

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Сыздыкова Айгерим

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ С СИЛЬНЫМИ ЭФФЕКТАМИ
РЕШЕТОЧНОГО АНГАРМОНИЗМА

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: Кандидат физико-математических наук,
доцент, ведущий научный сотрудник
Смирнова Екатерина Александровна

Москва – 2020

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Сегодня *первопринципные* исследования (*ab initio*) фактически определяют одно из направлений современной теоретической физики твёрдого тела, поскольку являются достаточно точными методами описания электронного газа и ионного взаимодействия с учётом квантовых эффектов. Большинство твердых тел с кристаллической структурой достаточно хорошо описываются в гармоническом приближении, но существуют системы, в которых эффекты ангармонизма существенны и, следовательно, требуют должного учета данных эффектов при их теоретическом описании. Такие системы с наличием ангармонизма исследуются в данной работе, а именно: гидрид палладия с различной концентрацией водорода Pd_nH , магнитные фазы FeRh и α - и β - фазы олова. Все эти материалы давно известны, но до сих пор не было проведено детального анализа фазовых переходов и динамической стабильности этих материалов.

Исследования системы палладий-водород начались более столетия назад, и, хотя эта система принадлежит к числу наиболее подробно изученных металл-водородных систем, она продолжает привлекать внимание исследователей и сегодня. Система палладий-водород обладает многими необычными свойствами, включая сильную ангармоничность поведения водорода и возникновение сверхпроводимости. Палладий известен своей замечательной способностью вмещать в себя большой объем атомов водорода, что делает его эффективным и надежным хранилищем водорода и его изотопов. Сами гидриды металлов представляют большой интерес как материал и с научной и с прикладной точки зрения. Этот интерес обусловлен широким использованием этих соединений в различных областях современной техники и существенным влиянием водорода на свойства металлов и сплавов. Например, одним из возможных решений проблемы возобновляемых источников является водородная энергетика, то есть использование водорода в качестве компактного энергоносителя. Одним из путей увеличения эффективности водородных аккумуляторов является использование гидридов с большой водородной ёмкостью.

Также в работе исследуется технологически важный материал FeRh с кристаллической структурой типа CsCl , в котором наблюдается изоструктурный метамагнитный фазовый переход первого рода из антиферромагнитной (АФМ) фазы в ферромагнитную (ФМ) фазу при температуре порядка комнатной. Этот функциональный материал известен давно и обладает колоссальным магнитосопротивлением и сильной магнитострикцией. Эти свойства выделяют данный материал для ряда технологических применений, таких как тепловая магнитная запись информации и антиферромагнитная спинтроника. Кроме того, наблюдение большого магнитокалорического эффекта, сопровождающегося выделением или поглощением тепла при

постоянной температуре, является весьма многообещающим свойством, например, для магнитного охлаждения. До сих пор открыт вопрос о том, что является движущей силой данного фазового перехода. Задача последовательной теоретической оценки различных вкладов энтропий остается весьма актуальной.

Олово широко используемый материал в электротехнике, оно используется в припоях, в качестве отделки поверхности для печатных плат и в качестве покрытия для соединителей. Основные аллотропные формы олова: серое или α -олово (низкотемпературная фаза) и металлическое или белое β -олово (высокотемпературная фаза). Явление «оловянной чумы» («tin pest» или «tin disease») известное уже давно, происходит при переходе из β - фазы олова в α -фазу, вследствие чего образуется структурно слабый и легко крошащийся порошок, неприемлемый для электронных систем, которые должны быть надежными при низких температурах. Тем не менее, как оказалось, серое олово очень сложно получить из чистого образца металлической фазы в лабораторных условиях. Это довольно сложный процесс, совмещающий в себе особенные условия изготовления и хранения, а также очень длительное время фазового перехода. Поэтому исследование данного фазового перехода методами первопринципных расчетов составляет особый интерес. Несмотря на свою давнюю известность и историческую популярность, в научной литературе до сих пор отсутствуют полные данные о многих динамических и термодинамических параметрах чистого олова. Результаты данной работы частично закрывают пробелы в этих данных.

Цель работы: с помощью методов первопринципного моделирования исследовать колебания решетки кристаллических структур технологически важных материалов. На основе полученных результатов оценить стабильность структур и их термодинамические свойства. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать потенциалы взаимодействия атома водорода в подрешетке палладия при различных концентрациях водорода. Оценить величину ангармонизма колебаний решетки гидроксида палладия.
2. Исследовать динамику решетки и динамическую стабильность магнитных фаз FeRh при различных температурах. Оценить вклад колебательной энтропии в метамагнитный переход в соединении FeRh.
3. Исследовать динамику решетки и динамическую стабильность α - и β - фаз олова. Рассчитать термодинамические свойства α - и β - фаз олова.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования данной работы является динамика решетки и стабильность кристаллических структур, демонстрирующих решеточный ангармонизм, а также термодинамические свойства, связанные с динамикой решетки.

Предметами исследования являются гидриды палладия с различной концентрацией водорода Pd_nH ($n = 1, 4, 32$), магнитные фазы интерметаллида FeRh , а также α - и β - фазы чистого олова.

Разработанность темы. Данные о форме потенциала колебания атома водорода в подрешетке палладия были получены в экспериментальных работах по неупругому нейтронному рассеянию на образце околостехиометрического PdH [1, 2]. Эти результаты согласуются с предсказаниями теоретической работы [3], где форма колебательного потенциала в центре зоны Бриллюэна (ЗБ), для гидридов состава PdH и Pd_4H была рассчитана “из первых принципов”. Факт зависимости частоты колебания водорода в палладии от концентрации водорода подтверждается экспериментальными данными [4] и теоретическими расчетами [3]. Фононные спектры серого и белого олова были получены в экспериментальных работах по неупругому нейтронному рассеянию при температурах 90 К для α -фазы [5] и 110 К для β -фазы олова [6]. Экспериментальные и теоретические данные по термодинамическим свойствам фаз скудны. Оценка колебательного вклада в изменение полной энтропии в FeRh при метамагнитном фазовом переходе проводилась в работе [7]. Было обнаружено, что это значение намного меньше, чем полное изменение энтропии. В экспериментальной работе [8] вклад решетки в полное изменение энтропии во время перехода был получен из низкотемпературных измерений удельной теплоемкости, и он оказался сильно отрицательным $\Delta S_{\text{latt}} = -33 \pm 9$ (Дж/кг/К), из чего следует, что изменение энтропии решетки должно препятствовать фазовому переходу.

Методы исследования. В данной работе все расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием пакета программ Vienna ab initio simulation package (VASP) [9]. Для описания электрон-ионного взаимодействия был использован метод псевдопотенциала PAW [10]. Расчет динамики решетки в гармоническом приближении при нулевой температуре осуществлялся методом малых смещений, реализованного в коде Phonopy. Пакет программ QuantumESPRESSO (QE) [11] был использован для расчета гармоничного фононного спектра PdH при $T=0$ К в рамках возмущенного функционала электронной плотности (DFPT) [12]. Квазигармоническое приближение было использовано для расчета некоторых термодинамических свойств, связанных с динамикой решетки. При расчете фононных спектров при конечных температурах и с учетом нулевых колебаний использовался метод температурно-зависимого эффективного потенциала (TDEP) [13].

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Обнаружен сильный ангармонизм и анизотропия колебаний водорода в гидриде палладия, а также сильная зависимость частот колебаний водородной подрешетки от концентрации водорода. Показано, что изменение потенциалов колебания атомов водорода в подрешетке палладия не может быть объяснено только увеличением параметра решетки.

2. Динамическая нестабильность кубической B2 АФМ фазы FeRh исчезает при конечных температурах. Динамика решетки магнитных фаз сильно зависит от температуры и вклад ангармонизма в фазах различен. Вклад колебательных степеней свободы в полное изменение энтропии при метамагнитном переходе является доминирующим.

3. Показано, что низкая скорость фазового $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения объясняется очень большим энергетическим барьером между двумя фазами. Динамика решетки α - фазы хорошо описывается в гармоническом приближении, в то же время использование гармонического приближения в β - фазе приводит к появлению мнимых частот на фоне спектра при $T=0\text{K}$, т.е. динамической нестабильности структуры. Показано, что учет нулевых колебаний в эффективном потенциале стабилизирует колебательный спектр бета олова на $T=0\text{K}$.

Научная новизна. Получена зависимость колебательных потенциалов гидридов палладия от концентрации водорода. Показано наличие сильного ангармонизма и анизотропии колебаний водорода. Получена зависимость частоты колебания оптической ветви в центре зоны Брюллиэна (ЗБ).

Получена зависимость динамики решетки магнитных фаз FeRh от температуры. Показано, что динамическая неустойчивость кубической B2 АФМ фазы FeRh исчезает при температуре ниже фазового перехода. Показано, что основной вклад в полное изменение энтропии при метамагнитном переходе в FeRh вносят колебательные степени свободы.

Для α - и β - фаз олова были получены полные термодинамические данные в широком интервале температур, в частности получены новые данные по теплоемкости серого и белого олова. Смоделирован фазовый $\alpha \leftrightarrow \beta$ переход, вдоль которого посчитан энергетический барьер. Показано, что нулевые колебания стабилизируют β - фазу олова.

Научная и практическая значимость. Для исследуемых технологически важных материалов получены новые данные, объясняющие их свойства. Результаты, полученные в диссертационной работе, вносят вклад в фундаментальное понимание свойств систем с сильным эффектом решеточного ангармонизма.

Степень достоверности. Результаты первопринципных расчетов, выполненных в рамках теории функционала электронной плотности (ТФП), подробным образом сравнивались с результатами экспериментальных работ и теоретических работ других авторов. Все расчеты проводились с использованием современных методов и программных пакетов, которые весьма успешно и широко применяются в области первопринципных исследований и являются общепризнанными.

Личный вклад. Автором были реализованы первопринципные вычисления свойств основного состояния, динамики решетки и термодинамических свойств исследуемых материалов.

Вклад соавторов. Работы по теме диссертации опубликованы в соавторстве с к.ф.-м.н. Беловым М.П., профессором, д.ф.-м.н. И.А. Абрикосовым и профессором Векиловым Ю.Х. Белов М.П. частично проводил расчеты динамики решетки, касающиеся высоких температур. Экспериментальные исследования α - и β - фаз олова проводились группой исследователей под руководством к.т.н. Хван А.В.

Публикации. Результаты, вошедшие в диссертационную работу, представлены в двух печатных изданиях [14, 15], рекомендованных ВАК (см. список литературы).

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: научная сессия НИЯУ МИФИ-2014, Москва, Россия, 2014; Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, Russia, 2017; 3rd International Conference-School “Electronic Structure Theory for Accelerated Materials Design: New Tool for Materials Science”, Moscow, Russia, 2017; XV Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry (CALPHAD XLVIII), Singapore, 2019; European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2019), Sweden, Stockholm, 2019; Data and Computation for Materials Science and Innovation (DACOMSIN 2019). Moscow, Russia, 2019.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, основного материала, изложенного в пяти главах, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 122 страницах, содержит 49 рисунка и 6 таблиц. Список используемой литературы включает 242 наименование.

Содержание работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

Во **введении** обсуждается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, объясняется научное и практическое значение полученных результатов, формулируется цель и постановка задач, а также приводятся основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен подробный литературный обзор различных свойств исследуемых систем с сильным ангармонизмом: гидридов палладия, магнитных фаз FeRh и α - и β - фаз олова.

Представлен обзор теоретических исследований колебательных состояний атома водорода в подрешетке палладия составов Pd₄H и PdH. Описана процедура получения потенциалов колебания атома водорода в центре октопоры, которые использовались для определения соответствующих энергий возбуждения оптических колебаний атома водорода в Г-точке. Энергии, рассчитывались как в гармоническом приближении, так и в рамках теории возмущений, где ангармонизм потенциала учитывался поправками до второго порядка, а также

при помощи численного решения уравнения Шредингера с этим потенциалом, где ангармонизм был учтен полностью. Оказалось, что гармоническое приближение и теория возмущений не могут быть применены для адекватного описания этой системы, а численное решение уравнения Шредингера лучше согласуется с доступными экспериментальными данными по неупругому рассеянию нейтронов (НРН). Дан широкий обзор и анализ экспериментальных данных по НРН для околостехиометрических составов и некоторых концентраций содержания водорода в гидридах палладия, которые дают положение первого основного пика обобщенной колебательной плотности состояний около 60 мэВ.

Следующий раздел главы посвящен описанию интерметаллического соединения FeRh, обладающего изоструктурным метамагнитным фазовым переходом первого рода из антиферромагнитной (АФМ) фазы в ферромагнитную (ФМ) фазу при температуре около 350 К. Дан обзор теоретических исследований динамики решетки АФМ и ФМ фаз кубического B2-FeRh при нулевой температуре, где показана динамическая нестабильность АФМ фазы. Также приводятся эволюции фоонных спектров обеих фаз в зависимости от структурных искажений различной степени. Приводятся теоретические работы, где выдвигается гипотеза о существовании новой модулированной структуры, ранее не наблюдавшейся в экспериментах. Приведены объяснения из разных источников литературы причин магнитного фазового перехода в FeRh, который сопровождается очень большим изменением полной энтропии. Величина изменения полной энтропии колеблется от 12 (Дж/кг/К) до 19 (Дж/кг/К). Из анализа представленных данных следует, что остается открытым вопрос о том, какой из энтропийных вкладов более существенен при магнитно-фазовом переходе в FeRh: магнитный, электронный или решеточный, а также имеется противоречие в теоретических и экспериментальных данных по кристаллической структуре низкотемпературной АФМ фазы.

Последний раздел главы посвящен описанию кристаллических α - и β - фаз олова или серого и белого олова соответственно. Здесь приводится обширный и очень подробный обзор экспериментальных наблюдений явления так называемой “оловянной чумы” или процесса перехода из высокотемпературной α - фазы в низкотемпературную β -фазу при различных условиях легирования образцов и температурно-временных режимов. Представлены данные расчетных и экспериментальных фоонных спектров для α - и β - фаз олова. Приведены имеющиеся экспериментальные данные по теплоемкости обеих фаз олова, которые в основном были экстраполированы в различных температурных интервалах. Несмотря на огромное количество работ до сих пор отсутствуют полные данные о термодинамических параметрах чистого олова.

Вторая глава посвящена описанию методов моделирования и проведения численных расчетов электронной структуры, параметров основного состояния, динамики решетки

кристаллов и их термодинамических свойств в рамках теории функционала электронной плотности (ТФП), который рассматривается как мощный и универсальный метод расчета электронной структуры систем многих частиц. Приводятся различные приближения для учета обменно-корреляционного вклада электронного газа в функционал электронной плотности: приближение локальной плотности (LDA) [16], приближение обобщённого градиента (GGA) [17] и новый строго-ограниченный и соответствующим образом нормированный SCAN MGGA-функционал [18]. Приводится обзор метода псевдопотенциала, в частности метод PAW-потенциала (*projector-augmented wave*) [10] который позволяют решать задачи физики твердого тела с достаточной точностью.

Далее рассматриваются некоторые теоремы и базовые понятия квантовой физики твердого тела это: теорема Блоха, которая накладывает периодические граничные условия и устанавливающая вид волновой функции частицы, находящейся в периодическом потенциале кристалла; базисный набор плоских волн по которому раскладывается электронная волновая функция; энергия обрезания, определяющая максимальную кинетическую энергию плоской волны; теорема Гелмана-Фейнмана, позволяющая рассчитать силы, действующие на ионы в кристалле. Рассматриваются методы структурной релаксации для нахождения равновесной конфигурации ионов и электронов в системе, позволяющие минимизировать энергию системы, метод молекулярной динамики (МД), позволяющий получить кинетические характеристики атомов в твердом теле.

Далее кратко приводится общая теория динамики решетки, рассматривается общая процедура нахождения спектра частот колебаний кристаллов в гармоническом приближении, которое, довольно успешно определяет фононные дисперсионные соотношения, удельную теплоемкость и свободные энергии. Приводится краткий обзор расчета термодинамических свойств, а также выражение для свободной энергии кристалла, полученное в квазигармоническом приближении и определяемое колебательным спектром кристалла. Для практического решения задачи о колебательном спектре при $T=0\text{K}$ используется метод возмущенного функционала электронной плотности (DFPT) [12] и метод малых смещений. Для описания колебательного спектра кристаллов при конечных температурах, приводится описание метода температурно-зависимого эффективного потенциала (TDEP) [13], который учитывает эффекты ангармонизма. Далее выводятся уравнение состояния, выражения для объемного модуля упругости.

В третьей главе представлены результаты исследования системы Pd-H для различных концентраций водорода. Описаны детали расчетов, проведенных в рамках ТФП. Структура гидридов PdH и Pd₄H моделировались элементарной ячейкой ГЦК-палладия, в которой атом водорода занимал все и четверть всех возможных октаэдрических позиций соответственно.

Решетка Pd_{32}H моделировалась кубической суперъчейкой размером $2 \times 2 \times 2$, в которой атом водорода занимал лишь одну октопору.

Для расчета потенциалов взаимодействия $V(\delta/a)$ атома водорода с подрешеткой палладия, атом водорода сдвигался из центра октопоры вдоль трех высоко-симметричных направлений $[100]$, $[110]$ и $[111]$ как показано на рисунке 1 на расстояние δ/a (смещение дано в единицах параметра решетки), далее рассчитывалась полная энергия такой конфигурации $E(\delta/a)$, затем из этой нее вычиталась полная энергия идеального кристалла $E(0)$. За начальную энергию принимается энергия идеальной структуры с атомом водорода в центре октопоры.

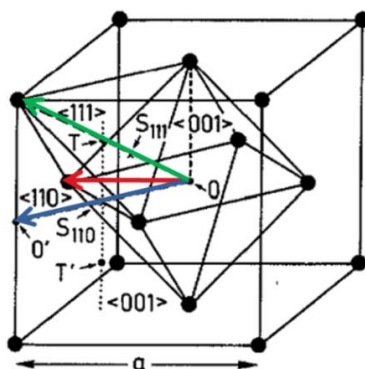


Рисунок 1 – ГЦК решетка гидрида палладия с атомом водорода в центре октопоры (точка O); T и T' – центры тетрапор. S_{110} – середина ребра октопоры; S_{111} – середина плоскости, разделяющей область октопоры от тетрапоры; $\langle hkl \rangle$ – направления ГЦК решетки.

Фононные спектры для структуры PdH в гармоническом приближении при $T=0$ К были рассчитаны в рамках возмущенного функционала электронной плотности (DFPT). При моделировании методом молекулярной динамики (МД) была использована суперъчейка, размером $4 \times 4 \times 4$, с использованием термостата Нозе-Гувера [19], который позволяет получить канонический ансамбль. Фононный спектр при $T = 300$ К получен методом TDEP.

Полученные значения равновесных параметров в приближениях LDA и GGA приведены в таблице 1 в сравнении с экспериментальными и теоретическими данными, отклонение которых от расчетных составляет менее 1 %. Приближение LDA дает немного заниженные результаты относительно экспериментальных, а GGA наоборот, слегка завышает их.

На рисунке 2 представлены графики зависимости колебательного потенциала атома водорода в подрешетке палладия для концентраций $n = 1, 4, 32$, вдоль каждого из трех высоко-симметричных направлений, рассчитанных в LDA и GGA приближениях. При уменьшении концентрации от PdH до Pd_4H , происходит резкий скачек потенциала вверх и далее до Pd_{32}H он увеличивается незначительно. Объясняется это тем, что с уменьшением концентрации водорода, уменьшается параметр решетки, следовательно, уменьшается и равновесный объем решетки, что соответственно увеличивает энергию взаимодействия атомов водорода с

палладием, и потенциал становится жестче. Колебательные потенциалы для концентрации Pd_{32}H , полученные в данной работе, являются новыми.

Таблица 1 – Равновесные параметры решетки чистого Pd и гидридов Pd_nH ($n = 1, 4, 32$).

Гидрид	Параметр решетки, Å		
	Наст. работа	Эксперимент	Теория
Pd	3.836 (LDA), 3.937 (GGA)	3.88 [20]	3.85 [22]
Pd_{32}H	3.845 (LDA), 3.945 (LDA)	3.89 [20]	3.88 [23]
Pd_4H	3.895 (LDA), 3.992 (LDA)	3.95 [21]	3.94 [3]
PdH	4.035 (LDA), 4.120 (LDA)	4.09 [22]*	4.04 [22], 4.07 [3]

* в работе [22] использовалась линейная экстраполяция

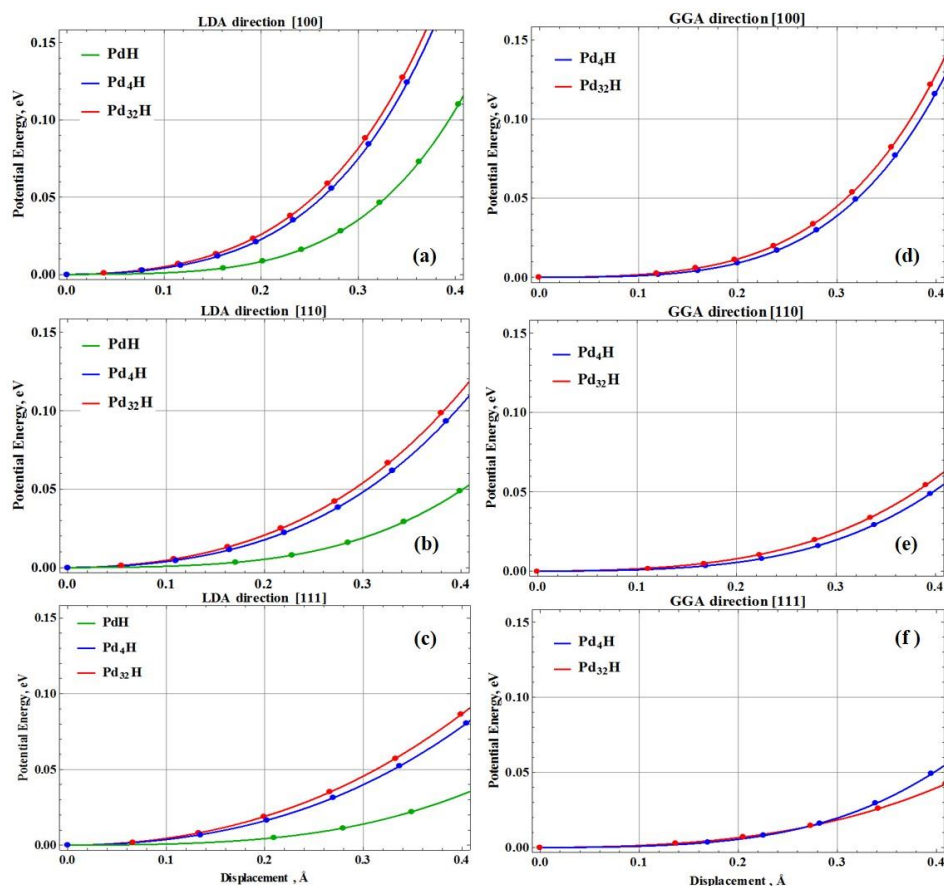


Рисунок 2 – Потенциалы колебания атома водорода в подрешетке палладия (с концентрациями $n = 1, 4, 32$) вдоль высоко-симметричных направлений $[100]$, $[110]$ и $[111]$, рассчитанных в приближениях LDA (a, b, c) и GGA (d, e, f). При нуле атом водорода находится в центре октопоры.

Потенциалы в GGA приближении значительно более мягкие по сравнению с потенциалами в LDA, так как приближение GGA дает завышенные параметры решетки и, следовательно, более низкую энергию взаимодействия. Расчеты показали, что при малых

смещениях водорода из центра октопоры, GGA приближение дает отрицательные значения потенциальной энергии, поэтому потенциалы для PdH на рисунке 2 не приводятся.

Из рисунка 2 видно, что колебательные потенциалы отличаются в зависимости от направлений сдвига водорода, что говорит об анизотропии колебательного потенциала.

В данной работе была проверена гипотеза о том, что изменение частоты колебания атома водорода с изменением его концентрации связано лишь с расширением решетки палладия при наводороживании. Дополнительно был рассчитан колебательный потенциал PdH с меньшим параметром решетки, соответствующим равновесному параметру Pd₄H (3,895 Å) (рис. 3). Если бы гипотеза была верна, то такой потенциал должен был совпасть с потенциалом равновесного Pd₄H, но он оказался лежащим выше, причем разница превышает точность вычислений уже при $\delta/a > 0,03$. Таким образом, зависимость частоты колебания водорода от концентрации нельзя объяснить лишь изменением длины связи Pd-H, потому что важную роль играет непосредственно сама концентрация, то есть взаимодействие H-H.

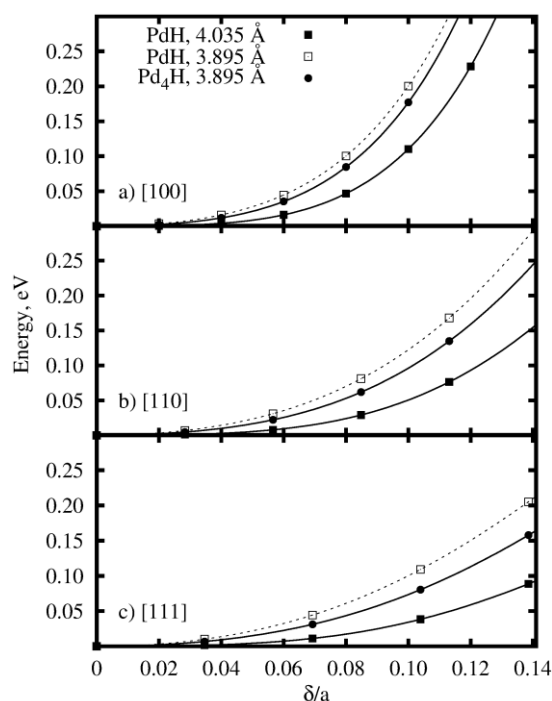


Рисунок 3 – Потенциал колебания атома водорода в области октопоры, рассчитанный вдоль трех высокосимметричных направлений [100], [110] и [111]. Смещение дано в единицах параметра решетки.

Для оценки степени ангармоничности рассчитанных потенциалов взаимодействия водорода с подрешеткой палладия, полученные данные, ввиду симметрии октопоры, были аппроксимированы четной степенной функцией вида:

$$U(x) = A_1x^2 + A_2x^4 + A_3x^6 \quad (1)$$

В таблице 2 приведены коэффициенты разложения при аппроксимации потенциалов PdH, Pd₄H и Pd₃₂H в приближениях LDA и GGA вдоль направления [100].

Таблица 2 – Коэффициенты четной степенной функции (ур. 1), аппроксимирующей колебательный потенциал водорода вдоль направления [100].

Гидрид	Коэффициенты					
	LDA			GGA		
	A ₁ (эВ/Å ²)	A ₂ (эВ/Å ⁴)	A ₃ (эВ/Å ⁶)	A ₁ (эВ/Å ²)	A ₂ (эВ/Å ⁴)	A ₃ (эВ/Å ⁶)
PdH	0,065024	3,48483	1,68193	-0,102117	2,6444	1,71728
Pd ₄ H	0,359751	5,20225	0,17834	0,0647535	4,0049	0,658047
Pd ₃₂ H	0,443382	5,07665	0,52446	0,127754	4,03871	0,782387

Из таблицы 2 видно, что при уменьшении концентрации водорода от $x = 1$ (PdH) до $x=0.25$ (Pd₄H) коэффициент при квадратичном члене потенциала, увеличивается более чем в 6 раз, в то время как коэффициенты при высших степенях изменяются значительно медленнее. Аналогичное поведение наблюдается и для других направлений. Таким образом, роль ангармонизма в системе Pd–H увеличивается с увеличением концентрации водорода. В GGA приближении получен отрицательный коэффициент при гармоническом члене (см. таб. 2), что говорит о динамической нестабильности системы, следовательно, GGA приближение плохо описывает систему стехиометрического гидрида палладия.

Интересно сравнить полученные колебательные потенциалы и потенциал в гармоническом приближении, чтобы узнать, можно ли описывать систему Pd-H в гармоническом приближении, это сравнение показано на рисунке 5. Исходя из формулы (1), гармонический потенциал будет иметь вид: $U_{harmonic} = A_1x^2$. На рисунке 5 видно, что гармонический потенциал далек от реальных потенциалов, из чего следует вывод о сильном ангармонизме колебаний атома водорода в подрешетке палладия. Но с уменьшением амплитуды колебаний атома водорода, гармоническое приближение начинает играть важную роль. Также видно, что гармоническое описание системы Pd-H улучшается при уменьшении концентрации водорода.

Зная коэффициент A_1 при гармоническом члене четной степенной функции (1), можно рассчитать частоту колебания водорода $\omega = \sqrt{2a_1/m}$ в зависимости от концентрации. На рисунке 6 представлены расчетные частоты колебаний водорода в сравнении с теоретическими расчетами в гармоническом приближении из работы [3] и экспериментальными данными по неупругому нейтронному рассеянию (НРН) [1, 4, 24-26, 27]. Видно, что с уменьшением концентрации водорода частота колебаний возрастает и расхождение с экспериментальными

данными уменьшается. При увеличении концентрации водорода разница между теоретическими и экспериментальными расчетами становится существенной. Это говорит о том, что система стехиометрического гидрида палладия очень анигармоничная система, следовательно, наибольший интерес для метода TDEP представляет гидрид эквиатомного состава, поэтому далее указанный метод применяется только для PdH.

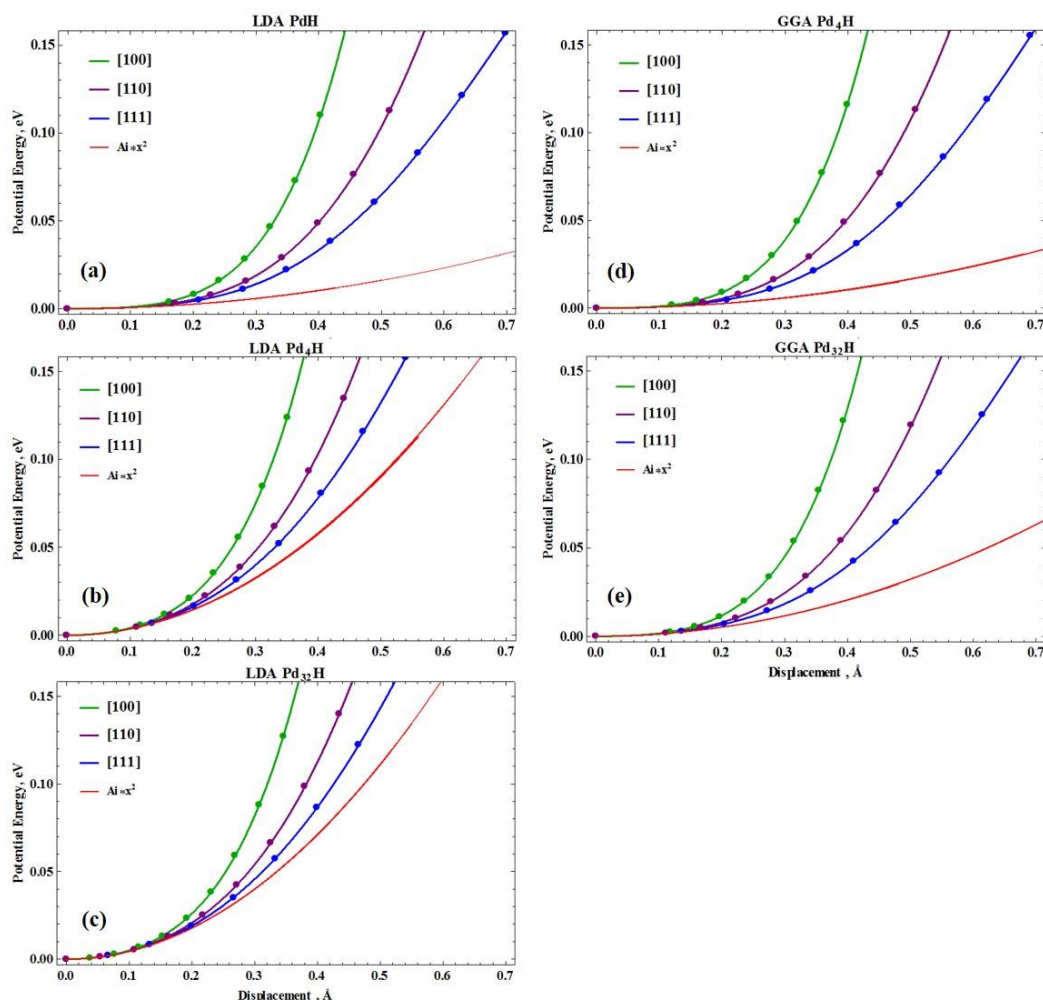


Рисунок 5 – Колебательные потенциалы атома водорода в гидридах Pd_nH ($n = 1, 4, 32$) вдоль трех высоко-симметричных направлений [100], [110] и [111], рассчитанных в приближениях LDA (a, b, c) и GGA (d, e). При нуле атом водорода находится в центре октопоры. Красная кривая – потенциал, рассчитанный в гармоническом приближении (см. ур. 1).

На рисунке 7 представлена фононная дисперсия PdH, рассчитанная методом TDEP при $T = 300$ К и методом DFPT (гармоническое приближение) при $T = 0$ К. Отметим хорошее согласие метода TDEP с экспериментальными данными (55,3 – 58,5 мэВ) [1, 24, 25], чего нельзя сказать о гармоническом приближении. При этом метод TDEP дает слегка заниженную по сравнению с экспериментом частоту колебаний водорода 422 см^{-1} (52,2 мэВ) в центре зоны. Занижение частоты в методе TDEP можно объяснить отсутствием учета нулевых колебаний

атомов, когда отсчет энергии колебаний атомов происходит не от нулевого уровня, а от дна потенциальной ямы.

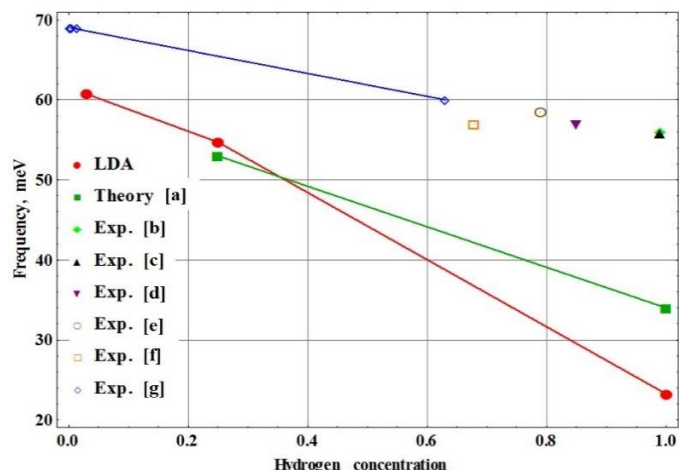


Рисунок 6 – Зависимость частоты колебания водорода от концентрации. Теоретический расчет данной работы в приближении LDA (красная кривая), теоретический расчет из работы а – [3] (зеленая кривая); экспериментальные данные по НРН: b – [24], c – [1], d – [27], e – [25], f – [26], g – [4].

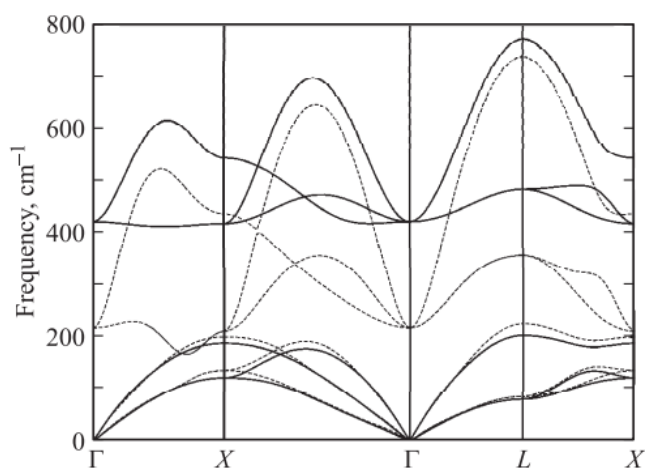


Рисунок 7 – Фононные дисперсии PdH, в гармоническом приближении при $T = 0\text{ K}$ (штриховые линии, DFPT) и рассчитанная при $T = 300\text{ K}$ (сплошные линии, TDEP метод).

Глава четыре посвящена исследованию системы FeRh, это материал, обладающий изоструктурным метамагнитным фазовым переходом первого рода. При температуре выше комнатной, около 350 K структура переходит из антиферромагнитной (АФМ) фазы в ферромагнитную (ФМ) фазу. Экспериментально установлено, что соединение FeRh имеет кубическую структуру типа CsCl (B2) [28, 29].

В данной главе представлены детали расчетов свойств АФМ и ФМ фаз кубического B2 FeRh в рамках ТФП. Ион-электронное взаимодействие было описано методом PAW, а учет обмена и корреляции в электронном газе осуществлялся в приближении GGA.

Фононные спектры в гармоническом приближении рассчитывались методом малых смещений (0,01 Å), реализованным в коде Phonopy [30] при $T = 0$ К. Фононные спектры при конечных температурах рассчитывались методом TDEP [13]. Для сравнения были выполнены дополнительные расчеты спектров методом TDEP при $T = 0$ К, где использовались те же входные данные, что и в расчетах Phonopy. При моделировании ненулевых температур методом МД было использовано до 200 наборов позиций атомов при соответствующих температурах, контролируемых термостатом Нозе [19]. Шаг молекулярной динамики по времени составил 1 фемто-секунду. Относительное изменение параметра решетки АФМ фазы из-за теплового расширения вблизи 300 К составляет $\Delta a/a \sim 3 \times 10^{-3}$ [31], поэтому в данной работе тепловое расширение не учитывалось. В таблице 3 представлены параметры основного состояния для АФМ и ФМ фаз, которые находятся в хорошем согласии с результатами экспериментов.

Таблица 3. Равновесные параметры решетки и локальные магнитные моменты атомов железа и родия в сравнении с экспериментальными данными для АФМ и ФМ фаз FeRh.

Фаза		Параметр решетки (Å)	m_{Fe} (μ_B)	m_{Rh} (μ_B)
АФМ	Наст. работа	2.990	± 3.12	0
	Эксп.	2.986 (50% атм. Rh.) [32] 3.000 [33]	± 3.3 (50% Rh) [32] ± 3.2 [34]	0 [34]
ФМ	Наст. работа	3.007	3.17	1.05
	Эксп.	2.989 [32] 2.990 (52% атм. Rh.) [28]	3.2 (48% Rh) [34]	0.9 (48% Rh) [34]

Сходимости фононных частот по размеру суперячейки при $T=0$ К в рамках обычного гармонического приближения (подобные тесты на сходимость проводились в работе [35]) для АФМ и ФМ фаз представлены на рисунке 8. Фононные частоты хорошо сходятся по всему спектру для обеих магнитных фаз на суперячейке $4 \times 4 \times 4$, за исключением узких интервалов частот вблизи точек K и U в фазе АФМ (рис.8-а). Самая сильная особенность АФМ спектра, практически независимая от размера суперячейки – это наличие мнимых частот вблизи точки X, указывающая на динамическую нестабильность АФМ фазы подразумевает, что рассматриваемая кубическая структура не должна существовать при нулевой температуре.

Было высказано предположение, что модулированная структура и соответствующие неустойчивости в АФМ спектре (рис.8-а), могут являться основным состоянием АФМ фазы, а энергия такой структуры меньше энергии кубической структуры на 0,125 мэВ [36]. Эта разность энергий очень мала, поэтому низкие температуры или даже нулевые колебания могут стабилизировать данную структуру. Поэтому следующим шагом было исследование динамики решетки кубических магнитных фаз FeRh при ненулевых температурах методом TDEP.

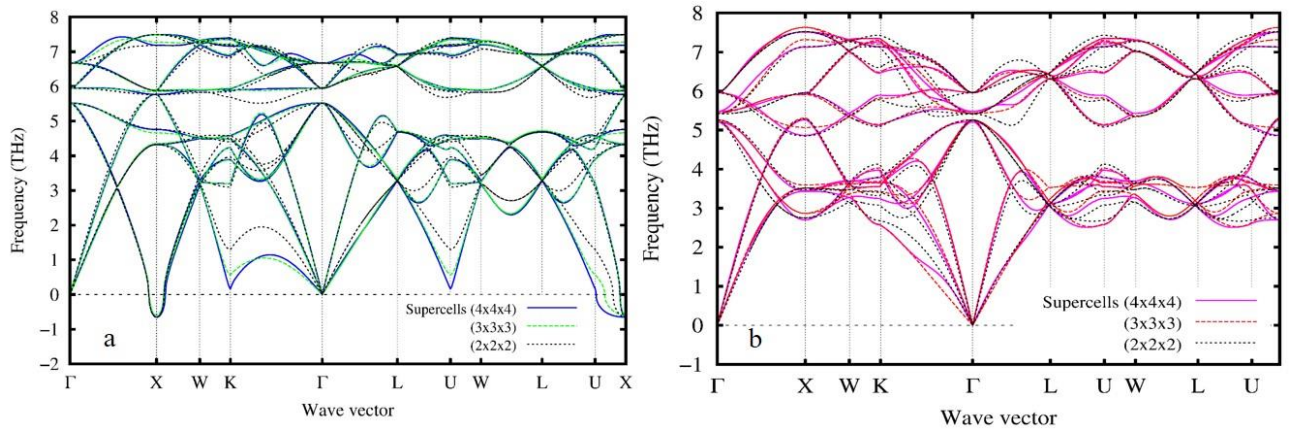


Рисунок 8 – Фононные спектры АФМ (а) и ФМ (b) фаз кубического B2 FeRh в гармоническом приближения при $T = 0\text{ K}$ в зависимости от размера суперячейки.

Фононные спектры АФМ и ФМ фаз, рассчитанные при разных температурах, представлены на рисунке 9 (а) и (b) соответственно. Стоит отметить, что мнимые частоты кубической АФМ фазы при $T = 0\text{ K}$ также воспроизводятся в методе TDEP при использовании смещений и соответствующих сил, взятых из расчетов метода малых смещений (рис. 9, красные линии). Но с ростом температуры частоты соответствующих ветвей становятся действительными, уже при $T = 100\text{ K}$, что значительно ниже температуры магнитного перехода (рис. 9-а, черные линии). Линейная интерполяция вычисленных частот в точке X между $T = 0\text{ K}$ и 100 K дает температуру динамической стабилизации кубической АФМ фазы при температуре около 50 K . Динамическая стабилизация АФМ фазы происходит за счет ангармонических эффектов колебания решетки, откуда можно сделать вывод, что температура оказывает существенное влияние на стабилизацию кубической АФМ фазы. Таким образом, противоречие между экспериментом и предыдущими теоретическими работами разрешается.

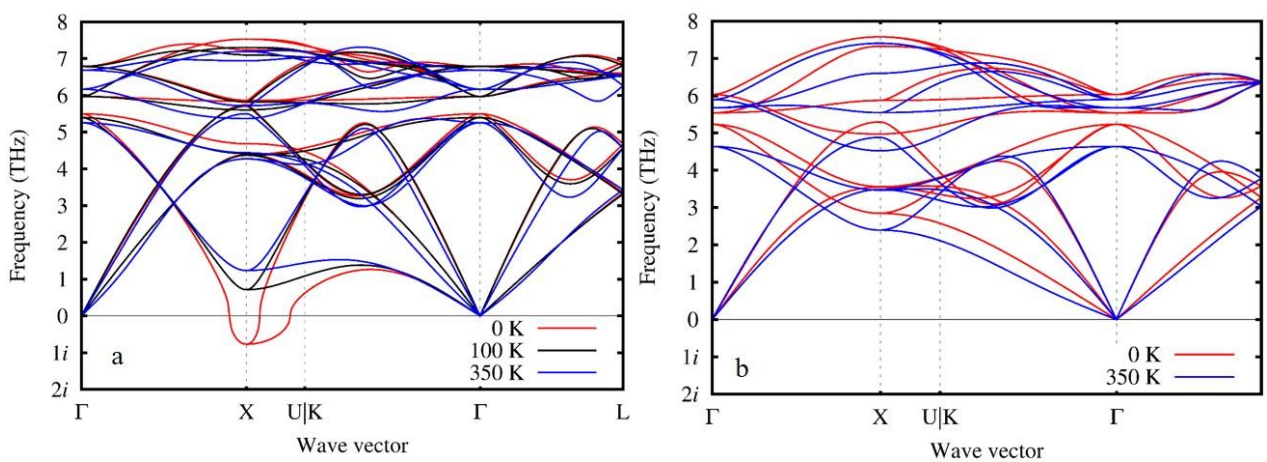


Рисунок 9 – Фононные дисперсионные спектры АФМ (а) и ФМ (b) фаз кубического (B2) FeRh с (суперячейка $4 \times 4 \times 4$). В TDEP методе при 0 K исходные данные получены методом малых смещений (красные кривые), расчетные кривые при 100 и 350 K получены только методом TDEP (черные и синие кривые соответственно).

Стоит отметить, что, хотя ангармонизм фазы АФМ сильно выражен, главным образом, для ветви TA_1 направления зоны Бриллюэна $\Gamma\text{-K|UX}$, ферромагнитная фаза (ФМ) сильно ангармонична во всей зоне Бриллюэна, что отражается в сильной температурной зависимости всего фононного спектра. Действительно, при повышении температуры происходит значительное смягчение дисперсионных кривых ФМ фазы во всей области спектра (рис.9- b).

Далее были произведены расчеты по оценке решеточной энтропии для обеих магнитных фаз FeRh. Посредством уже имеющихся силовых констант, рассчитанных при трех различных температурах: нулевой, низкой (100 K) и температуре около магнитного перехода (350 K), была посчитана зависимость от температуры разности колебательной энтропии от температуры. Результаты представлены на рисунке 10: красная кривая соответствует низкотемпературному пределу, а синяя кривая соответствует температурам, близким к метамангнитному переходу. При низких температурах (красная кривая) разница энтропии отрицательна, что согласуется с экспериментальными данными [8] и более ранними теоретическими расчетами [37]. Напротив, при температурах, близких к температуре фазового перехода (синяя кривая), разница колебательных энтропий положительна и составляет около 16 (Дж/кг/К). Это значение намного больше, чем значения, предсказанные в других теоретических работах: $\sim 3,66$ (Дж/кг/К) [37] и $\sim 5,85$ (Дж/кг/К) [35]. Интересно, что, пренебрегая температурной зависимостью силовых констант эти значения воспроизводятся (см. рис. 10 красная пунктирная линия при высоких температурах). Это подтверждает непротиворечивость полученных результатов и подчеркивает важность последовательного учета температурной зависимости динамики решетки. Сравнив результат разности энтропии в высокотемпературной области с экспериментальными данными по полному изменению энтропии при температуре перехода, которые варьируются от 12 до 19 (Дж/кг/К) [7, 8, 29], можно сделать вывод о том, что колебательная энтропия несет в себе доминирующий вклад в общий эффект. Таким образом, природа метамангнитного фазового перехода в FeRh обусловлена главным образом колебательными степенями свободы.

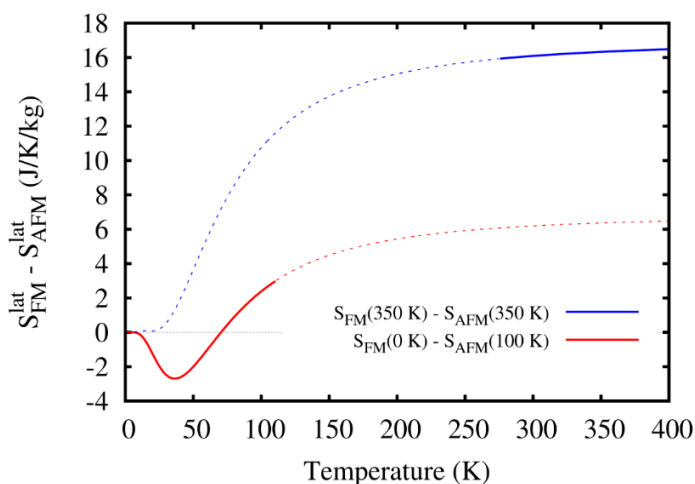


Рисунок 10 – Разность энтропий между АФМ и ФМ фазами кубического B2 FeRh.

Глава пять посвящена α - и β - фазам олова. В данном разделе приводятся результаты расчетов свойств кристаллического белого и серого олова в рамках ТФП. Взаимодействие ионов с электронным газом учитывалось методом псевдопотенциала PAW с энергией обрезания плоской волны 400 эВ для обеих фаз. Для учета обмена и корреляции использовались приближения LDA, GGA, а также новый функционал SCAN- MGGA.

Фононы в гармоническом приближении при $T=0\text{K}$ рассчитывались методом малых смещений ($0,01 \text{ \AA}$). Для фононных расчетов при $T=0\text{K}$ с учетом нулевых колебаний и при конечных температурах использовался метод TDEP в совокупности с использованием метода МД. Была рассчитана теплоемкость α - и β - фаз олова при $T=0\text{K}$, для расчета теплоемкости решетки при постоянном объеме и стандартной энтропии S_{298}^0 использовано квазигармоническое приближение, что требует расчета фононных спектров на нескольких объемах. Семь объемов были выбраны в диапазоне от -6 до $+6 \%$ от равновесного объема с шагом 2% . Расчет частот колебаний в обеих фазах для всех выбранных объемов был выполнен методом малых смещений.

Для обеих фаз олова в трех приближениях LDA, GGA и SCAN (M GGA) были рассчитаны параметры основного состояния, полученные данные аппроксимировались уравнением состояния Бирча-Мурнагана третьего порядка из чего были получены объемные модули упругости. Эти результаты приведены на рисунке 11 с указанием экспериментальных объемов, а также приведены в таблице 3 вместе с экспериментальными данными и расчетами других работ.

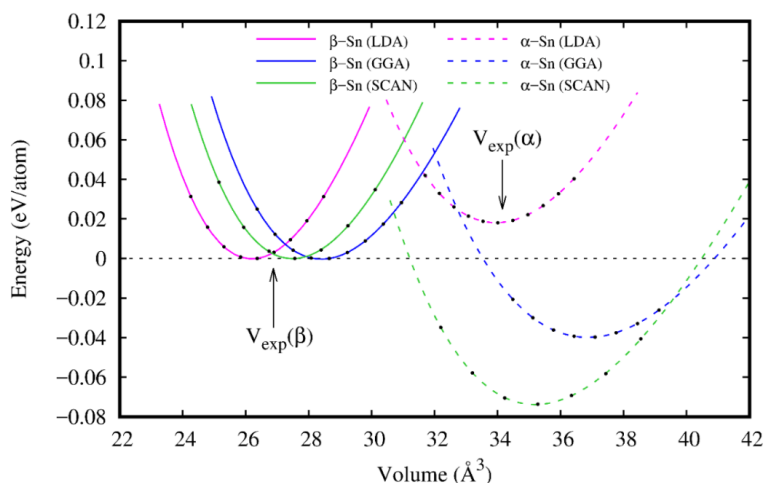


Рисунок 11 – Уравнение состояния Бирча-Мурнагана для α -фазы (пунктирные линии) и β -фазы (сплошные линии) в приближениях LDA (пурпурный цвет), GGA (синий цвет) и SCAN-потенциала (зеленый цвет). Стрелки указывают на экспериментальные объемы ячеек: $V_{\text{exp}}(\alpha\text{-Sn}) = 34,154 \text{ (\AA}^3/\text{атом})$ [5] и $V_{\text{exp}}(\beta\text{-Sn}) = 26.882 \text{ (\AA}^3/\text{атом})$ [6].

Наилучшая сходимость значений расчетных параметров решетки и объемных модулей с экспериментальными достигнута в приближении LDA, далее наиболее близкие по значениям

следуют результаты в SCAN-потенциале, тогда как GGA дает слишком завышенные значения параметров и соответственно очень низкие значения модуля упругости.

Таблица 4 – Равновесные параметры основного состояния и модуль упругости α и β -фаз олова, рассчитанные в приближениях LDA и GGA, а также в SCAN (MGGA)- потенциале, приводятся в сравнении с экспериментальными данными и результатами других теоретических расчетов.

		Параметр решетки, (Å)		Модуль упругости, (ГПа)	
Фазы		α -Sn	β -Sn (c, a)	α -Sn	β -Sn
Наст. работа	LDA	6.473	5.787, 3.127	45.2	60.1
	GGA	6.645	5.939, 3.211	35.4	47.6
	SCAN	6.554	5.896, 3.170	40.9	52.9
Эксперимент		6.489 [38]	5.819, 3.174 [39]	42.6 [40]	57.0 [40]
Теория	LDA	6.380 [41]	5.700, 3.100 [41]	47.0 [41]	61.0 [41]
		6.462 [42]	5.800, 3.137 [42]	43.2 [42]	55.3 [42]
	GGA	6.738 [42]	6.025, 3.375 [42]	30.8 [42]	41.4 [42]

Разница энергий между α - и β - фазами олова $\Delta E = E(\beta) - E(\alpha)$ в приближении LDA составляет минус 0,018 (эВ/атом), в GGA 0,039 (эВ/атом) и в SCAN-потенциале 0,074 (эВ/атом). Отрицательная разность энергий в LDA указывает на основное состояние бета-олова, что противоречит экспериментальным данным, а также предыдущим расчетам в LDA приближении, в которых разность энергий фаз основного состояния сильно варьируется и α -фаза предсказывается основным состоянием: 0,022 (эВ/атом) в LDA [41], 0.034 (эВ/атом) в LDA [43], 0.078 (эВ/атом) в GGA [44].

Если преобразовать структуру β -Sn таким образом, что $c/a = \sqrt{2}$, то эта решетка будет эквивалентна ГЦК решетке алмаза. Таким образом, задав обе фазы одинаковым количеством атомов и изменяя соотношение c/a в структуре β - олова, можно перейти по своеобразному “пути Бэйна” в α - фазу, что и было сделано в данной работе. На рисунке 12 представлено изменение энергии вдоль пути перехода между α - и β -фазами олова. Разность энергий между максимумом потенциального барьера и минимумом энергии в α -фазе равна 187.7 мэВ в LDA, 202.1 мэВ в GGA и 234.0 мэВ в SCAN-потенциале. Разность энергий между максимумом потенциального барьера и минимумом энергии в β -фазе равна 203.9 мэВ в LDA, 160.5 мэВ в GGA и 160.1 мэВ в SCAN-потенциале. Как видно, значения потенциального барьера между α - и β -фазами, рассчитанные в LDA, GGA и SCAN, различны, но во всех приближениях они оказались очень высокими. Это объясняет сложность экспериментального наблюдения данного фазового перехода.

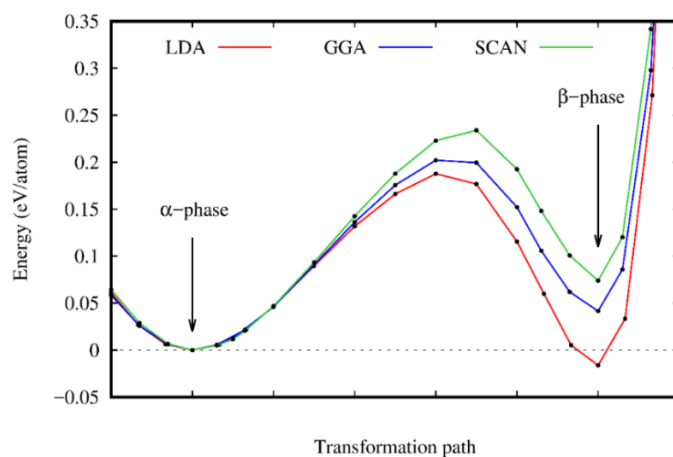


Рисунок 12 – Энергетический барьер между α - и β -фазами, рассчитанный в LDA, GGA и SCAN (MGGA)-потенциале.

Была исследована сходимость фоновых частот по размеру суперячейки при $T=0\text{K}$, в α -фазе сходимость достигается при размере суперячейки $4\times 4\times 4$ (128 атомов) (рис. 13). Фоновый спектр частот в LDA оказался более жестким и лучше описывает эксперимент, чего нельзя сказать о частотах в GGA. В β -фазе была обнаружена сильная зависимость фонового спектра от размера суперячейки и, кроме того, динамическая нестабильность для всех суперячеек, вплоть до размера $5\times 5\times 5$ в обоих приближениях (рис. 14-а). Наибольшая стабильность в β -фазе наблюдается на суперячейке $4\times 4\times 4$ (128 атомов) в приближении LDA.

Для исследования температурной зависимости фоновых спектров α - и β -фаз олова использовался метод TDEP. В альфа-олове при $T=0\text{K}$, спектры, полученные методом малых смещений в приближении LDA (рисунок 13), практически совпадают с результатами, полученными в TDEP методе на температуре 100 K, которые в свою очередь хорошо описывают экспериментальные значения на $T = 90\text{ K}$ [5] При увеличении температуры в спектре альфа-олова наблюдается только небольшое смягчение ветвей (рис.13).

В бета олове, напротив, наблюдается сильная зависимость частот колебания от температуры: фоновый спектр бета олова сильно смягчается с ростом температуры (рис. 14-b). Видно, что расчетные дисперсионные кривые, полученными при 100 K, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными при 110 K [6]. Метод малых смещений (при $T=0\text{K}$) дает слегка завышенные частоты в сравнении с экспериментом (рис. 14-а), а учет нулевых колебаний делает спектр более жестким. Кроме того, учет нулевых колебаний приводит к изменению потенциального ландшафта, что, в свою очередь, уже при $T=0\text{ K}$ приводит к исчезновению мнимых частот в спектре бета-олова (рис. 14).

Теплоемкость α - и β -фаз при постоянном объеме (C_v) были рассчитаны в приближениях LDA и GGA, теплоемкость при постоянном давлении (C_p) была рассчитана в квазигармоническом приближении только в LDA функционале, так как этот обменно-

корреляционный функционал более корректно описывает систему. Значения теплоемкости альфа-олова представлены на рисунке 15 (слева), где видно очень хорошее согласие между теорией и экспериментом, особенно в области низких температур (вставка на рисунке 15), где ангармонические эффекты малы. В области высоких температур наблюдается небольшое отклонение, которое можно объяснить увеличением вклада ангармонических эффектов.

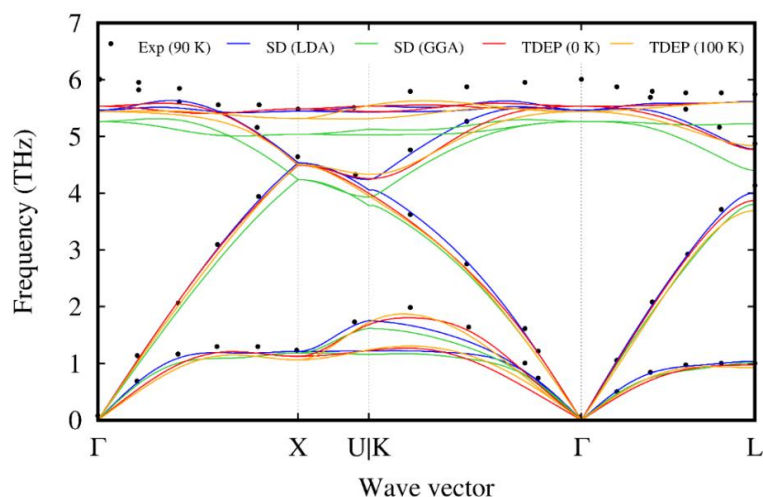


Рисунок 13 – Фононные спектры α -Sn (суперячейка $4 \times 4 \times 4$): экспериментальные данные по НРН при 90 К (черные точки) [5], метод малых смещений при 0 К в приближениях LDA (синяя линия) и GGA (зеленая линия), TDEP-метод в приближении LDA при 0 К (желтая линия) и при 100 К (красная линия).

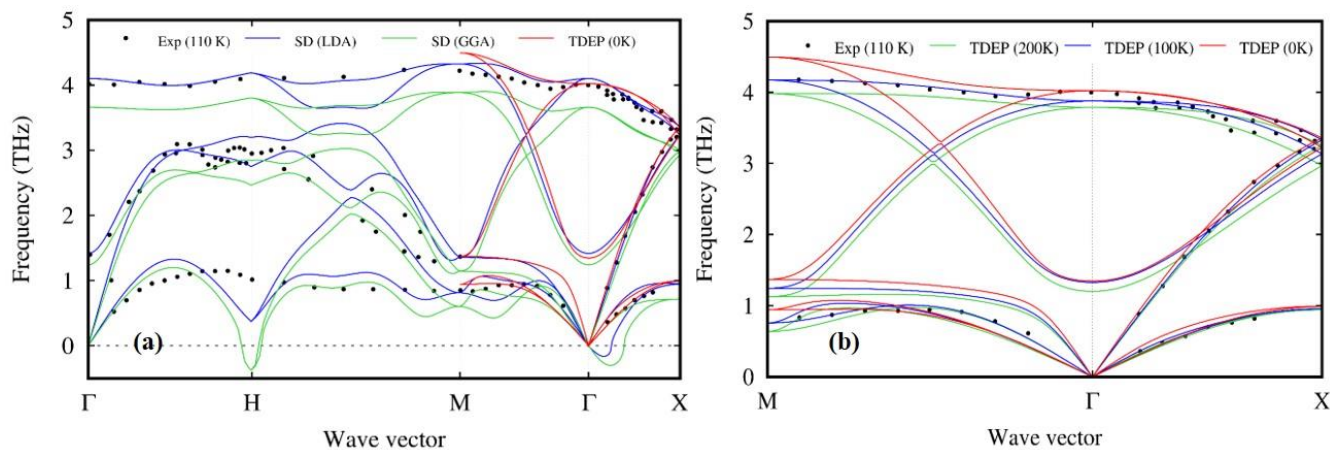


Рисунок 14 – Фононные спектры β -Sn (суперячейка $4 \times 4 \times 4$). Черные точки – экспериментальные данные по НРН при 110 К [6] (a, b); метод малых смещений при 0 К в приближениях LDA (синяя линия) и GGA (зеленая линия) (a); метод TDEP в приближении LDA (красная линия) при 0 К (a, b), при 100 К (синяя линия) (a) и 200 К (зеленая линия) (a).

Коэффициент объемного расширения при максимальной температуре составляет $\alpha_v = 8.46 \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}$. Если максимальную температуру умножить на α_v , то получится, что при увеличении температуры объем элементарной ячейки увеличивается на 0.4%, это очень

маленькое значение, которое объясняет почти абсолютную схожесть теплоемкости альфа-фазы олова при постоянном объеме (C_v) и давлении (C_p) в LDA приближении.

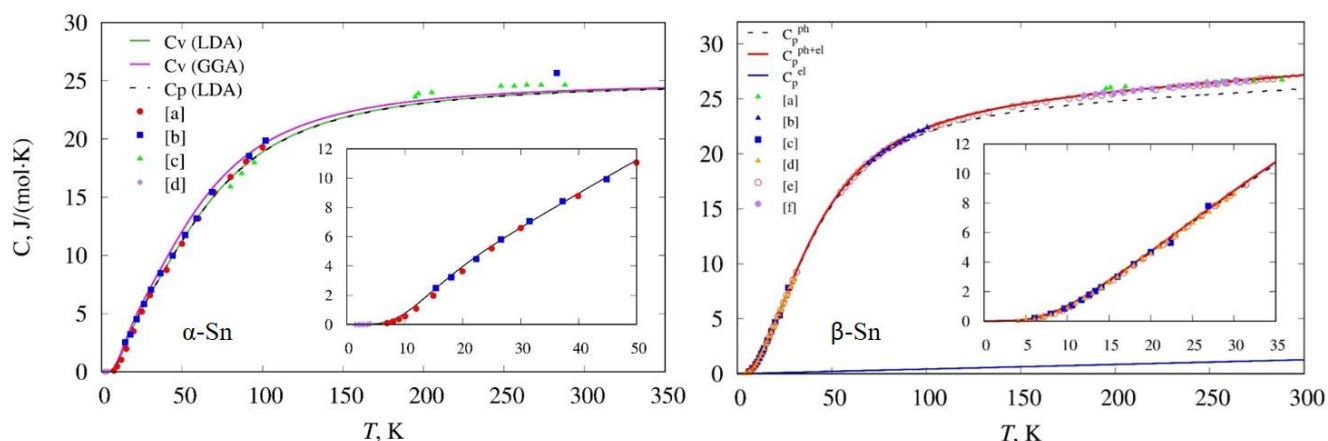


Рисунок 15 – Теоретические и экспериментальные данные по теплоемкости для α - и β - фазы олова. Работы, соответствующие экспериментальным данным для α -Sn: a – [45], b – [46], c – [47], d – [48]; для β -Sn: a – [47], b – [49], c – [46], d – [50], e – [51], f – [52].

Для β - фазы олова были проведены аналогичные расчеты зависимости теплоемкости от температуры. На рисунке 15 (справа) приводится сравнение полученной теплоемкости при постоянном давлении для различных вкладов: фононного (C_p^{ph}), электронного (C_p^{el}) и их суммы (C_p^{ph+el}) – с экспериментальными данными. Так как бета олову свойственен металлический характер, необходимо было оценить электронный вклад (C_p^{el}) в теплоемкость, эти результаты тоже присутствуют на графике (сплошная синяя кривая рисунок 15). Видно, что расчеты теплоемкости (C_p), включающие электронный и решеточный вклад (C_p^{ph+el}), очень хорошо воспроизводят экспериментальные результаты на всем диапазоне температур.

Из имеющихся источников по экспериментальным измерениям теплоемкости серого и белого олова, которые датируются преимущественно прошлым веком, наглядно видно (рис. 15), что данные частично отсутствуют на определенных интервалах температур. Первопринципные расчеты в рамках ТФП, проведенные в данной работе, дополняют недостающие данные в экспериментальных значениях теплоемкости для обеих фаз. В дополнение, для обеих фаз олова были рассчитаны значения для стандартной энтропии: для α -олова $S_{298}^0 = 43.89$ (Дж /К/моль), и для β -олова $S_{298}^0 = 51.56$ (Дж /К/моль). Эти данные в совокупности с расчетными данными о теплоемкости важны для термодинамических баз данных и моделирования фазовых диаграмм многокомпонентных систем (подход CALPHAD [11]).

Выводы по поставленным задачам:

1. Показана сильная зависимость колебательных потенциалов гидридов палладия от концентрации водорода. Показано, что изменение потенциалов колебания атомов водорода в подрешетке палладия не может быть объяснено только увеличением параметра решетки. Обнаружен сильный ангармонизм и анизотропия колебаний водорода. Показано, что при уменьшении концентрации водорода в системе Pd-H влияние ангармонизма уменьшается. Учет ангармонизма значительно улучшает описание динамики решетки.

2. Показано, что динамическая неустойчивость кубической B2 АФМ фазы FeRh исчезает при конечных температурах, тем самым данная работа устраняет противоречие между экспериментальными и известными теоретическими данными других исследований. Обнаружено, что динамика решетки обеих магнитных фаз сильно зависит от температуры, и влияние ангармонизма в фазах различно. В АФМ фазе фононный спектр немного смягчается с увеличением температуры, за исключением ветви TA1 в направлении Г-К | U-X, которая становится более жесткой. Весь спектр ФМ фазы существенно смягчается с ростом температуры, что приводит к росту колебательной энтропии ФМ фазы вблизи температуры метамагнитного перехода. Показано, что вклад колебательных степеней свободы в полное изменение энтропии при метамагнитном переходе является доминирующим, что связано с различным температурным поведением фононных спектров магнитных фаз.

3. Были исследованы α - и β -фазы олова в приближении трех функционалов (LDA, GGA и SCAN MGGA). Показано, что LDA функционал лучше описывает свойства обеих фаз олова: структурные параметры, объемный модуль упругости и фононный спектр. Низкая скорость фазового $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения объясняется очень большим энергетическим барьером между двумя фазами. Колебания атомов в α -фазе почти гармоничны, а в β -фазе наблюдается сильный ангармонизм. Ангармонизм решеточного потенциала бета фазы олова приводит к динамической нестабильности фононных спектров при расчете стандартными методами при $T=0\text{K}$. Показано, что учет нулевых колебаний за пределами стандартного гармонического приближения стабилизирует спектр бета олова на $T=0\text{K}$. Получены новые данные по теплоемкости серого и белого олова в диапазоне температур от 0 до 300K.

Список литературы:

1. Ross, D. K. Strong anisotropy in the inelastic neutron scattering from PdH at high energy transfer / D. K. Ross, V. E. Antonov, E. L. Bokhenkov, A. I. Kolesnikov, E. G. Ponyatovsky, J. Tomkinson // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58 – № 5. – P. 2591-595.
2. Kolesnikov, A.I. Lattice dynamics of high-pressure hydrides of the group VI-VIII transition metals / A.I. Kolesnikov, V.E. Antonov, V.K. Fedotova, G. Grossec, A.S. Ivanov, F.E. Wagner. //

- PhysicaB: Condensed Matter. – 2002. – V. 158. – P. 316-317.
3. Elsässer, C. Vibrational states for hydrogen in palladium / C. Elsässer, K. M. Ho, C. T. Chan, M.Fähnle // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 44. – № 18 – P. 10 377.
 4. Rush, J.J. Direct determination of the anharmonic vibrational potential for H in Pd / J.J. Rush, J.M. Rowe, D. Richter // Z. Physik B – Condensed Matter. – 1984. – V. 55. – P. 283.
 5. Price, D.L. Lattice Dynamics of Grey Tin and Indium Antimonide / D. L. Price, J. M. Rowe, R.M.Nicklow // Phys. Rev. B. – 1971. – V. 3. – P. 1268-1279.
 6. Rowe, J. M. Crystal Dynamics of Metallic β -Sn at 110 K / Rowe, J. M. // Phys. Rev. – 1967. – V.163. – P. 547.
 7. Kouvel, J. S. Unusual Nature of the Abrupt Magnetic Transition in FeRh and Its Pseudobinary Variants / J. S. Kouvel // J. Appl. Phys. – 1966. – V. 37. – P. 1257.
 8. Cooke, D. W. Thermodynamic Measurements of Fe-Rh Alloys / D. W. Cooke, F. Hellman, C.Baldasseroni, C. Bordel, S. Moyerman, E. E. Fullerton. Alloys // Phys. Rev. Lett. – 2012. – V.109. – P. 255901.
 9. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmuller // Phys. Rev. B. — 1996. — V.54. – № 16. — P.11169–11186.
 10. P.E., Blöchl Projector augmented-wave method / Blöchl, P.E. // Phys. Rev. B. – 1994. – P.17953.
 11. Giannozzi, P. QUANTUM ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials / Giannozzi P. et. al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V. 21. – P.395502.
 12. Baroni, S. Green's-function approach to linear response in solids / S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa // Physical review letters. – 1987. – V. 58. – № 18. – P. 1861.
 13. Hellman, O. Temperature dependent effective potential method for accurate free energy calculations of solids / O. Hellman, P. Steneteg, I.A. Abrikosov, S.I. Simak // Phys. Rev.B. – 2013.–V.87. – № 10. P.1041.11.
 14. Belov, M.P. Hydrogen in palladium: Anharmonicity of Lattice Dynamics from First Principles / M. P. Belov, A. B. Syzdykova, Yu. Kh. Vekilov, and I. A. Abrikosov. // Physics of the Solid State. – 2015. –V. 57. – № 2. –P. 260–265.
 15. Khvan, A.V. Thermodynamic properties of tin: Part I Experimental investigation, ab-initio modelling of α -, β -phase and a thermodynamic description for pure metal in solid and liquid state from 0 K / Khvan A.V., Babkina T., Dinsdale A.T., Uspenskaya I.A., Fartushna I.V., Druzhinina A.I., Syzdykova A.B., Belov M.P., Abrikosov I.A., // Calphad. – 2019. – V. 65. – P. 50–72.
 16. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W.Kohn, L.J.Sham // Phys. Rev. – 1965. – V. 140. – P. A1133-A1138.
 17. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke and M.Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77 – P. 3865.
 18. Sun, J. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional / J.Sun, A.Ruzsinszky & J. P. Perdew // Phys. Rev. Lett. – 2015. – V. 115. – P. 036402.
 19. Nose, S. Constant Temperature Molecular Dynamics Methods / S. Nose // Prog.Theor.Phys.Suppl.

- 1991.–V.103. – P. 1-46.
20. Cupp, C. R. Gases in metals / C.R. Cupp // Progress in Metal Physics. – 1953. – V. 4. – P.105-173.
 21. Schirber, J. E. Lattice constants of β -PdH_x and β -PdD_x with x near 1.0 / J. E.Schirber, Morosin B. // Physical Review B. – 1975. – V. 12. – № 1. – P. 117.
 22. Shabaev, A. First-principles calculations and tight-binding molecular dynamics simulations of the palladium-hydrogen system / A. Shabaev, D.A. Papaconstantopoulos, M.J. Mehl, N.Bernstein // Phys. Rev. B. – 2010. V.81. – P. 1841.03.
 23. Elsässer, C. First-principles pseudopotential calculations for hydrogen in 4d transition metals: II. Vibrational states for interstitial hydrogen isotopes / Elsasser C., Ho K.M., Chan C.T. and Fahnle M. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1992. – V. 4. – P. 5207.
 24. Kolesnikov, A. Neutron spectroscopy of MnH_{0.86}, NiH_{1.05}, PdH_{0.99} and harmonic behaviour of their optical phonons / A. Kolesnikov, Natkaniec I., Antonov V., et.al. // Physica B. – 1991. – V.174. – P. 257-261.
 25. Sherman, R. Raman studies of hydrogen vibrational modes in palladium / R. Sherman, Birnbaum H.K., Holy J.A., and Klein M.V. // Phys. Lett. A. – 1977. – V. 64. – P. 353.
 26. Chowdhury, M. A Neutron scattering study of the vibrational modes of hydrogen in the β -phases of Pd-H, Pd-10Ag-H and Pd-20Ag-H / M. Chowdhury and Ross D. // Solid State Commun. – 1973. – V. 13. – P. 229.
 27. Fallot, M. Les alliages du fer avec les métaux de la famille du platine / M. Fallot // Ann. Phys. – 1938. – V. 10. – № 10. – P. 291.
 28. Kouvel, J. S. Anomalous Magnetic Moments and Transformations in the Ordered Alloy FeRh / J.S. Kouvel and C. C. Hartelius // J. Appl. Phys. – 1962. – V. 33. – P. 1343.
 29. Chirkova, A. Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions / A. Chirkova, K. Skokov, L. Schultz, N. Baranov, O.Gutfleisch, and T. Woodcock // Acta Mater. – 2016. – V. 106 – P. 15.
 30. Togo, A. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures / A. Togo, F. Oba and I. Tanaka // Physical Review B. – 2008. – V. 78. – № 13. – P. 134106.
 31. McKinnon, J. B. The antiferromagnetic-ferromagnetic transition in iron-rhodium alloys / J.B.McKinnon, D. Melville and E. W. Lee // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1970. – V.3. – № 1S. – P. S46.
 32. Shirane, G. Magnetic Moments and Unpaired Spin Densities in the Fe-Rh Alloys / G.Shirane, R.Nathans, and C. W. Chen // Phys. Rev. – 1964. – V. 134 – P. A1547.
 33. Kolesnikov, A.I. Lattice dynamics of high-pressure hydrides of the group VI–VIII transition metals / A. I. Kolesnikov, V. E. Antonov, V. K. Fedotov // Physica B. – 2000. – V. 316–317. N.5 – P. 158–161.
 34. Shirane, G. Mössbauer Study of Hyperfine Fields and Isomer Shifts in the Fe-Rh Alloys / G.Shirane, C. W. Chen, P. A. Flinn, and R. Nathans // Phys. Rev. – 1963. – V. 131 – P.183.
 35. Wolloch, M. Impact of lattice dynamics on the phase stability of metamagnetic FeRh: Bulk and

- thin films / M. Wolloch, M. E. Gruner, W. Keune, P. Mohn, J. Redinger, F. Hofer, D.Suess, R.Podloucky, J. Landers, et al. // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 94. – P. 174435.
36. Kim, J. Revealing the hidden structural phases of FeRh / J. Kim, R. Ramesh and N.Kioussis // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 94. – P. 1804.07(R).
 37. Zarkevich, N. A. Reliable thermodynamic estimators for screening multicaloric materials / N.A.Zarkevich, D. D. Johnson. – arXiv:1702.03042v3 [cond-mat.mtrl-sci]
 38. Price, D. L. THE CRYSTAL DYNAMICS OF GREY (a) TIN AT 900K / D.L. Price, J.M.Rowe // Solid State Commun. – 1969. – V. 7. – P. 1433-1438.
 39. Rayne, J. A. Elastic Constants of β tin from 4.2 K to 300 K / J.A. Rayne and B.S.Chandrasekhar // Phys. Rev. – 1960.–V.120. – P. 1658-1663.
 40. Brandes, E. A. Smithells Metals Reference Book / E. A. Brandes. – London: Butterworths, 1983.
 41. Pavone, P. $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transition in tin: A theoretical study based on density-functional perturbation theory / P. Pavone, S. Baroni and S. Gironcoli // Physical Review B. – 1998. – V.57. – № 17. – P. 1042.1.
 42. Aguado, A. First-principles study of elastic properties and pressure-induced phase transitions of Sn: LDA versus GGA results / A. Aguado // Physical Review B. – 2003. – V.67. – № 21. – P.212104.
 43. Cheong, B. H. First-principles study of the structural properties of Sn under pressure / B.H.Cheong, K.J. Chang // Physical Review B. – 1991. – V. 44. – № 9. – P. 4103.
 44. Yu, C. Ab initio calculation of the properties and pressure induced transition of Sn / Chun Yu, J.Liu, H. Lu, J. Chen // Solid state communications. – 2006. – V. 140. – № 11-12. – P. 538-543.
 45. Hill, R. W. The specific heats of germanium and grey tin at low temperatures / R.W. Hill, D.H.Parkinson // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1952. – V. 43. – № 338. – P. 309-316.
 46. Lange, F. Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen / F. Lange // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1924. – V. 110. – № 1. – P. 343-362.
 47. Brönsted, J. N. Stadien zur chemischen Affinität. IX / J.N. Brönsted // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1914. – U.88. – № 1. – P. 479-489.
 48. Webb, F.G. The Measurement of Lattice Specific Heats at Low Temperatures Using a Heat Switch Proc / F.G. Webb, J. Wilks // Roy. Soc. Chem. A. – 1955.–V.230. P.549–559.
 49. Rodebush, W. H. The atomic heats of cadmium and tin at low temperatures / W.H. Rodebush // Journal of the American Chemical Society. – 1923. – V. 45. – № 6. – P.1413-1416.
 50. Cetas, T.C. Heat capacities from 1 to 30 K of Zn, Cd, Sn, Bi and Y / T.C. Cetas // Phys.Rev. – 1969.–V.182. – № 3. – P. 679–685.
 51. Naumov, V. N. Entropiya Belogo Olova (β - Sn) s interval 1.8–311 K / V.N. Naumov, V.V.Nogteva, I.E. Paukov, Teploemkost // J. Phys. Chem. – 1978.–V.2. – P. 497–498.
 52. Kramer, W. Anomale spezifische wärmen und fehlordnung der metalle indium, zinn, blei, zink, antimony und aluminium / W. Kramer, J. Nölting // Acta Metall. – 1972.–V.20. – P.1353–1359.