно набирают популярность из-за своей скорости, низкой стоимости и способности пролить свет на процессы, недоступные для прямого экспериментального наблюдения. Например, процессы дефектообразования и диффузии кислорода в перовскитах и свойства их различных поверхностей были детально численно изучены теоретически в работах [4]. С точки зрения практического применения особое внимание уделяется исследованию диссоциативной адсорбции кислорода и реакции обмена кислородом между газовой фазой и поверхностью перовскита [5–10].

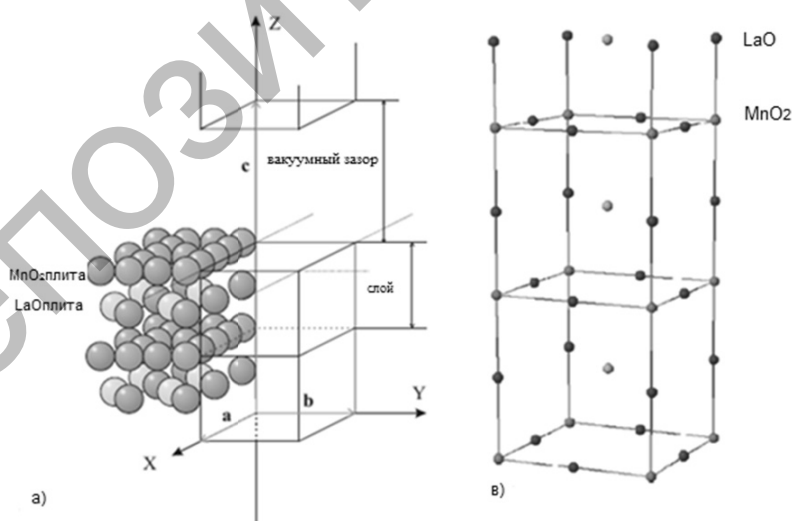
## 2. Компьютерные методы и модели поверхностей

Теория функционала плотности (ТФП) представляет собой надежный инструмент для расчета как структурных, так и электронных свойств наночастиц, поверхностей и твердых тел. Тем не менее точность ТФП зависит от выбора соответствующего обменно-корреляционного функционала.

При рассмотрении поверхностных свойств кристалла, если принять во внимание тот факт, что система находится в равновесии с окружающей средой, всегда есть обмен атомами между поверхностью и окружающей средой. Расчет свободной поверхностной энергии при определенных внешних условиях позволяет изучать системы при реальных ( $p$ ,  $T$ )-условиях [11]. Кроме того, методы ТФП также позволяют с высокой точностью описывать химические реакции, в том числе реакции восстановления и диссоциации.

В настоящей работе использовался метод ТФП в базе плоских волн, как он реализован в квантово-химическом программном пакете VASP 5.3.3 [12], с использованием метода проецированных плоских волн PAW (Projector Augmented Wave) псевдопотенциалами и обменно-корреляционным PBE функционалом GGA-типа [12, 13]. В расчетах был использован набор предварительно протестированных трех типов PAW-псевдопотенциалов для валентных электронов — La, Mn<sub>pv</sub>, O, где нижний индекс  $pv$  означает, что  $p$ -состояния рассматриваются как валентные состояния электронов и обеспечивает хорошее согласие вычислительных ресурсов с точностью вычислений [14, 15].

В настоящей работе мы приводим сравнение LaMnO<sub>3</sub> (в дальнейшем LMO) кубической (низкотемпературная) и орторомбической (высокотемпературная) фаз и различные значения пороговой энергии в разных магнитных состояниях. Для всех структур число  $k$ -точек в первой зоне Бриллюэна при оптимизации геометрии и построении плотностей состояний объема и пластины было выбрано в виде сетки  $4 \times 4 \times 4$ , полученной с помощью схемы Монхорста–Пака [16]. Все расчеты были проведены с учетом спиновой поляризации ионов с рассмотрением различного упорядочения магнитных моментов.



LaO плоскости чередуются с MnO<sub>2</sub>. Прimitивные кубические элементарные ячейки показаны сплошными линиями

Рисунок. Изображение плиточной модели с указанием параметров суперячейки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) и вакуумным зазором (а) и схематическое изображение элементарной ячейки (001) поверхности, используемой в расчетах (в)

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1 Кубическая и орторомбическая структура

Таблицы 1 и 2 показывают кубическую и орторомбическую ячейку с большой ковалентной связью, и в них представлены данные оптимизированных параметров решетки низкотемпературной орторомбической фазы, заряда атомов и энергии связи для четырех различных магнитных упорядочений. В зависимости от четырех ориентаций спинов Mn в орторомбической элементарной ячейке из 40 атомов существует четыре возможных магнитных упорядочения: ферромагнитное (FM), когда все спины ориентированы параллельно, а также антиферромагнитные A-, G- и C-типа (A-AF, G-AF и C-AF). В случае A-AF упорядочения магнитные моменты ионов Mn параллельны в базисной плоскости и антипараллельны от плоскости к плоскости; в случае G-AF упорядочения каждая ближайшая соседняя пара спинов Mn антипараллельна, и в случае C-AF каждая ближайшая соседняя пара магнитных моментов антипараллельна в базовой плоскости, и они параллельны вдоль оси z.

Координаты атомов в элементарной ячейке были установлены в соответствии с экспериментальными данными [17]. Согласно эксперименту энергия основного состояния соответствует структуре A-AF. Расчеты при вычислении энергии связи для всех магнитных состояний хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Для характеристики электронного распределения плотности был проведен бадеровский (топологический) анализ распределения зарядов [18, 19] для всех рассмотренных структур. Можно сделать вывод, что эти заряды остаются почти постоянными, будучи нечувствительными к небольшой сравнительной вариации структуры.

Таблица 1

**Оптимизированная постоянная решетка (Å), энергия связи (эВ), избыток энергии, касающиеся оптимизированных кубических ячеек и атомных зарядов для LaMnO<sub>3</sub>**

	$a_0$	$E_{coh}$	La	Заряды атомов	
				Mn	O
FM	3.90	30.69	2.12	1.86	-1.29
A-AF	3.90	30.62	2.12	1.86	-1.30
C-AF	3.91	30.54	2.13	1.85	-1.28
G-AF	3.910	30.41	2.13	1.85	-1.26
NM	3.89	29.91			

Таблица 2

**Оптимизированная постоянная решетка (Å), энергия связи (эВ), избыток энергии, касающиеся оптимизированных орторомбических ячеек и атомных зарядов для LaMnO<sub>3</sub>**

	Параметры решетки (Å)			$E_{coh}$	Заряды атомов		
	$a, \text{Å}$ (5.7473)	$b, \text{Å}$ (7.6929)	$c, \text{Å}$ (5.5367)		La	Mn	O
FM	5.6304	7.8649	5.5496	31.84	2.09	1.67	-1.17
A-AF	5.8718	7.6575	5.5565	31.65	2.09	1.61	-1.19
C-AF	5.9334	7.6864	5.5231	31.12	2.09	1.64	-1.18
G-AF	5.6765	7.6756	5.6944	30.70	2.09	1.63	-1.19

#### 3.2 Свойства поверхности (100) LaMnO<sub>3</sub>

Поверхностная энергия определяет количество потерянной энергии, которая разрушает химическую связь когда кристалл расщепляется и появляется поверхность. Она рассчитывается на единицу площади поверхности как разница между энергией системы и системой такого же количества единичных клеток в объеме. Для нестехиометрической пластины

$$E_{surf} = (E_{i1} + E_{i2} - nE_{bulk}) / 4S, \tag{1}$$

где  $S$  — площадь поверхности;  $n$  — число ячеек;  $E_{surf}$  — поверхностная энергия;  $E_{bulk}$  — энергия объема;  $E_{i1}$  — энергия LaO-терминированной поверхности;  $E_{i2}$  — энергия MnO<sub>2</sub>-терминированной поверхности.

Для того чтобы избавиться от дипольного момента, часто используются *симметричные* пластины. Пластины такого вида имеют нечетное число плоскостей (в наших расчетах 7) и одинаковые конечные, как  $\text{MnO}_2$  или  $\text{LaO}$  (рис. а, в). Проблема состоит в том, что каждая из таких пластин нестехиометрична, но две симметричные пластины с разными концами содержат целое число элементарных ячеек. Для исследования поверхностной энергии расчеты проводились для нестехиометрических пластин с разными электронными плотностями вблизи поверхностей.

Самая низкая поверхностная энергия 0,61 эВ была найдена для магнитной конфигурации  $G$ - $AF$ . Для сравнения, мы рассчитали также поверхностную энергию для орторомбической пластины в  $FM$ -состоянии. Эта энергия превышает 0.14–0.21 эВ, которая равна в магнитном состоянии. Отметим также, что  $FM$ -пластины кубические и орторомбические выводят больше энергии, чем для всех  $A$ - $FM$ -пластин.

#### 4. Выводы

1. Мы внимательно изучили, как связи, энергия и параметры решетки зависят от  $\text{LaMnO}_3$  магнитного упорядочения — ферромагнитных ( $FM$ ), три антиферромагнитных ( $A$ -,  $C$ -,  $GAF$ ) и неспин-поляризованных конфигураций ( $NM$ ). Мы обнаружили, что пренебрежение спин-поляризацией приводит к большим ошибкам в обоих свойствах по сравнению с экспериментальными данными. Согласно экспериментальным данным орторомбическая структура  $A$ - $AF$ -конфигураций становится энергетически наиболее выгодной. Однако дальнейшая оптимизация (табл. 1) структуры делает состояние  $FM$  более выгодным.

2. Атомные/электронные свойства поверхности (001)  $\text{LaMnO}_3$  демонстрируют слабую зависимость от магнитного упорядочения. Наблюдается более выраженная разница в поверхностных энергиях между кубической и орторомбической фазами.

3. Обнаружено, что в расчетах методом ТФП поверхностная энергия для  $\text{LaMnO}_3$  составляет порядка 0.75 эВ.

#### Список литературы

- Huang K., Goodenough J.B. *Renewable power generation solid oxide fuel cell technology: principles, performance and operations* // Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 2009.
- Singhal S.C. *Advances in solid oxide fuel cell technology* // Solid State Ionics, 2000, Vol. 135, p. 305–313.
- H.Steele B.C., Heinzel A. *Materials for fuel-cell technologies* // Nature, 2001, Vol. 414, p. 345–352.
- Jacobson A.J. *Materials for Solid Oxide Fuel Cells* // Chemistry of Materials, 2010, Vol. 22, p. 660–674.
- Fleig J. *Solid oxide fuel cell cathodes: Polarization mechanisms and modeling of the electrochemical performance* // Annual Review of Materials Research, 2003, Vol. 33, p. 361–382.
- Huang S., Feng S., Wang H., Li Y., Wang C.  *$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{Ag}$  composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells* // International Journal of Hydrogen Energy, 2011, Vol. 36, p. 10968–10974.
- Sholklapper T.Z., Radmilovic V., Jacobson C.P., Visco S.J., De Jonghe L.C. *Nanocomposite Ag-LSM solid oxide fuel cell electrodes* // Journal of Power Sources, 2008, Vol. 175, p. 206–210.
- Zhou W., Shao Z., Liang F., Chen Z.-G., Zhu Z., Jin W., Xu N. *A new cathode for solid oxide fuel cells capable of in situ electrochemical regeneration* // Journal of Materials Chemistry, 2011, Vol. 21, p. 15343–15351.
- Zhou Y., Lu Z., Wei B., Zhu X., Huang X., Jiang W., Su W. *Electronic structure and impurity states of S-doped cBN: A first-principle study* // J.Power Sources, 2012, Vol. 209, p. 158–162.
- Kresse G., Hafner J. *Doping dependence of long-range magnetic order in the  $t$ - $J$  model* // Phys. Rev. B., 1993, Vol.47, p. 558–561.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple* // Phys.Rev.Lett., 1996, Vol. 77, p. 3865.
- Kotomin E.A., Evarestov R.A., Matrikov Yu.A., Maier J. *DFT plane wave calculations of the atomic and electronic structure of  $\text{LaMnO}_3$  (001) surface* // Phys. Chem. Chem. Phys., 2005, Vol. 7, p. 2346.
- Piskunov S., Kotomin E.A., Heifets E., Maier J., Eglitis R.I., Borstel G. *Hybrid DTF calculations of the atomic and electronic structure for  $\text{ABO}_3$  perovskite (001) surfaces* // Surf. Sci., 2005, Vol. 75, p. 575.
- Evarestov R.A., Kotomin E.A., Matrikov Yu.A., Gryaznov D., Heifets E., Maier J. *First-principles modelling of complex perovskite  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3-\delta}$  for solid oxide fuel cell and gas separation membrane applications* // Phys. Rev. B., 2010, Vol.72, p. 414–411.
- Kotomin E.A., Matrikov Y.A., Heifets E., Maier J. *Adsorption of atomic and molecular oxygen on the  $\text{LaMnO}_3(001)$  surface: ab initio supercell calculations and thermodynamics* // Phys. Chem. Chem. Phys., 2008, Vol.10, p. 4644.
- Matrikov Y.A., Merkle R., Heifets E., Kotomin E.A., Maier J. *Pathways for Oxygen Incorporation in Mixed Conducting Perovskites: A DFT-Based Mechanistic Analysis for (La, Sr)  $\text{MnO}_{3-\delta}$*  // J.Phys. Chem. C., 2010, Vol.114, p. 3017.

17 Munoz D., Harrison N.M., Illas F. *A hybrid-exchange density functional study of Ca-doped LaMnO<sub>3</sub>* // Phys. Rev. B., 2004, Vol.69, p. 085115.

18 Henkelman G., Arnaldsson A., Jónsson H. *A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density* // Comput. Mater.Sci., 2006, Vol.36, p. 354.

19 Carvajal J.R., Hennion M., Moussa F., Moudden A.H. *Evolution of orbital phases with particle size in nanoscale stoichiometric LaMnO<sub>3</sub>* // Phys. Rev. B., 1998, Vol.57, p. 3190.

А.У.Әбуова, А.Т.Ақылбеков, Т.М.Инербаев, Ф.У.Әбуова

### **Перовскит құрылымы (001) LaMnO<sub>3</sub> бетінің құрылымдық және электрондық қасиеттерін үлгілеу**

Мақалада тығыздық функционал теориясы әдісімен перовскит (001) LaMnO<sub>3</sub> құрылымы бетінің құрылымдық және электрондық қасиеттерін зерттеу кубтық және орторомбтық фазаларда жүргізілді. Бұл зерттеулер бетке жақын орналасқан электрондық тығыздығы әр түрлі стехиометриялық емес пластиналармен жүзеге асты. (001) LaMnO<sub>3</sub> перовскиті бетіндегі атомдық/электрондық қасиеттердің магниттік реттелуге байланысы нашар екені көрсетілді. Кубтық және орторомбтық фазалардың беттік энергияларында едәуір айырмашылық бар екені анықталды. Тығыздықтың функционал теориясы көмегімен есептелген LaMnO<sub>3</sub> бетінің энергиясы шамамен 0,75 эВ-қа тең екендігі дәлелденді.

A.U.Abuova, A.T.Akilbekov, T.M.Inerbayev, F.U.Abuova

### **Modelling of structural and electronic properties surface (001) LaMnO<sub>3</sub> perovskite structure**

Density functional theory method studied in detail the atomic and electronic structure of the surface (001) LaMnO<sub>3</sub> as cubic and orthorhombic crystal form. Calculations were carried out for non-stoichiometric plates with different electron densities near the surface. It is shown that the atomic / electronic properties of the surface (001) LaMnO<sub>3</sub> show a weak dependence on the magnetic ordering. There is a pronounced difference in surface energy between the cubic and orthorhombic phases. Found that in the calculation method of the density functional theory for the surface energy of about 0.75eV LaMnO<sub>3</sub>.