

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

На правах рукописи

Белов Максим Павлович

**Структурная устойчивость гидридов переходных металлов и
квазикристаллов**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в *ФГОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».*

Научный руководитель: *доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
Исаев Эйваз Исаевич*

Научный консультант: *доктор физико-математических наук,
профессор
Векилов Юрий Хоренович*

Официальные оппоненты: *доктор физико-математических наук,
профессор,
Блантер Михаил Соломонович (МГУИП);
кандидат физико-математических наук,
доцент
Авдюхина Валентина Михайловна (Физфак МГУ)*

Ведущая организация: *Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН*

Защита состоится 20 октября 2011 года в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 при НИТУ «МИСиС», расположенном по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 4, ауд. Б-2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС».

Автореферат разослан « ____ » _____ 2011 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь диссертационного совета, <i>д.ф.-м.н., профессор</i>		С.И. Мухин
---	--	------------

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

Интерес к системам металл – водород имеет весьма многоплановый характер, охватывающий широкий диапазон от чисто научных до сугубо прикладных проблем. Водород, введенный в металл, может радикально изменить свойства последнего. Наиболее ярко это проявляется в появлении сверхпроводимости в металлах и сплавах, где без водорода она отсутствует или же введение водорода существенно меняет сверхпроводящие параметры. Другим важным примером является изменение магнитных свойств, в том числе магнитное упорядочение. Мы сталкиваемся с проблемой перестройки электронного спектра, изменением электрон – ионного взаимодействия и фононного спектра. В металловедении большое внимание уделяется водородному охрупчиванию металлов.

Большая подвижность водорода в металле делает эти системы уникальными для изучения диффузии атомов в твердых телах. Здесь прежде всего интересна классическая надбарьерная диффузия. Последовательное изучение ее позволяет исследовать особенности потенциального рельефа, который создают атомы металла в элементарной ячейке.

Системы водород – металл имеют огромное прикладное значение. Фактически все основные современные направления развития энергетики предполагают использование этих систем. В атомной энергетике это связано с созданием термостабильных замедлителей и специального класса конструкционных материалов, в термоядерной энергетике – с поведением так называемой первой стенки термоядерных реакторов, в водородной энергетике – с хранением, транспортировкой и извлечением водорода.

Основные экспериментальные результаты для растворов с относительно высоким содержанием водорода были получены для Pd и металлов IV и V групп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta). Как известно, 14 из 15 переходных металлов VI – VIII групп, а среди них такие важнейшие и интересные металлы, как Co, Ni, Cr не образуют гидридов в равновесных условиях при давлении водорода порядка атмосферного. Поэтому интересно поведение гидридов этих металлов при повышенных давлениях и, в первую очередь, следует обратить внимание на их структурную стабильность, т.к.

повышение гидростатического давления при постоянной концентрации водорода может привести в твердых гидридах к появлению новых кристаллических структур, подобно тому, как это было обнаружено в гидриде железа [1].

Помимо простых гидридов, водородными накопителями могут служить и такие интересные объекты как квазикристаллы. Так в середине 90-х годов было обнаружено, что квазикристалл системы Ti-Zr-Ni способен поглотить водород до 2.5 % массы. Однако, после нескольких циклов загрузки/выгрузки водородом он разрушался. Поэтому вопрос стабилизации структуры квазикристаллической фазы также представляет огромный интерес.

Цели диссертационной работы.

1. Исследовать фоновые дисперсионные соотношения и плотность фоновых состояний для моногидридов Co, Ni и Cr при высоких давлениях.
2. Выявить динамическую и термодинамическую стабильность некоторых структур моногидридов и фазовые переходы в диапазоне давлений и температур 0-200 GPa и 0-500 K, соответственно. Проанализировать влияние водорода на термодинамические свойства этих гидридов.
3. Исследовать возможность многократной загрузки/выгрузки водородом икосаэдрического квазикристалла системы Ti-Zr-Hf, связанную с энергетикой растворения водорода в различных типах тетрапор и особенностями в химической связи всевозможных пар атомов.
4. Оценить кинетические характеристики атомов водорода внутри квазикристалла.

Научная новизна.

В рамках функционала электронной плотности и теории возмущений впервые проведены расчеты фоновых спектров и плотности фоновых состояний для различных структур моногидридов Co, Ni и Cr в широком интервале давлений. В работе получен ряд новых результатов, касающихся термодинамических свойств моногидридов и свойств основного состояния.

Впервые показано, что роль водородной подрешетки в формировании этих свойств существенно возрастает с увеличением давления. Впервые исследована структурная стабильность этих моногидридов при высоких давлениях и температурах, выходящих за рамки проведенных на сегодняшний день экспериментов.

Впервые выполнен расчет энергии растворения водорода в различных типах тетрапор, а также степени связи различных пар атомов в икосаэдрическом квазикристалле системы Ti-Zr-Nf при разной степени загрузки водородом (H/M). Обнаружено, что в квазикристалле системы Ti-Zr-Nf водород заполняет те тетрапоры, которые остаются незаполненными или заполняются в последнюю очередь в квазикристалле системы Ti-Zr-Ni. Впервые получена информация о потенциальном рельефе, который создают атомы металла в квазикристалле при движении атома водорода из одной тетрапоры в соседнюю. Оценен коэффициент диффузии одиночного атома водорода в квазикристалле при комнатной температуре.

Практическая значимость.

В работе методами современной физики твердого тела исследована динамическая стабильность структур моногидридов переходных металлов высокого давления. Выявлены термодинамически стабильные моногидриды и отсутствие в них фазовых переходов в широком интервале давлений и температур, рассчитаны их термодинамические свойства.

Предсказана структурная устойчивость квазикристалла системы Ti-Zr-Nf по отношению к циклам водородной абсорбции/десорбции. Полученные результаты можно использовать для прогнозирования характера поведения водорода внутри квазикристаллов при разной степени их загрузки водородом.

Основные научные положения, выносимые на защиту.

1. Особенности колебательных спектров моногидридов кобальта, никеля и хрома и плотностей фононных состояний в широком диапазоне давлений, определенные на основе теории функционала электронной плотности с использованием первопринципных псевдопотенциалов с нелинейной корректировкой в области кора.

2. Динамическая стабильность рассмотренных структур моногидридов и отсутствие фазовых переходов между ними в диапазоне давлений и температур 0-200 GPa и 0-500 K, соответственно. Теоретически выявленные термодинамически стабильные моногидриды.
3. Увеличивающийся с ростом давления вклад водородной подрешётки в термодинамические свойства гидридов.
4. Энергии растворения водорода в различных типах тетрапор и порядок связи различных пар атомов в квазикристалле системы Ti-Zr-Hf при различных степенях его загрузки водородом позволяют сделать вывод о структурной устойчивости квазикристалла по отношению к циклам загрузки/выгрузки водородом.

Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, November 23 to December 3, 2010, Boston, USA.
2. Psi-k conference, September 12-16, 2010, Berlin, Germany.
3. International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH-2010), July 19-23, 2010, Moscow, Russia.
4. 11th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT10), June 27 to July 2, 2010, Montreal, Canada.
5. 11th International Conference on Quasicrystals (ICQ11), 13-18 June 2010, Sapporo, Japan.
6. European MRS Spring Meeting, 2010, Strasbourg, France.
7. 62nd Annual Gaseous Electronics Conference (GEC09), October 20–23, 2009, Saratoga Springs, USA.
8. 2-й Международный форум по нанотехнологиям (Rusnanotech'09), 6–8 октября, 2009, Москва, Россия.

9. Fifth International Symposium on Computational Challenges and Tools for Nanotubes (CCTN09), June 20, 2009, Beijing, China.
10. 51-я научная конференция МФТИ, 28 ноября, 2008, РИЦ «Курчатовский Институт», Москва, Россия.
11. 10th International Conference on Quasicrystals (ICQ10), July 6-11, 2008. ETH Zurich, Switzerland.
12. Quasicrystals - The Silver Jubilee, 14-19 October 2007, Tel Aviv, Israel.

А также на научных и студенческих конференциях НИТУ «МИСиС» и научных семинарах кафедры Теоретической физики и квантовых технологий НИТУ «МИСиС».

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. **М.Р. Белов**, E.I. Isaev, Yu.Kh. Vekilov, “Ab initio lattice dynamics of CoH and NiH”. Journal of Alloys and Compounds, [doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.164](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.164) (2010).
2. **М.П. Белов**, Э.И. Исаев, Ю.Х. Векилов, «Водород в аппроксиманте i-TiZrHf: энергетическое состояние, заряд и диффузия». Физика Твёрдого Тела, т. 52, вып. 6, стр. 1041-1044 (2010).
3. A. A. Knizhnik, I. V. Lebedeva, A. V. Gavrikov, **М. Р. Белов**, B. V. Potapkin, T. J. Sommerer, C. M. Eastman, “Influence of hydrogen on growth of carbon nanotubes”, in “Nanotubes and related nanostructures - 2009”, edited by Y. K. Yap (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Volume 1204, Warrendale, PA, 2010), K05-16.
4. A.Y Morozov, **М.Р. Белов**, N.A. Barbin, E.I. Isaev, Yu.Kh. Vekilov, “Correlation between charge state and diffusion of hydrogen in Ti-based quasicrystals”. Philosophical Magazine. Vol. 88, Numbers 13-15, pp. 2237-2243 (2008).

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из Введения, трех глав, Заключения и списка цитированной литературы. Работа изложена на 106 страницах машинописного текста, содержит 57 рисунков и 8 таблиц, библиография включает 160 наименований.

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

Глава 1. Водород в переходных металлах и квазикристаллах

В первой главе представлен подробный обзор имеющихся в литературе экспериментальных и теоретических исследований различных свойств гидридов переходных металлов и квазикристаллов. Основное внимание уделено гидридам хрома, кобальта и никеля, а также квазикристаллам на основе титана.

Т.к. для образования большинства гидридов переходных металлов необходимо высокое давление газообразного водорода, описаны методы сжатия водорода до высоких давлений. Указано, что квазикристаллы как и некоторые переходные металлы могут быть насыщены водородом до высоких концентраций электролитическим методом. Приведены систематизированные структурные данные гидридов высокого давления, полученные в исследованиях по дифракции нейтронов и рентгеновских лучей, включающие симметрию и параметры решетки, числа заполнения. Гидриды являются металлами в широком концентрационном диапазоне и могут рассматриваться в качестве твердых растворов водорода, атомы которого либо случайно распределены по позициям внедрения, либо образуют суперструктуры. Представлены экспериментальные фазовые Т-Р диаграммы, отмечено что, все гидриды высокого давления образуются на базе одной из трех плотноупакованных подрешеток металла: ГЦК, ГПУ и двойной ГПУ (ДГПУ) в которых атомы водорода занимают октаэдрические позиции внедрения [2]. Кроме того, как показано в теоретической работе на примере FeH [1], с увеличением давления могут происходить фазовые переходы между этими структурами, даже при постоянной концентрации водорода. Приведены экспериментальные данные по ЯМР и магнитной восприимчивости, и для NiH сопоставлены с теоретическими данными, полученными методами ЛМТО и плоских волн.

Проанализированы экспериментальные данные по неупругому рассеянию нейтронов для околостехиометрических составов CrH [3], CoH [4] и NiH [5]. Отмечено, что динамические структурные факторы высокоэнергетичных частей колебательного спектра (оптические водородные колебания) имеют ярко выраженные пики с плечами, направленными в сторону больших энергий. Данные по плотности фононных состояний скудны и имеются лишь для низкоэнергетической части колебательного спектра моногидрида никеля [6].

При рассмотрении квазикристаллов как накопителей водорода важной особенностью является их структура, т.к. в ней присутствует большое количество тетрапор, которые могут быть заполнены атомами внедрения. Далее детально описаны структуры квазикристаллов и их рациональных аппроксимант с фундаментальными кластерами Бергмановского и Маккеевского типа, при этом подсчитано теоретическое соотношение между атомами загруженного водорода и металла H/M .

Основываясь на теоретической [7] и экспериментальных работах [8, 9, 10] приведен подробный анализ распределения атомарного водорода внутри квазикристалла и вызванных этим распределением локальных искажений решетки, приводящих к необратимому образованию новых гидридных фаз и ограничению количества загрузки/выгрузки квазикристалла водородом.

Глава 2. Методы расчетов

Вторая глава посвящена методике проведения численных расчетов электронной структуры, параметров основного состояния, динамики решетки кристаллов и их термодинамических свойств. Рассмотрена теория функционала электронной плотности как мощный и универсальный метод расчета электронной структуры систем многих частиц. Обсуждаются различные приближения для учета вклада обмена и корреляции электронного газа в функционал электронной плотности. Обоснован выбор так называемого обобщенного градиентного приближения, в рамках которого обменно-корреляционная энергия является не только функцией самой локальной электронной плотности, но и ее градиента. Дан обзор современных псевдопотенциалов, которые позволяют решать задачи физики твердого тела с достаточной точностью.

Далее кратко рассматривается общая процедура нахождения спектра частот кристалла в адиабатическом приближении Борна-Оппенгеймера. Для практического решения задачи о колебательном спектре используется метод линейного отклика электронной плотности, который вычисляется в рамках функционала электронной плотности при помощи теории возмущений.

Приводится выражение для свободной энергии кристалла, полученное в квазигармоническом приближении и определяемое колебательным спектром кристалла. Далее выводятся уравнение состояния, выражения для объемного модуля упругости, решеточной теплоемкости и коэффициента теплового расширения кристаллов.

Далее описываются методы, позволяющие получить кинетические характеристики атомов водорода в твердом теле. Метод молекулярной динамики Кара-Парринелло кратко описан и сравнен с методом молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера. Также описан метод «упругой ленты» (NEB), позволяющий находить активационные барьеры прыжковой диффузии.

Глава 3. Результаты и детали расчетов

Глава посвящена обсуждению полученных результатов диссертационной работы. В **первой части** главы рассматриваются гидриды переходных металлов Cr, Co и Ni. Т.к. исследовались фазы высокого давления, то псевдопотенциалы имели соответствующую корректировку в области кора. Для учета обменно-корреляционного вклада в энергию электронной подсистемы было выбрано приближение обобщенного градиента в параметризации Perdew–Burke–Ernzerhof, т.к. известно, что его использование приводит к корректным параметрам основного состояния для широкого класса веществ. Решение ФЭП уравнений Кона-Шема искалось в виде суммы плоских волн с энергией обрезания 50 Ry, а интегрирование по зоне Бриллюэна было проведено в специальных k-точках с уширением 0.025 Ry в соответствии со схемой холодного размытия Марзари-Вандербилта. Для ГЦК, ГПУ и ДГПУ структур использованы k-сетки размером 14x14x14, 14x14x8 и 14x14x6 соответственно, что позволило добиться сходимости по энергии не хуже 0.1 meV. Чтобы иметь возможность исследования магнитных свойств гидридов, все расчеты были проведены с учетом спиновой поляризации электронов. Соотношения

геометрических параметров гексагональных структур были оптимизированы для каждого объема ячейки и позиции атомов всех структур были срелаксированы. Параметры основного состояния гидридов, образованных на базе различных кристаллических решеток металла, такие как параметр решетки, модуль всестороннего сжатия и магнитный момент ячейки, представлены в таблицах 1, 2 и 3. Также в таблицах приведены доступные экспериментальные (exp.) и теоретические (calc.) значения других авторов.

Таблица 1. Расчетные параметры основного состояния гидридов в структуре NaCl

Параметр	CrH	CoH	NiH
Параметр решетки, Å	3.800 3.854(exp.)	3.735 3.7124 (exp.)	3.717 3.72 (exp.) 3.65 (calc.)
Модуль упругости, GPa	-	200 -	196 198 (calc.)
Магнитный момент, μ_B /cell	0 0 (exp.)	1.29 1.3 (exp.)	0 0 (exp)

Таблица 2. Расчетные параметры основного состояния гидридов в структуре NiAs

Параметр	CrH	CoH	NiH
Параметр решетки a , Å	2.684 2.719 (exp.)	2.649 -	2.608 -
Параметр решетки c , Å	4.373 4.433 (exp.)	4.309 -	4.355 -
Магнитный момент, μ_B /cell	0 0 (exp.)	2.76 -	0 -

Таблица 3. Расчетные параметры основного состояния гидридов в структуре AsTi

Параметр	CrH	CoH	NiH
Параметр решетки a , Å	2.685 -	2.642 -	2.618 -
Параметр решетки c , Å	8.762 -	8.632 -	8.639 -
Магнитный момент, μ_B /cell	0 -	5.25 -	0 -

Разница между рассчитанным равновесным и экспериментальным объемами для B1 NiH составляет всего 0.24 %, в то время как для B1 CoH эта разница составляет 1.84%, а для B1 CrH – 4.1% (Таблица 1). Расчетный и экспериментальный равновесные объемы CrH в структуре NiAs отличаются на 3.9% (Таблица 2). Экспериментальные данные о параметрах основного состояния гидридов,

синтезированных при высоких давлениях очень немногочисленны. Так, например, данные по упругим свойствам отсутствуют вовсе, и мы имеем лишь возможность сравнить рассчитанный в представленной работе объемный модуль упругости $B1$ NiH с расчетным значением из теоретической работы других авторов; видно хорошее согласие. В соответствии с экспериментальными результатами показано, что гидриды NiH и CrH являются немагнитными во всех структурах, а $B1$ CoH имеет магнитный момент близкий измеренному.

Хорошо известно, что гидриды переходных металлов являются проводниками, поэтому не будет лишним показать на примере NiH и CoH , что проделанные расчеты подтверждают этот факт, и тем самым проходят дополнительную верификацию. На рисунках 1 и 2 представлены полные плотности электронных состояний (DOS), разложенные по s - и d -состояниям атомов для различных структур CoH и NiH соответственно. Вертикальная пунктирная линия соответствует энергии Ферми, условно принятой за ноль. Видно, что уровень Ферми везде лежит в зоне проводимости.

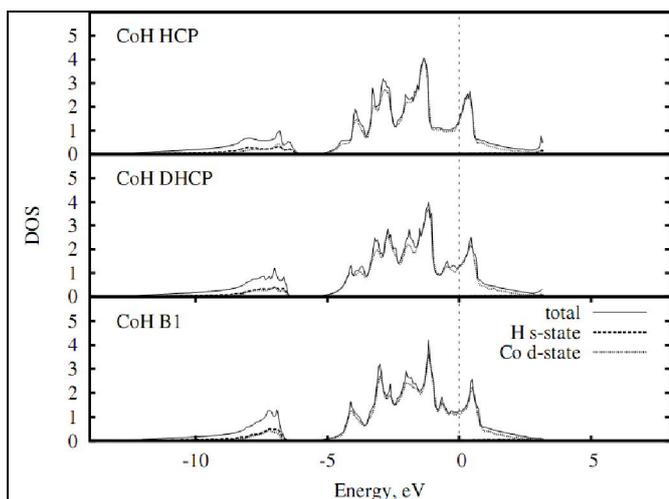


Рис. 1 – Плотность электронных состояний для различных структур CoH . Энергия Ферми принята за ноль.

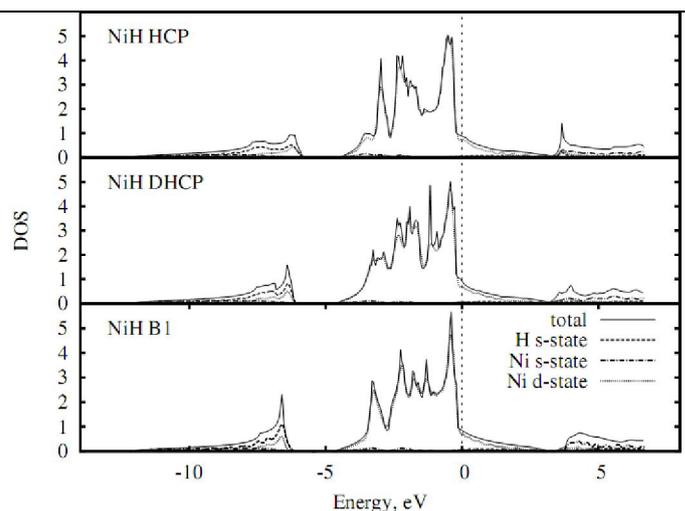


Рис. 2 – Плотность электронных состояний для различных структур NiH . Энергия Ферми принята за ноль.

Фононные дисперсионные спектры и плотность фононных состояний (ПФС) разных структур гидридов были рассчитаны для ряда объемов элементарных ячеек, что соответствовало диапазонам давлений $0 - 200$ ГПа в случае CrH и NiH , и $0 - 130$

GPa в случае CoH. Никакие структуры в представленном диапазоне давлений не обнаруживают мнимых частот колебаний на спектрах, что свидетельствует о динамической устойчивости этих структур, поэтому для экономии места приведем дисперсионные зависимости и фоновые плотности состояний для рассмотренных структур лишь в двух крайних значениях рассмотренных диапазонов давлений (0 и 200 GPa в случае CrH и NiH и 0 и 130 GPa в случае CoH). См. рисунки 3-20.

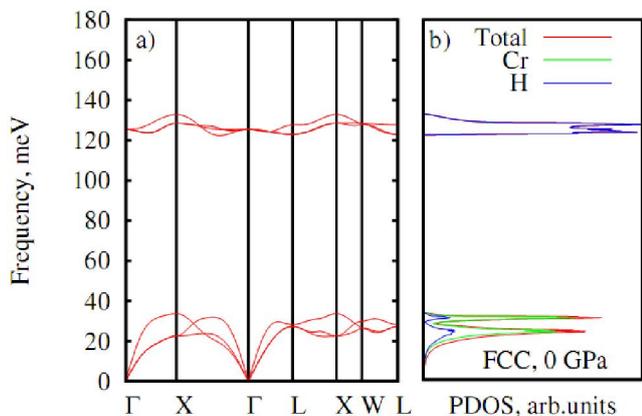


Рис. 3 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **CrH** в структуре **NaCl** при **0 GPa**

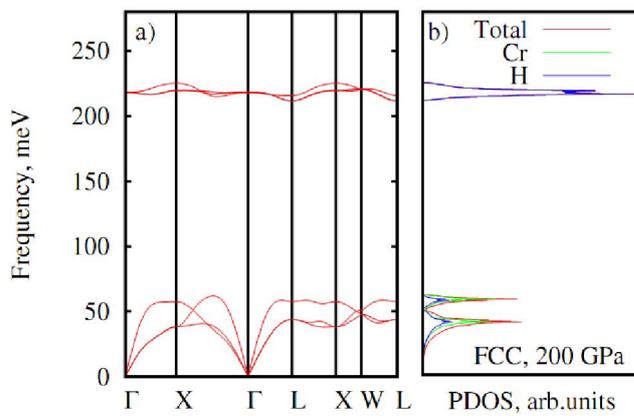


Рис. 4 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **CrH** в структуре **NaCl** при **200 GPa**

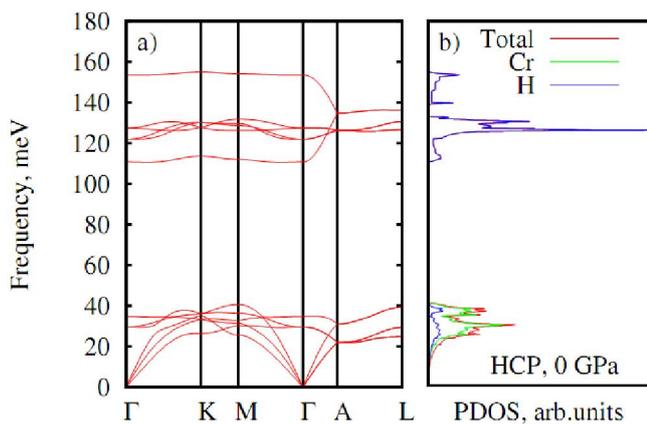


Рис. 5 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **CrH** в структуре **NiAs** при **0 GPa**

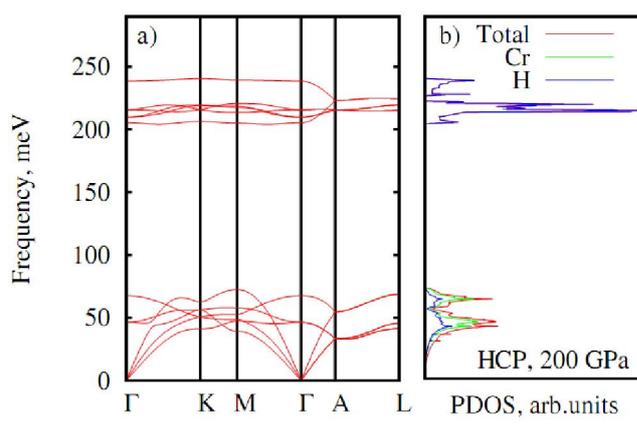


Рис. 6 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **CrH** в структуре **NiAs** при **200 GPa**

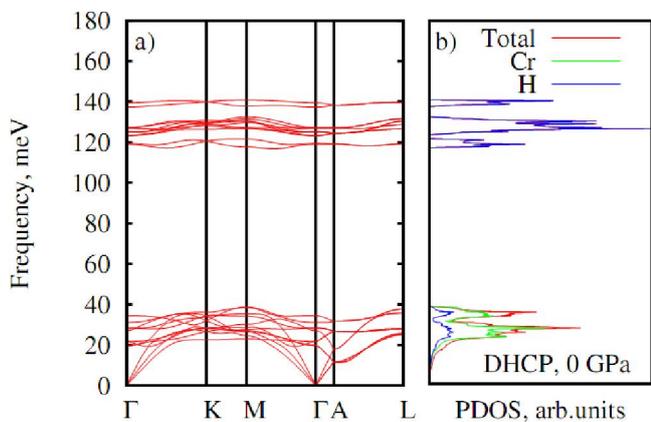


Рис. 7 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **CrH** в структуре **AsTi** при **0 GPa**

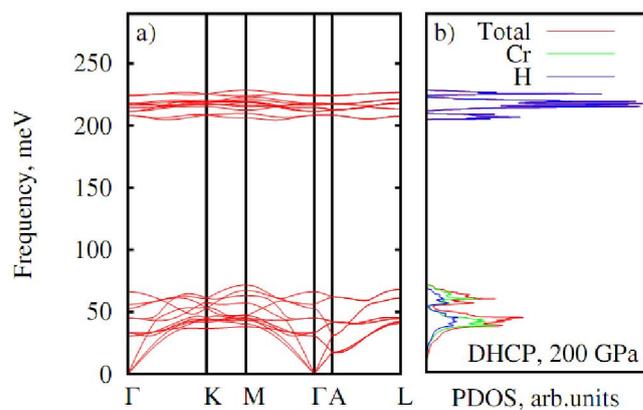


Рис. 8 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **CrH** в структуре **AsTi** при **200 GPa**

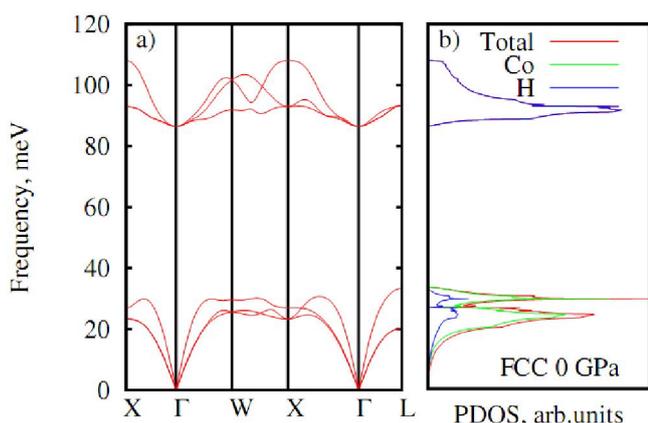


Рис. 9 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **CoH** в структуре **NaCl** при **0 GPa**

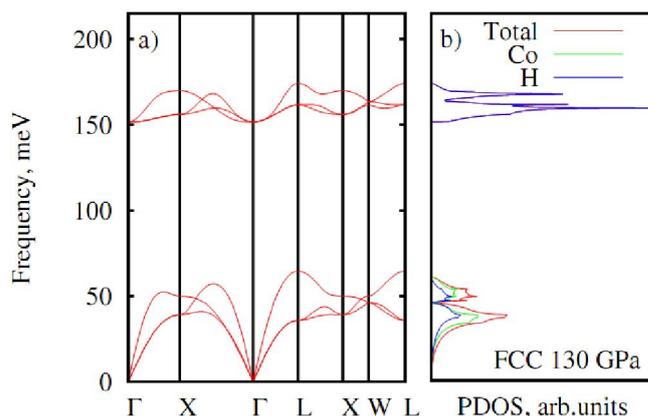


Рис. 10 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **CoH** в структуре **NaCl** при **130 GPa**

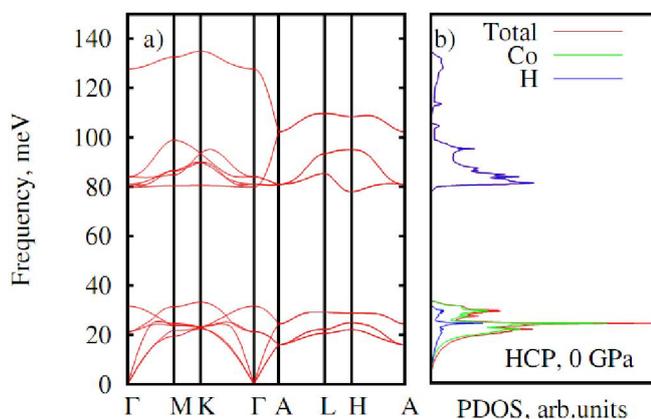


Рис. 11 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **CoH** в структуре **NiAs** при **0 GPa**

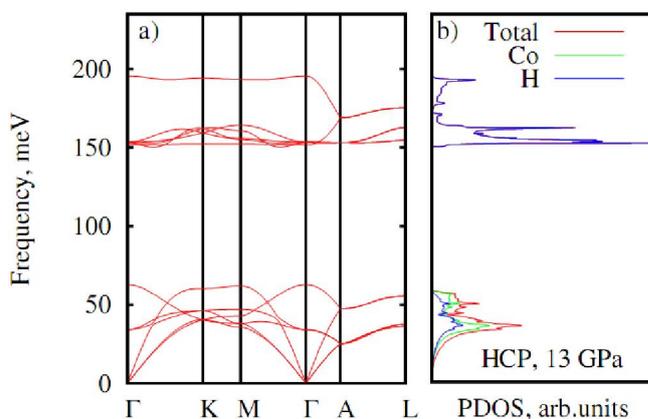


Рис. 12 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **CoH** в структуре **NiAs** при **130 GPa**

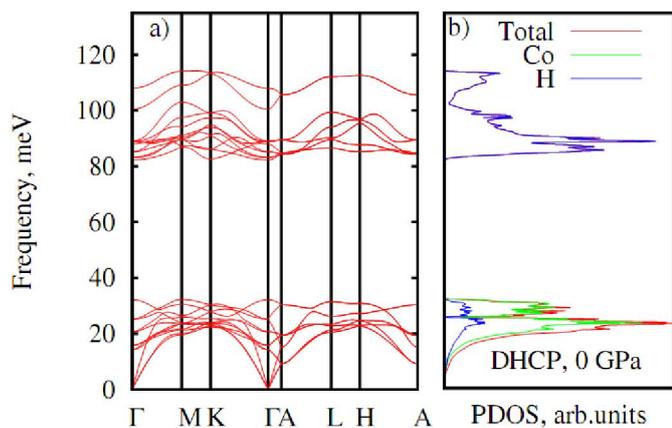


Рис. 13 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **CoH** в структуре **AsTi** при **0 GPa**

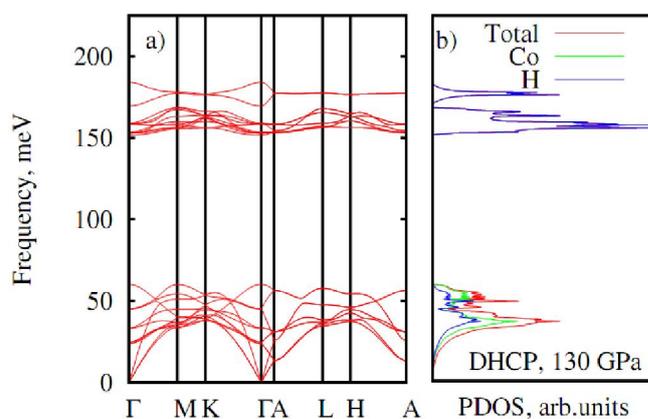


Рис. 14 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **CoH** в структуре **AsTi** при **130 GPa**

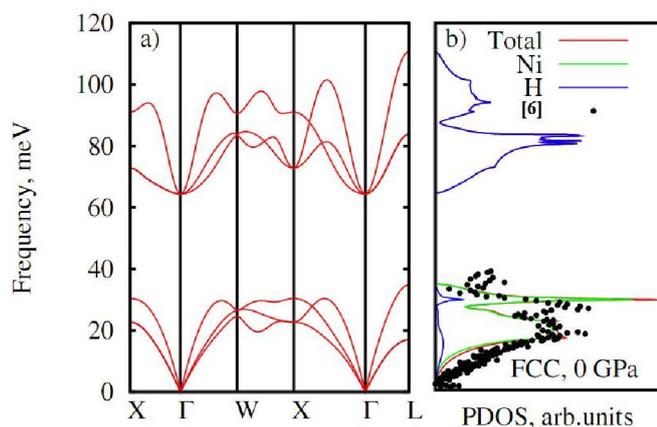


Рис. 15 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **NiH** в структуре **NaCl** при **0 GPa**.

Черные точки – экспериментальные данные из [6]

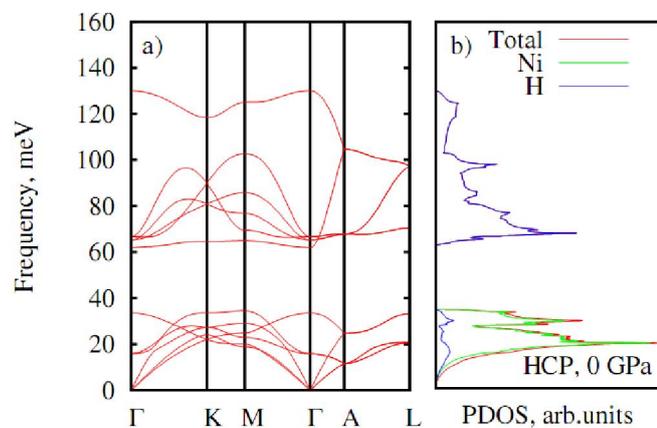


Рис. 17 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **NiH** в структуре **NiAs** при **0 GPa**

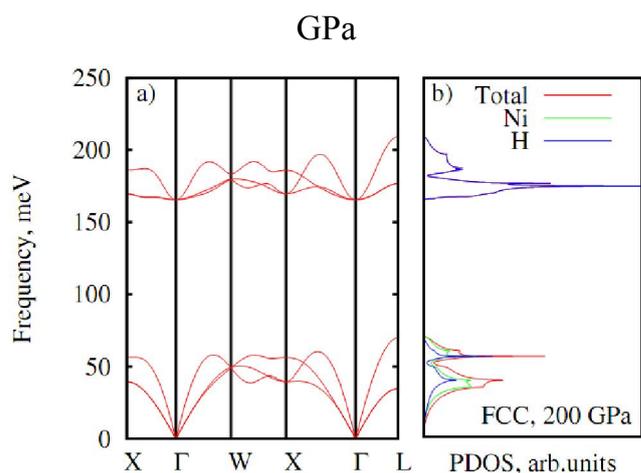


Рис. 16 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **NiH** в структуре **NaCl** при **200 GPa**

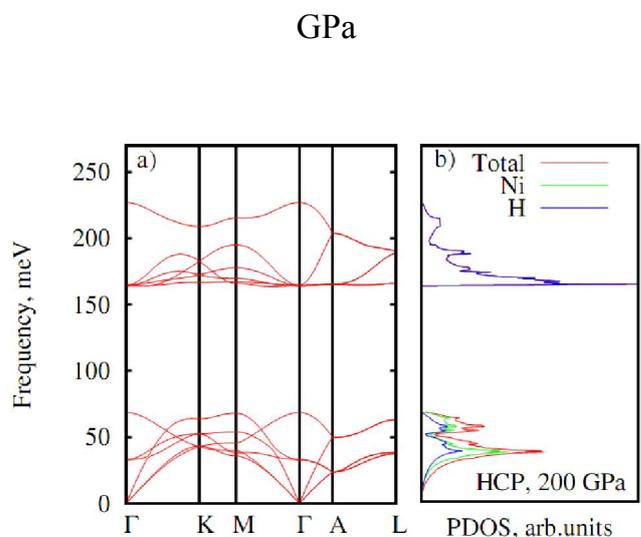


Рис. 18 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида **NiH** в структуре **NiAs** при **200 GPa**

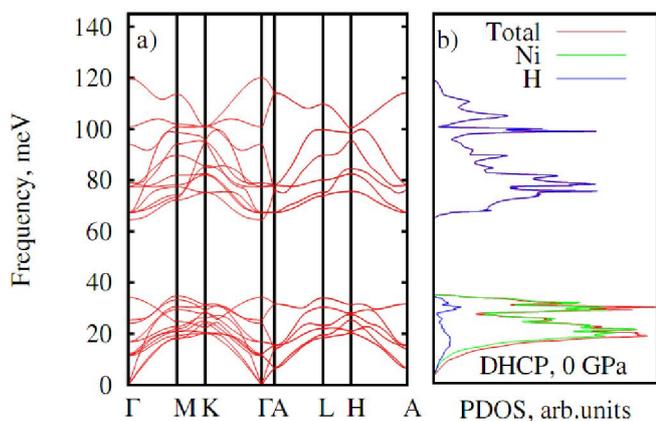


Рис. 19 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида NiH в структуре AsTi при 0 GPa

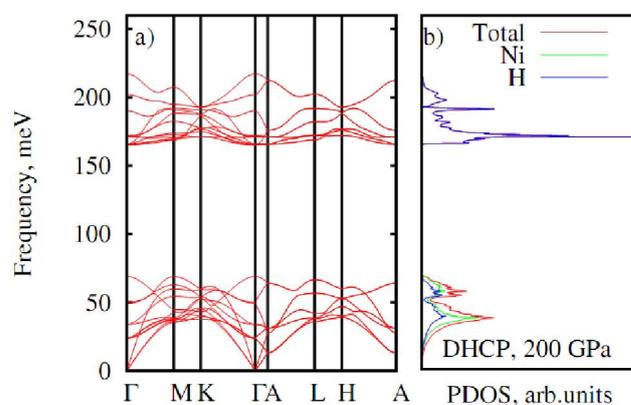


Рис. 20 – Дисперсия фононов (a) и ПФС (b) гидрида NiH в структуре AsTi при 200 GPa

Несмотря на то, что гидриды синтезируются при высоких давлениях (до 9 GPa), измерение их свойств происходит при нормальном давлении, поэтому экспериментальных данных о динамике решетки при повышенных давлениях не существует. Экспериментальные [6] и теоретические значения плотности фононных состояний (ПФС) акустической части спектра B1 NiH (см. рис. 15) хорошо согласуются: видно, четкое разделение ПФС на два пика, а также совпадение положений низкоэнергетичного расчетного и экспериментального пиков. Положение второго пика ПФС акустической части спектра в расчете получилось слегка завышенным. Что же касается оптической части спектра, то экспериментально определенные положения максимумов динамических структурных факторов для CrH [3], CoH [4] и NiH [5, 6] в структуре NaCl имеют величины 118, 102 и 89 meV, а в случае CrH в структуре NiAs – 122 meV (в данном случае имеются оптические колебания не только атомов водорода, но и металла, однако энергия колебаний атомов металла гораздо ниже, поэтому о них речь не идет). Экспериментальное значение для CoH немного больше расчетного положения пика ПФС, однако, расчетная ПФС имеет значительное плечо, направленное в сторону больших энергий. В контрасте с экспериментальными результатами Колесникова и др. [6], расчетная ПФС B1 NiH имеет два четко разделенных пика (см. рис. 15). Различия могут быть объяснены несовершенством экспериментальных образцов и влиянием температуры, ведь представленные вычисления проделаны при 0 K, однако при возрастании температуры ангармонические эффекты играют важную роль.

Рассчитанные в данной работе акустические дисперсии для $B1$ CrH, CoH и NiH в целом похожи между собой и на рассчитанные в [1] для $B1$ FeH. Массы атомов Co и Ni практически равны и максимальные частоты акустических частей спектров их гидридов также близки, а самым легким атомом металла из перечисленных является хром, этим объясняются более высокие частоты колебаний в акустических ветвях его спектров. Однако важным отличием рассмотренных спектров является не только уже отмеченное выше закономерное увеличение частот колебаний оптических мод в ряду Ni – Co – Cr, но и увеличение дисперсности этих мод: для $B1$ CrH «ширина зоны» около 12 meV , для $B1$ CoH – 21 meV и для $B1$ NiH – больше 40 meV . Это означает, что сила связи Me-H возрастает от NiH к CrH, что также продемонстрировано на примере температуры Дебая в данной главе.

Важная особенность динамики решетки всех представленных гидридов при увеличении давления состоит в том, что ПФС, соответствующая колебаниям атомов водорода, существенно растет относительно ПФС металлов. Т.о. если при нормальном давлении все свойства гидридов, зависящие от динамики решетки, определялись при низких температурах, в основном, колебанием металлической подрешетки, то с увеличением давления колебания атомов водорода начинают играть все более существенную роль уже при низких температурах. Это также продемонстрировано на примере теплоемкости. Здесь для экономии места приведена температурная зависимость решеточной теплоемкости при 0 и 200 GPa, разложенная на вклады от акустических и оптических колебаний атомов металла и водорода в случае $B1$ NiH (рис. 21). При нормальном давлении вклад акустических колебаний атомов водорода в теплоемкость примерно на порядок меньше вклада акустических колебаний атомов никеля, а при 200 GPa они отличаются менее чем в два раза. Также отметим, что скорость насыщения представленных кривых зависит от давления, так, например, выпуклости кривых «H O» при 0 и 200 GPa имеют разный знак даже при 500 K. Такое поведение ПФС и, как следствие, теплоемкости при высоких давлениях можно объяснить образованием жесткой водородной подрешетки, при этом жесткость связи H-H растет с давлением гораздо быстрее жесткости связи Me-Me.

Чтобы понять какие из рассмотренных структур моногидридов являются термодинамически стабильными и должны ли в моногидридах происходить фазовые переходы в исследуемых диапазонах давлений (0-200 GPa) и температур (0-500 K),

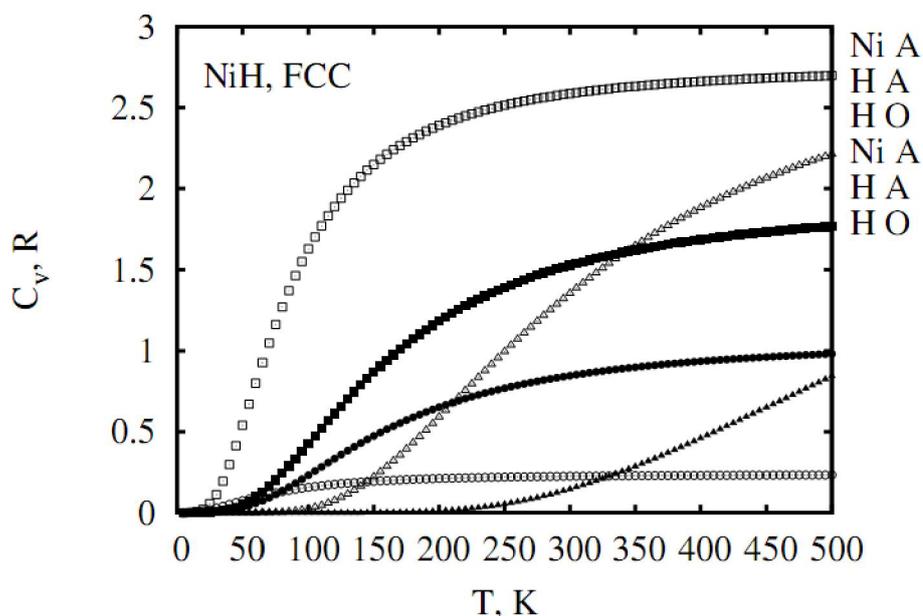


Рис. 21. – Температурная зависимость различных вкладов в теплоемкость $V1$ NiH. Полые символы означают вклады при 0 GPa, закрашенные – при 200 GPa. «А» и «О» - акустические и оптические ветви колебаний, соответственно.

для этих структур были вычислены термодинамические потенциалы Гиббса $G(P, T)$. Интервал значений потенциалов Гиббса для ГЦК, ГПУ и ДГПУ структур в исследуемом диапазоне давлений значительно превышает разницу между самими функциями, поэтому целесообразно привести график зависимости не самих функций, а их разности, что для экономии места сделано только для температур 0 и 500 К (см. рис. 22-27, где из функций $G(P, T)$ каждой из трех структур вычтена интерполяционная функция для минимальной из рассмотренных). Для остальных температур внутри интервала 0-500 К графики выглядят аналогично.

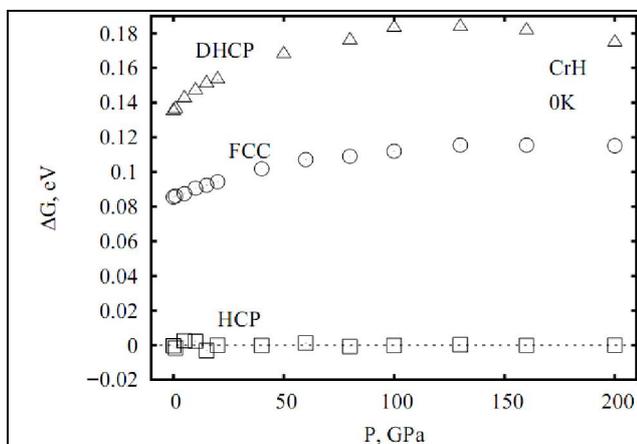


Рис. 22 – Разница свободных энергий для **CrH** в структурах NaCl, NiAs и AsTi при **0 К**

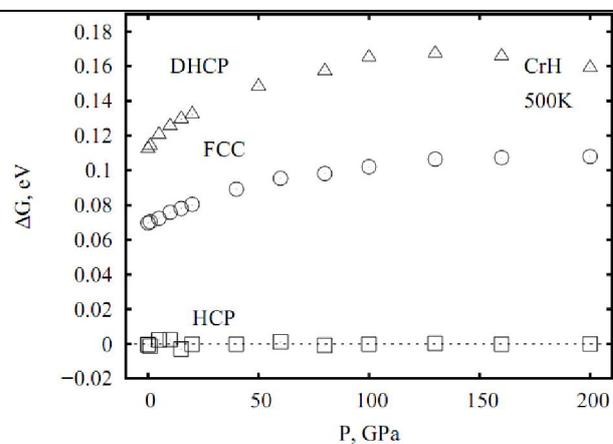


Рис. 23 – Разница свободных энергий для **CrH** в структурах NaCl, NiAs и AsTi при **500 К**

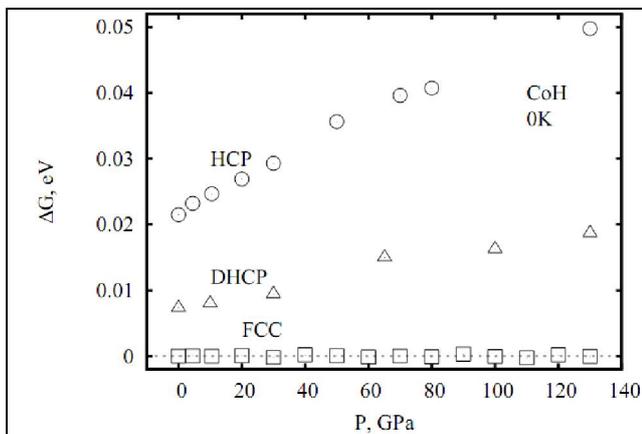


Рис. 24 – Разница свободных энергий для **CoH** в структурах NaCl, NiAs и AsTi при **0 К**

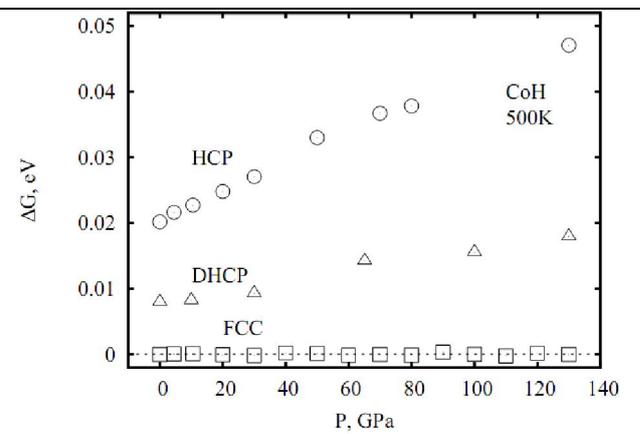


Рис. 25 – Разница свободных энергий для **CoH** в структурах NaCl, NiAs и AsTi при **500 К**

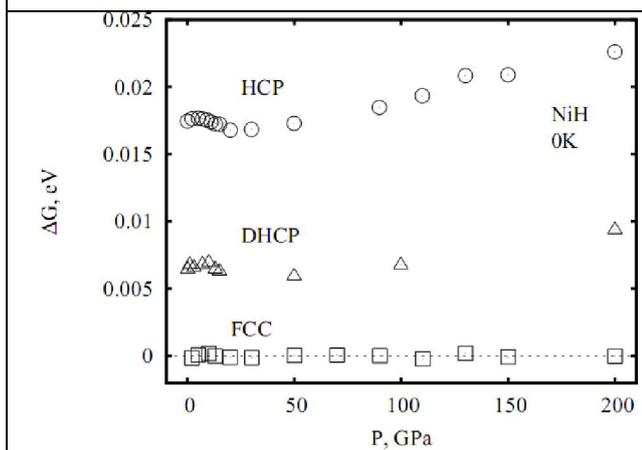


Рис. 26 – Разница свободных энергий для **NiH** в структурах NaCl, NiAs и AsTi при **0 К**

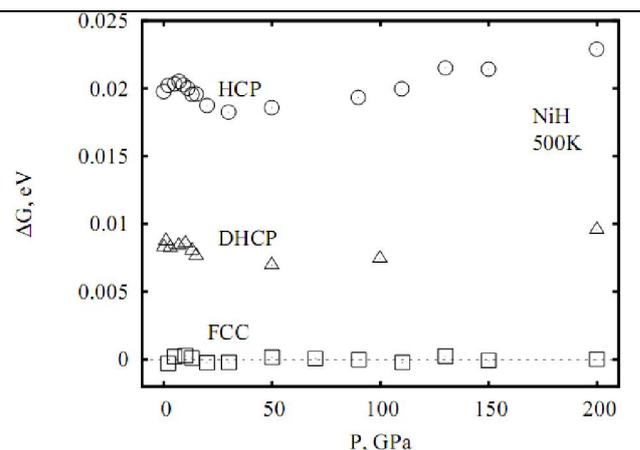


Рис. 27 – Разница свободных энергий для **NiH** в структурах NaCl, NiAs и AsTi при **500 К**

Как видно из представленных рисунков, в моногидридах Cr, Co и Ni не происходит фазовых переходов в исследованных диапазонах давлений и температур. Термодинамически стабильным моногидридом хрома по отношению к остальным рассмотренным структурам является гидрид на основе ГПУ решетки металла (NiAs), а моногидриды кобальта и никеля устойчивы в структуре NaCl, что полностью согласуется с экспериментальными данными при нормальном давлении.

Полная решеточная теплоемкость и некоторые другие термодинамические величины при некоторых температурах и нормальном давлении представлены в таблице 4. Видно, что квадрат средней амплитуды колебаний атомов водорода в десятки раз больше соответствующей величины для атомов металла. Сравнение

коэффициентов термического расширения, так же как и температур Дебая, подтверждает более сильную связь в CoH по сравнению с NiH.

Таблица 4. Некоторые термодинамические свойства гидридов при 0 GPa

Гидрид	T, K	C_v^{vib} , R	α_v , K ⁻¹	$\langle U^2 \rangle$, Å ²	
				Me	H
CrH (NiAs)	5	<0.0001	-	0.003268	0.103472
	150	1.9788	-	0.004380	0.133426
	300	3.1994	-	0.007136	0.194740
	500	4.3678	-	0.011271	0.287141
CoH (NaCl)	5	0.0001	-	0.003601	0.126091
	150	2.4292	2.5605E-05	0.005419	0.170547
	300	3.9869	4.4774E-05	0.009327	0.255105
	500	5.0331	5.8246E-05	0.014979	0.383305
NiH (NaCl)	5	0.0003	-	0.004805	0.107872
	150	2.5601	3.2899E-05	0.008242	0.163461
	300	4.1572	5.8230E-05	0.014696	0.248619
	500	5.1362	7.6098E-05	0.023828	0.376184

Вторая часть главы посвящена исследованию структурной стабильности квазикристалла системы Ti-Zr-Hf при его загрузке/выгрузке водородом. Т.к. период решётки квазикристалла бесконечен, его непосредственное моделирование не представляется возможным, поэтому была рассмотрена рациональная 1/1 аппроксиманта (W-TiZrHf) близкая по структуре квазикристаллу. Структура 1/1 аппроксиманты икосаэдрического квазикристалла i-TiZrHf совпадает со структурой 1/1 аппроксиманты икосаэдрического квазикристалла i-TiZrNi, но атомы никеля заменены на атомы гафния. Из-за достаточно большого количества атомов, содержащихся в элементарной ячейке аппроксиманты даже незагруженной водородом, вычисление для нее термодинамического потенциала Гиббса затруднительно. Поэтому о структурной стабильности этой системы приходится судить по косвенным данным, проводя сравнения с известными экспериментальными и теоретическими результатами для W-TiZrNi.

В первую очередь были рассчитаны энергии растворения атомов водорода в различных типах терапор W-TiZrHf (см. таблицу 5), что позволило выявить

энергетически выгодные тетрапоры и судить об отличиях в распределении водорода внутри W-TiZrHf по сравнению с W-TiZrNi.

Таблица 5. Энергия растворения водорода в W-TiZrHf (W-TiZrNi [7]) в зависимости от типа тетрапор (для удобства сравнения с результатами работы [7] использованы принятые в ней обозначения тетрапор)

Тип тетрапор	Атомы в вершинах тетрапор	Энергия растворения (eV)
H ₁₃	3Ti, Zr	-1.023 (-0.559)
H ₁₉	2Ti, Zr, Hf	-0.801 (-0.380)
H ₂	2Ti, 2Zr	-0.733 (-0.828)
H ₆	2Ti, 2Zr	-0.705 (-0.644)
H ₁₀	2Ti, 2Zr	-0.691 (-0.587)
H ₁	2Ti, 2Zr	-0.670 (-0.867)
H ₉	Ti, 2Zr, Hf	-0.649 (-0.617)
H ₄	2Ti, 2Zr	-0.600 (-0.678)

Как видно из таблицы, верхняя граница интервала энергий опустилась с -0.380 до -0.600 eV, а нижняя граница с -0.867 до -1.023 eV, т.е. ширина интервала немного уменьшилась: 0.423 eV против 0.487 eV. Также изменился порядок заполнения тетрапор атомами водорода: например, тетрапора H₁₉, которая в W-TiZrNi заполнялась в последнюю очередь, что приводило к сильным локальным искажениям структуры, теперь является второй по приоритетности заполнения.

Далее в терминах порядка связи по Майеру исследуются особенности связей Me-H, Me-Me, H-H. Рассчитанный при разных степенях загрузки квазикристалла H/M=0÷1.8 порядок связи по Майеру для атомов различного сорта приведен на рисунке 28. Загрузка квазикристалла водородом происходила с учетом энергетически выгодных позиций. Изображенные величины усреднены по числу соответствующих им пар атомов.

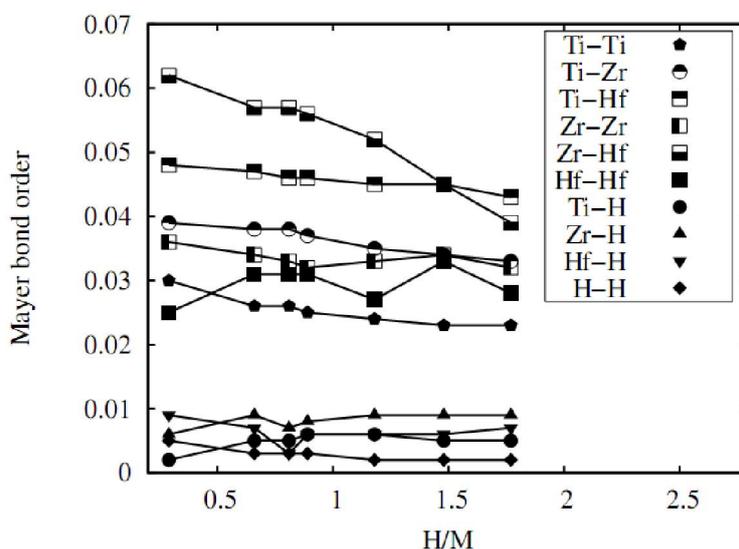


Рис. 28. - Порядок связи по Майеру для пар Me-Me, Me-H и H-H в W-TiZrHf.

Следует отметить, что порядок связи атомов водорода со всеми атомами металла имеет одинаковый порядок величин и во всем интервале значений Н/М водород связан с атомами металла гораздо слабее, чем атомы металла связаны между собой, следовательно, в W-TiZrHf водород не отдает предпочтения какому-либо атому металла при образовании связи.

Для оценки коэффициента диффузии атома водорода в аппроксиманте была использована траектория движения водорода за заданный интервал времени, которая была определена при помощи *ab initio* молекулярной динамики Кара – Паринелло при комнатной температуре. Коэффициент диффузии рассчитан по формуле Эйнштейна-Смолуховского и составил $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, Поскольку данные о диффузии водорода в TiZrHf отсутствуют, полученную величину можно сопоставить с экспериментальным значением $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ для объемных образцов i-TiZrNi, а также с рассчитанной величиной $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ для W-TiZrNi, что является косвенным свидетельством того, что водород в TiZrHf образует более слабые по сравнению с W-TiZrNi связи с атомами металлов. Диффузионные процессы в твердых телах чаще всего происходят по прыжковому механизму, для которого требуется энергия активации, необходимая для преодоления атомом энергетического барьера между пустой и занятой позициями. В представленной работе энергия активации была получена из профиля энергетического барьера для перехода атома водорода из энергетически наиболее выгодной тетрапоры (Н13) в ближайшую, энергетически менее выгодную тетрапору (Н19) (см. таблицу 5). Эти два тетраэдра имеют общую грань (барьер), образованную атомами Ti–Zr–Ti (см. рис. 29). Энергия активации прямого перехода (из положения Н13 в позицию Н19) составляет примерно 0.38 eV, а для обратного перехода (из Н19 в Н13) энергия активации почти в 3 раза меньше: 0.13 eV. Следует также отметить, что как коэффициент диффузии, так и энергетический барьер рассчитаны в присутствии одиночного атома водорода в аппроксиманте TiZrHf. Поэтому в реальных системах следует ожидать, что эти величины будут модифицированы.

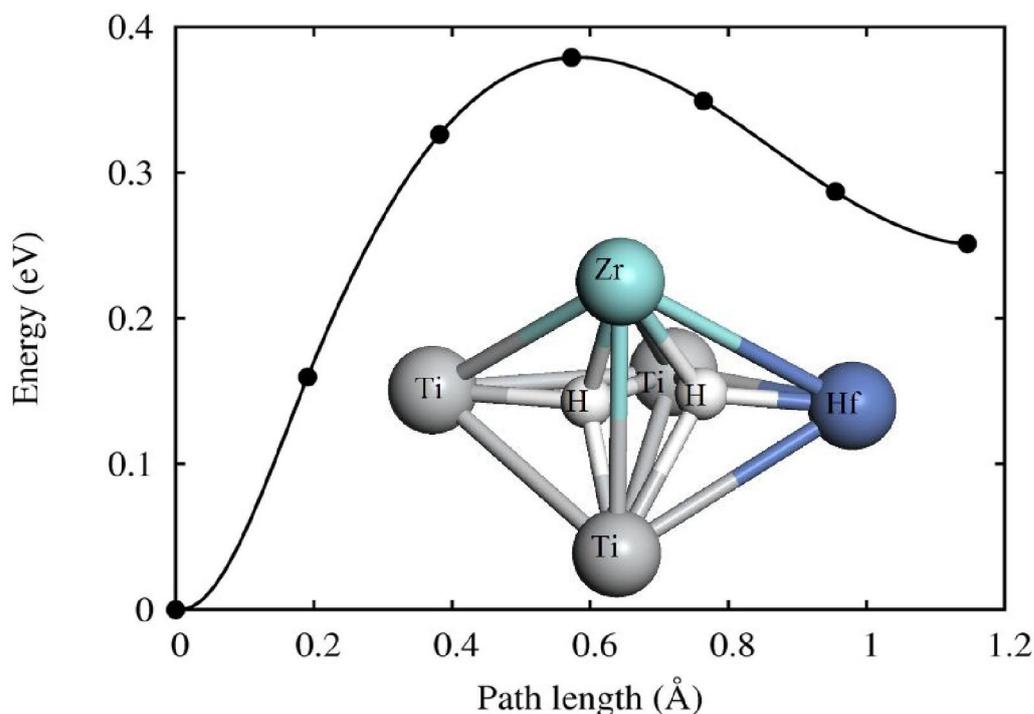


Рис. 57. – Энергетический барьер для перехода водорода из (Ti3, Zr)-тетрапоры (H13) в (Ti2, Zr, Hf)-тетрапору (H19) в W-TiZrHf.

Выводы

1. В рамках теории функционала электронной плотности с использованием первопринципных псевдопотенциалов исследованы структурная и динамическая устойчивость гидридов переходных металлов и квазикристаллов.
2. Теоретически рассчитаны параметры основного состояния, электронная и магнитная структуры и колебательные спектры различных фаз моногидридов CrH, CoH и NiH. Показано, что все рассмотренные фазы моногидридов являются динамически стабильными в диапазоне давлений 0-200 GPa для CrH и NiH и 0-130 GPa для CoH и нулевой температуре.
3. Рассчитанная в квазигармоническом приближении свободная энергия Гиббса гидридных фаз позволила сделать вывод о структурной стабильности ГЦК фаз NiH и CoH и ГПУ фазы CrH и отсутствии фазовых переходов в интервале температур 0-500 К и упомянутых интервалах давления, что согласуется с экспериментом.

4. Теоретически исследованы термодинамические свойства моногидридов как в основном состоянии, так и при повышенных давлениях и температурах. На примере теплоемкости показана значительная роль водородной подрешетки в формировании этих свойств при высоких давлениях.
5. Показано, что водороду энергетически выгодно растворяться в аппроксиманте икосаэдрического квазикристалла системы Ti-Zr-Hf (энергия растворения составляет $-1023 \div -600$ meV в зависимости от типа тетрапоры). Водород в аппроксиманте не имеет предпочтения в связи с каким либо металлом и связь Me-H гораздо слабее связи Me-Me.
6. Теоретически оценены коэффициент диффузии атома водорода и величина активационного барьера в аппроксиманте i-TiZrHf. Показано, что скорость загрузки/выгрузки водорода для исследованной системы должна быть не ниже чем в i-TiZrNi.
7. В силу энергетики растворения и особенностей связей Me-H в работе продемонстрировано, что i-TiZrHf должен обладать большей структурной стабильностью по отношению к циклам водородной адсорбции/десорбции.

Цитируемая литература

- [1] E.I. Isaev, N.V. Skorodumova, R. Ahuja, Yu.K. Vekilov, B. Johansson, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. (PNAS) 104 (22) (2007) 9168–9171.
- [2] V.E. Antonov. J. Alloys Compounds 330–332 (2002) 110–116
- [3] V.E. Antonov, A.I. Beskrovnyy, V.K. Fedotov, A.S. Ivanov, S.S. Khasanov, A.I. Kolesnikov, M.K. Sakharov, I.L. Sashin, M. Tkacz, J. Alloys Compd 430 (2007) 22–28.
- [4] V.E. Antonov, T.E. Antonova, V.K. Fedotov, T. Hansen, A.I. Kolesnikov, A.S. Ivanov, J. Alloys Compd. 404–406 (2005) 73–76.
- [5] B. Dorner, I.T. Belash, E.L. Bokhenkov, E.G. Ponyatovskii, V.E. Antonov, L.N. Pronina, Solid State Commun. 69 (2) (1989) 121–124.

- [6] A.I. Kolesnikov, I. Natkaniec, V.E. Antonov, I.T. Belash, V.K. Fedotov, J. Krawczyk, J. Mayer, E.G. Ponyatovsky, *Physica B North-Holland* 174 (1991) 257–261.
- [7] R. G. Hennig, E. H. Majzoub, and K. F. Kelton. (2006), *Phys. Rev. B*, 73, 184205
- [8] A. Sadoc, E.H. Majzoub, V.T. Huett, K.F. Kelton. 2003, *Journal of Alloys and Compounds*, Vols. 356–357, pp. 96–99.
- [9] A. Sadoc, E. H. Majzoub, V. T. Huett, K. F. Kelton. *J. Phys.: Condens. Matter.*, Vol. 14, p. 6413.
- [10] A. Sadoc, V. T. Huett, K. F. Kelton. 2003, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 15, p. 7469-7479.
- [11] А.Ю. Морозов, Э.И. Исаев, Ю.Х. Векилов. *ФТТ* 48, 1537 (2006).