

ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦЫ ЗЕРНА $\Sigma 7$ НА РАБОТУ ВЫХОДА В ZN: ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© В. А. Брызгалов^{1*}, К. П. Катин²

¹Уфимский университет науки и технологий
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
Россия, 115409 г. Москва, Каширское шоссе, 31.

*Email: bryzgalovv2000@gmail.com

В работе выполнено первопринципное моделирование влияния границы зерна $\Sigma 7$ на электронные свойства гексагонального цинка, рассматриваемого как базовый компонент биodeградируемых сплавов. Исследована адсорбция молекулы кислорода на поверхности (10-10) для идеальной структуры и модели с границей зерна. Показано, что кислород существенно сильнее адсорбируется в окрестности границы зерна по сравнению с дефект-свободной поверхностью, что указывает на повышенную химическую активность данной области. Также нами была рассчитана работа выхода для поверхностей с адсорбированным кислородом и без него. Установлено снижение работы выхода на границе зерна относительно чистого цинка, что позволяет рассматривать такие границы как предпочтительные сайты электрохимической активности и возможные центры локальной деградации. Полученные результаты демонстрируют важность явного учета структуры границ зерен при моделировании коррозионного поведения цинковых биodeградируемых сплавов.

Ключевые слова: работа выхода, адсорбция кислорода, биodeградируемые сплавы, первопринципное моделирование.

Введение

Биodeградируемые цинковые сплавы представляют собой новый класс металлических материалов, способных после выполнения своей функции постепенно растворяться в организме без необходимости повторной операции по извлечению имплантата [1–6]. Их появление связано с потребностью во временных конструкциях, которые обеспечивают механическую поддержку ткани только на период заживления, а затем замещаются собственной костной тканью пациента. Цинк в этом контексте обладает особыми преимуществами: он является жизненно важным микроэлементом, участвует в регуляции метаболизма, иммунного ответа и костеобразования [7–10].

Стоит отметить, что биodeградируемые сплавы достаточно сложны в производстве, т.к. в них нужно совместить хорошие механические свойства (например, пластичность для стентов и прочность для ортопедических имплантатов), достаточную скорость коррозии для определенных типов имплантатов и хорошую биосовместимость [11–12]. Для улучшения механических свойств сплавов часто применяют интенсивную пластическую деформацию (ИПД) [13–15]. Но интенсивная пластическая деформация, как и легирование различными элементами, вызывает в материале большое количество дефектов и последующих внутренних напряжений, которые могут ощутимо влиять на процессы деградации в материале. Дефекты также могут изменять и электронные свойства сплава, например, работу выхода. Работа выхода определяет минимальную энергию, требуемую для отрыва электрона от поверхности материала. Изменяя работу выхода за счет легирования, адсорбции и дефектов, можно целенаправленно смещать потенциалы и уменьшать скорость нежелательных электрохимических процессов.

Для исследования электронных свойств, в частности для расчета работы выхода, активно применяются методы, основанные на теории функционала плотности (ТФП) [16–18]. Применение методов функционала плотности для расчета работы выхода представляется особенно удобным и методологически обоснованным, поскольку позволяет получать данный параметр непосредственно из электронной структуры конкретной поверхностной конфигурации – с учетом кристаллографической ориентации, дефектов решетки и возможного легирования. В рамках единой вычислительной схемы можно последовательно варьировать состав и состояние поверхности и количественно отслеживать изменение работы выхода, что принципиально затруднительно в эксперименте, особенно для реакционно-способных биodeградируемых сплавов. Например, в работе [19] были рассчитаны работы выхода для нового семейства сплавов HfIr_xV_y в купе с экспериментальными расчетами. В работе [20] было показано, как можно варьировать работу выхода на поверхности Ni посредством атомного инжиниринга его поверхности.

Поэтому работа выхода выступает удобным электронным дескриптором при моделировании биodeградируемых сплавов: по ее величине и изменению при разных условиях можно судить об эффективности предложенных составов и покрытий и отбирать наиболее перспективные решения для дальнейших экспериментальных исследований.

В данной работе мы исследовали влияние границы зерна $\Sigma 7$ на электронные свойства структуры цинка, главного элемента в биodeградируемых сплавах. В особенности нами была рассмотрена работа выхода поверхности Zn (10-10) для оценки реакционной способности.

Материал и методика исследования

В данной работе нами была рассмотрена структура цинка с границей зерна $\Sigma 7$, которая является границей совпадающих узлов (CSL). CSL граница была нами взята из-за того, что в ТФП моделировании из-за низкого количества атомов нельзя использовать границы со случайной ориентацией.

Спин-поляризованные первопринципные расчеты проводились с использованием пакета Vienna Ab initio Simulation package (VASP) [21]. Использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA), параметризованное обменно-корреляционным функционалом Пердью–Берке–Эрнхофа (PBE) [22]. Все структуры были созданы с помощью программного обеспечения VESTA [23]. Во всех расчетах использовалось значение энергии отсечки 520 эВ. Допуски сходимости энергии и силы были установлены на уровне 10^{-4} эВ/атом и 10^{-3} эВ/Å соответственно.

Интегрирование по зоне Бриллюэна для оптимизации элементарной ячейки (рис. 1а) и расчетной ячейки (рис. 1б) проводились с использованием сеток k-точек $30 \times 30 \times 20$ и $4 \times 4 \times 3$ соответственно. Также нами была сделана модель поверхности (10-10) (рис. 1с), у которой были зафиксированы три нижних слоя атомов, а верхние свободно перемещались. Интегрирование по зоне Бриллюэна имело сетку k-точек $(5 \times 5 \times 1)$.

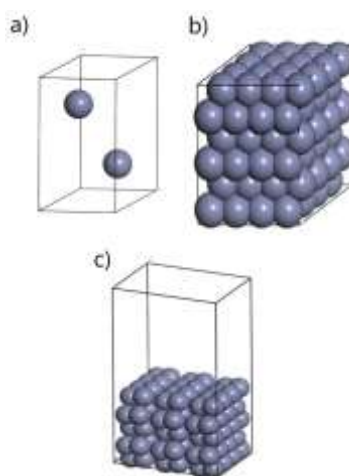


Рис. 1. Элементарная ячейка цинка (а), расчетная ячейка цинка (б), модель поверхности цинка (10-10) (с).

Для моделирования границы зерна в цинке нами была использована CSL граница $\Sigma 7$, так как она является типичной для моделирования дефектов в гексагональных материалах (ГПУ) [24]. Структура границы зерен $\Sigma 7$ была взята с веб-сайта Crystalium [24–25]. Параметры границы $\Sigma 7$ представлены в табл. В случае границы $\Sigma 7$ допуски сходимости энергии и силы были такими же, как и в случае модели расчетной ячейки без дефектов. Интегрирование по зоне Бриллюэна для оптимизации выполнялось с использованием сетки k-точек $1 \times 1 \times 1$, такая грубая сетка обуславливается очень высокой вычислительной нагрузкой и большим размером структуры.

Для описания работы выхода и реактивности поверхности, мы использовали плоскость (10-10) (рис. 2), нами была создана модель с вакуумом с двух сторон (15 Å, ось z), а средние слои были зафиксированы.

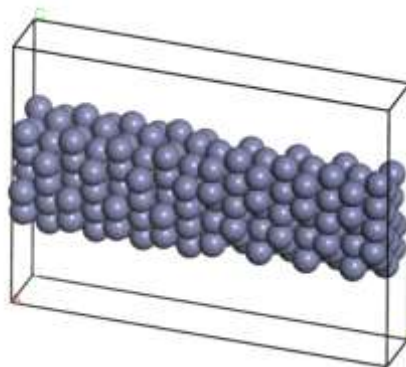


Рис. 2. Поверхность границы зерна $\Sigma 7$ (10-10).

Параметры границы $\Sigma 7$ [24–25]

Σ	Тип	Ось вращения	Угол вращения	Плоскость границы зерна	Количество атомов
7	Кручение	[0001]	21,79	(0001)	112

Перед тем как исследовать работу выхода мы адсорбировали на поверхность молекулу кислорода для моделирования деградации сплава, т.к. кислород один из основных окислителей в организме человека наряду с хлором [26]. Для расчета адсорбции мы использовали следующую формулу:

$$E_{\text{adsorption}} = E_{\text{total}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{adsorbate}}, \quad (1)$$

где E_{total} – полная энергия системы с адсорбентом, E_{slab} – энергия изолированной плиты, а $E_{\text{adsorbate}}$ – энергия изолированной молекулы O_2 .

Результаты моделирования

В ходе расчета энергии адсорбции кислорода на поверхности ГЗ и чистого материала было установлено, что молекула намного лучше адсорбируется на границе зерна, в частности на участке рядом с границей, разделяющей плоскости кручения ($E_{\text{adsorption}} = -2,37$ эВ). На поверхности без дефектов (чистый материал) энергия адсорбции составляет только $-1,19$ эВ, что гораздо меньше чем на ГЗ [14].

Используя полученные данные, нами были проведены расчеты самосогласованного поля (SCF), а также скрипты для расчета полученных LOCPOT файлов для последующего изучения работы выхода. Для SCF расчетов интегрирование по зоне Бриллюэна было распределено по k -точкам $10 \times 10 \times 1$ для чистой модели и $2 \times 2 \times 1$ для ГЗ.

Работа выхода представляет собой минимальную энергию, необходимую для удаления электрона с поверхности материала. Чем меньше значение работы выхода, тем легче происходит отделение электрона, что указывает на более высокую активность поверхности. На рис. 3 (а–б) приведены результаты SCF-расчетов работы выхода. Видно, что для чистого цинка это значение выше ($4,54$ эВ), чем для границы зерна ($4,14$ эВ). В случае поверхностей без кислорода работа выхода составляет $4,05$ эВ для границы зерна и $4,22$ эВ для чистого Zn. Следует отметить, что на графике показаны только структуры с адсорбированным кислородом, поскольку разница между моделью с адсорбцией и чистой поверхностью незначительна и визуалью почти неразличима. Более низкое значение работы выхода на границе зерна свидетельствует о ее большей химической активности.

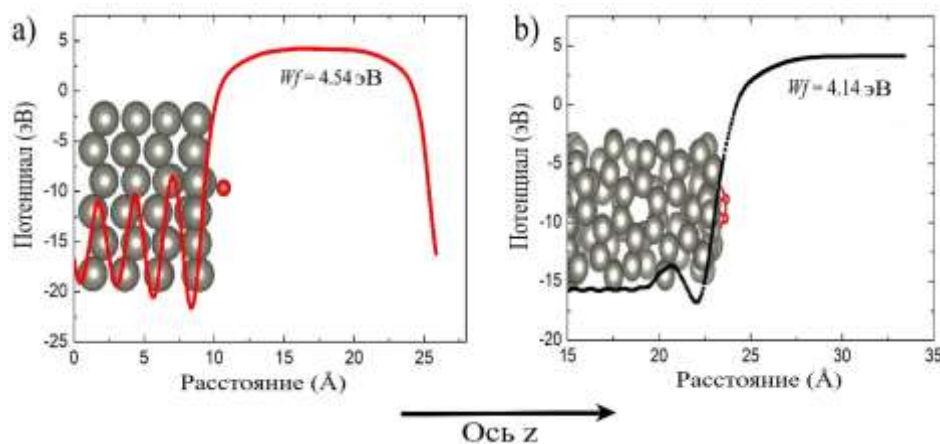


Рис. 3. Значение работы выхода для а) чистой модели Zn, б) границы зерна Zn.

Заключение

В ходе первопринципного моделирования показано, что граница зерна $\Sigma 7$ в гексагональном цинке существенно влияет как на адсорбцию кислорода, так и на электронные свойства поверхности. Было установлено, что энергия адсорбции молекулы O_2 на участке вблизи границы зерна значительно ниже, чем на идеальной поверхности цинка, что указывает на более сильное связывание кислорода и повышенную химическую активность области границы. Расчеты работы выхода для поверхности (10-10) демонстрируют уменьшение этого параметра на границе зерна по сравнению с чистым цинком как в присутствии адсорбированного кислорода, так и для моделей без кислорода. Более низкое значение работы выхода на границе зерна позволяет рассматривать такие дефекты как предпочитаемые сайты для электрохимических процессов и потенциальные центры ускоренной деградации цинковых биodeградируемых сплавов. Полученные результаты подтверждают, что учет конкретных типов границ зерен, в частности $\Sigma 7$, является необходимым при атомистическом моделировании коррозионного поведения и проектировании микроструктуры перспективных цинковых имплантационных материалов.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания научно-исследовательской молодежной лаборатории «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» №075-02-2025-407/2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Amukarimi S., Mozafari M. Biodegradable magnesium-based biomaterials: An overview of challenges and opportunities // *MedComm*. 2021. Vol. 2. P. 123–144.
2. Antoniac I., Miculescu F., Cotrut C., et al. Controlling the degradation rate of biodegradable Mg–Zn–Mn alloys for orthopedic applications by electrophoretic deposition of hydroxyapatite coating // *Materials*. 2020. Vol. 13. No. 2. P. 263.
3. Cha P.-R., Han H.-S., Yang G.-F., et al. Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases // *Scientific Reports*. 2013. Vol. 3. No. 1. Art. 2367.
4. Imtiaz H., Riaz M., Anees E., et al. Biodegradable zinc–magnesium alloys for bone fixation: A study of their structural integrity, corrosion resistance, and mechanical properties // *Materials Chemistry and Physics*. 2025. Vol. 334. Art. 130429.
5. Abdrakhmanova E. D., Khafizova E. D., Polenok M. V., et al. Effect of the test regimes on the corrosion resistance of the Zn-1Fe-1Mg alloy // *Materials. Technologies. Design*. 2024. Vol. 6. No. 1(16). P. 80–90.
6. Nugamanov F. V., Khafizova E. D., Nazarov A. Y., Maslov A. A. Corrosion resistance of magnesium alloy with zinc coating applied by magnetron sputtering // *Materials. Technologies. Design*. 2026. Vol. 8. No. 2(25). P. 29–39.
7. Abdrakhmanova E. D., Khafizova E. D., Polenok M. V., et al. Influence of high-pressure torsion on the structure and mechanical properties of Zn–1%Fe–5%Mg zinc alloy // *Frontier materials & technologies*. 2024. No. 2. P. 9–22.
8. Bowen P. K., Drelich J., Goldman J. Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents // *Advanced Materials*. 2013. Vol. 25. No. 18. P. 2577–2582.
9. Martynenko N. S., Temralieva D. R., Chistyukhina E. I., et al. Improving mechanical properties of pure Zn by alloying with Mg and Zr and subsequent equal-channel angular pressing // *Materials. Technologies. Design*. 2026. Vol. 8. No. 1(24). P. 32–43.
10. Брызгалов В. А., Кристанов А. А., Корзникова Е. А. Использование теории функционала плотности для моделирования процессов коррозии в биodeградируемых сплавах Zn-1%Ag-Cu и Zn-4%Ag-Cu // *Вестник Башкирского университета*. 2023. Т. 28. №4. С. 333–339. [Bryzgalov V. A., Kistanov A. A., Korznikova E. A. Using density functional theory to model corrosion processes in biodegradable alloys Zn-1%Ag-Cu and Zn-4%Ag-Cu // *Bulletin of Bashkir University*. 2023. Vol. 28. No. 4. P. 333–339].
11. Ding Y., Wen C., Hodgson P., Li Y. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review // *Journal of Materials Chemistry B*. 2014. Vol. 2. No. 14. P. 1912–1933.
12. Guo P., Ren T., Liu Y., et al. Bimodal coarse-grained and unimodal ultrafine-grained biodegradable Zn-0.5Mn alloy: Superplastic mechanism and short-term biocompatibility in vivo // *Materials Today Communications*. 2022. Vol. 31. Art. 103660.
13. Korznikova E. A., Schafler E., Steiner G., Zehetbauer M. Measurements of vacancy type defects in SPD deformed Ni. In: *TMS Annual Meeting, San Antonio, 4th International Symposium on Ultrafine Grained Materials*. San Antonio: TMS Publications, 2006. P. 97–102.
14. Bryzgalov V. A., Kistanov A. A., Kulyasova O. B., Korznikova E. A. Corrosion behaviour of ECAP-processed Zn-0.8Li biodegradable alloy: An experimental and Ab initio study // *Applied Surface Science*. 2026. Vol. 726. Art. 165844.
15. Alawad M. O., Alateyah A. I., El-Garaihy W. H., et al. Optimizing the ECAP parameters of biodegradable Mg–Zn–Zr alloy based on experimental, mathematical empirical, and response surface methodology // *Materials*. 2022. Vol. 15. No. 21. Art. 7719.
16. Chiter F., Lacaze-Dufaure C., Tang H., Pèbère N. DFT studies of the bonding mechanism of 8-hydroxyquinoline and derivatives on the (111) aluminum surface // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. Vol. 17. No. 34. P. 22243–22258.
17. Chen C., Zheng W., Wang Z., et al. Effect of additional solutes on the vacancy-mediated diffusion of Mg in biodegradable Zn-based alloys: A first-principles study // *Journal of Materials Research and Technology*. 2024. Vol. 33. P. 9221–9231.
18. Korznikova E. A., Bryzgalov V. A., Kistanov A. A. First-principles prediction of structure and properties of the Cu₂TeO₆ monolayer // *Applied Sciences*. 2023. Vol. 13. No. 2. P. 815.
19. Lozanov V. V., Nikiforov Y. A., Golosov M. A., et al. Theoretical and experimental determination of work function of HfIr_xBy compounds // *Applied Surface Science*. 2026. Vol. 716. Art. 164629.
20. De Andrade A. M., Kullgren J., Broqvist P. Controlling the metal work function through atomic-scale surface engineering // *Applied Surface Science*. 2022. Vol. 589. Art. 152932.
21. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical Review B*. 1996. Vol. 54. No. 16. P. 11169–11186.
22. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. 1996. Vol. 77. No. 18. P. 3865–3868.
23. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *Journal of Applied Crystallography*. 2011. Vol. 44. No. 6. P. 1272–1276.
24. Zheng H., Li X.-G., Tran R., et al. Grain boundary properties of elemental metals // *Acta Materialia*. 2020. Vol. 186. P. 40–49.
25. Tran R., Xu Z., Radhakrishnan B., et al. Surface energies of elemental crystals // *Scientific Data*. 2016. Vol. 3. No. 1. Art. 160080.
26. Fu C., Liu C., Li T., et al. DFT calculations: A powerful tool for better understanding of electrocatalytic oxygen reduction reactions on Pt-based metallic catalysts // *Computational Materials Science*. 2019. Vol. 170. Art. 109202.

Поступила в редакцию 29.07.2026 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2026.3.9

**EFFECT OF THE $\Sigma 7$ GRAIN BOUNDARY ON THE WORK FUNCTION IN ZN:
A FIRST-PRINCIPLES STUDY**© V. A. Bryzgalov^{1*}, K. P. Katin²¹*Ufa University of Science and Technology
32 Zaki Validi st., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan Russia.*²*National Research Nuclear University MEPhI
31 Kashirskoe rd., 115409 Moscow, Russia.***Email: bryzgalovv2000@gmail.com*

This study presents first-principles modeling of the effect of the $\Sigma 7$ grain boundary on the electronic properties of hexagonal zinc considered as a base component of biodegradable alloys. The adsorption of an oxygen molecule on the (10-10) surface is investigated for both the ideal structure and the grain-boundary model. It is shown that oxygen adsorbs significantly more strongly in the vicinity of the grain boundary compared to the defect-free surface, indicating higher chemical activity of this region. We also calculated the work function for surfaces with and without adsorbed oxygen. A decrease in the work function at the grain boundary relative to pure zinc was found, which allows such boundaries to be regarded as preferred sites of electrochemical activity and potential centers of local degradation. The results obtained demonstrate the importance of explicitly accounting for the structure of grain boundaries when modeling the corrosion behavior of zinc-based biodegradable alloys.

Keywords: work function, oxygen adsorption, biodegradable alloys, first-principles calculations.

*Received 29.07.2026.***Об авторах / About the authors****БРЫЗГАЛОВ Владимир Александрович**

Уфимский университет науки и технологий,
младший научный сотрудник НИЛ
“Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях”,
Email: bryzgalovv2000@gmail.com

BRYZGALOV Vladimir Alexandrovich

Ufa University of Science and Technology,
Junior Researcher of the Research Laboratory
“Metals and Alloys under Extreme Conditions”,
Email: bryzgalovv2000@gmail.com
ORCID: 0000-0001-7435-0001.

КАТИН Константин Петрович

Национальный исследовательский
ядерный университет МИФИ,
д-р физ.-мат. наук, доцент,
руководитель лаборатории 2Д наноматериалов
в электронике, спинтронике и фотонике,
Email: kpkatin@mephi.ru

KATIN Konstantin Petrovich

National Research Nuclear University MEPhI,
Dr. Phys.-Math. Sci., Docent,
Head of the Laboratory of 2D Nanomaterials in Electronics,
Spintronics and Photonics,
Email: kpkatin@mephi.ru
ORCID: 0000-0003-0225-5712.
Scopus ID: 35776379600.