

# Адсорбция водорода на низкоиндексных поверхностях $B2$ -сплавов титана

© С.С. Кульков<sup>\*,\*\*</sup>, С.В. Еремеев<sup>\*,\*\*</sup>, С.Е. Кулькова<sup>\*,\*\*</sup>

\* Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

\*\* Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: kulkova@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 30 сентября 2008 г.)

Методами теории функционала электронной плотности впервые проведены систематические расчеты из первых принципов адсорбции водорода на двух поверхностях (001) и (110)  $B2$ -сплавов титана с учетом полной релаксации системы. Определены равновесные положения водорода на металлических поверхностях в зависимости от структуры и окончания поверхности (surface termination). Показано, что адсорбция водорода на поверхности (001) в исследованной серии сплавов титана более предпочтительна на поверхности, оканчивающейся титаном. Релаксационные эффекты изменяют величину энергии адсорбции на  $\sim 0.10$ – $0.25$  eV, хотя в целом тенденции, полученные для идеальных пленок, остаются неизменными. Среди исследованных положений водорода на поверхности  $TiMe(110)$  наиболее предпочтительной является псевдотрехкратно центрированная  $F1$ -позиция с преобладанием атомов титана для сплавов начала серии (TiFe, TiCo). Для сплавов TiNi, TiPd и TiPt энергии адсорбции в  $F1$ -позиции и титановой мостиковой позиции практически равны. Рассчитанные кривые локальных и парциальных плотностей состояний используются для объяснения механизмов взаимодействия водорода с поверхностью.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-02-01452), в рамках проекта ИФПМ СО РАН 5.2.1.19.

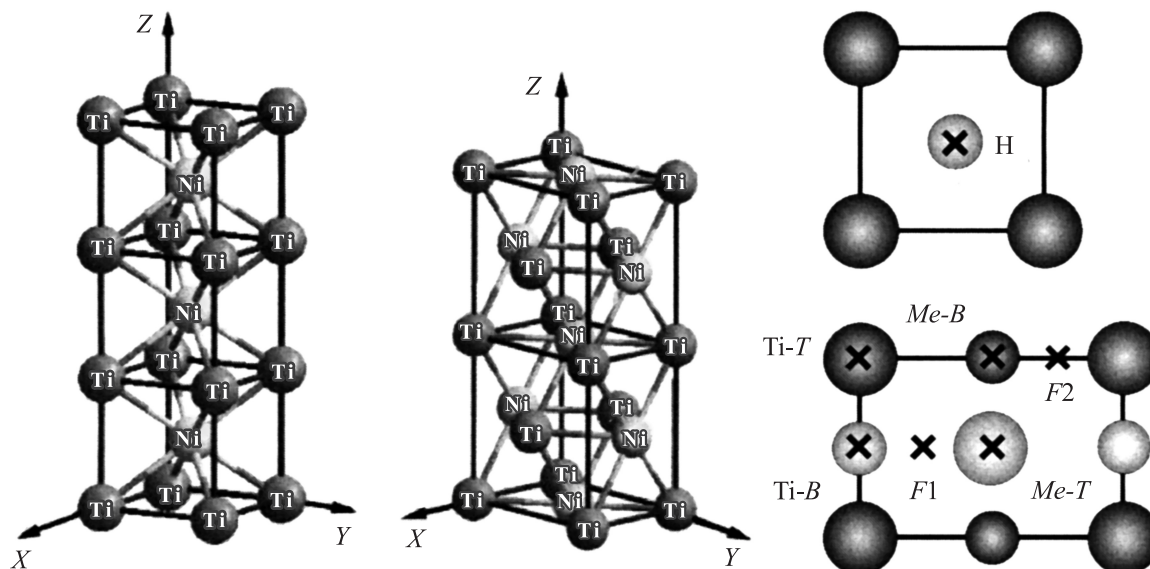
PACS: 71.20.Lp, 71.20.Be

## 1. Введение

Проблема взаимодействия водорода с металлами привлекает внимание исследователей на протяжении последнего столетия, с тех пор как было открыто, что палладий может обратимо поглощать водород [1]. Считается, что водород может быть универсальным, высокоэффективным, экономичным и чистым источником энергии. Однако хранение водорода в виде сжатого газа или криогенной жидкости затрудняет его использование в качестве идеального топлива для многих типов конвертеров энергии. Хранение водорода в форме различных водородсодержащих соединений (гидридов) рассматривается как альтернативный путь к созданию новых источников водородного топлива. Металлы, формирующие гидридные соединения, обладают высоким уровнем сродства с водородом и способны накапливать до 7% весовых процентов водорода, но его плотность на единицу объема достаточно высока.

Среди сплавов титана TiFe известен как наиболее перспективный материал, который уже использовался для технических приложений в качестве водородоаккумулятивного элемента. Однако этот сплав нуждается в предварительной активации, в ходе которой образуются оксидные слои, препятствующие поглощению водорода. Возможности гидрирования титановых сплавов и недостаточное использование имеющихся в решетке междоузлий для заполнения водородом до сих пор не нашли логичного теоретического объяснения. Несмотря

на многочисленные экспериментальные исследования переходных металлов, их сплавов, гидридов, многие аспекты, в частности, роль поверхности в процессах сорбции-десорбции водорода, влияние легирующих добавок на характеристики сорбции, модификация поверхностных электронных и других важных свойств теоретическими методами практически не изучались. Более того, электронные свойства поверхностей низких индексов сплавов переходных металлов исследованы из первых принципов значительно в меньшей степени по сравнению с чистыми металлами. Первые работы по исследованию электронной структуры идеальных поверхностей  $B2$ -сплавов титана появились в конце прошлого столетия [2–9]. Еще меньше имеется работ, в которых рассматриваются адсорбция водорода и его влияние на электронные свойства и релаксацию поверхностей сплавов переходных металлов [10–12]. В нашей ранней работе [10] рассматривалась адсорбция водорода на поверхности TiFe(110). В расчетах не учитывалась полная релаксация системы водород–подложка, а для определения равновесных положений водорода на поверхности проводилась минимизация полной энергии относительно расстояния водорода от поверхностного слоя релаксированной поверхности. В то же время известно, что водород индуцирует значительные релаксационные эффекты на металлических поверхностях и существенно влияет на их электронные и магнитные свойства [12–15]. Природа связи водорода с поверхностью сплавов переходных металлов может быть сложнее, чем



**Рис. 1.** Модель семи- и пятислойной пленки для поверхности  $TiMe(001)$  и  $(110)$ , а также позиции адсорбции водорода на данных поверхностях (вид сверху).  $Ti-T$  и  $Me-T$  означают, что  $H$  адсорбируется непосредственно над атомами  $Ti$  или  $Me$ , а  $Ti-B$  и  $Me-B$  обозначают мостиковое положение адсорбата между соответствующими атомами,  $F1$  и  $F2$  — ямочные трехкратно координированные позиции.

на чистых металлических поверхностях. Электронные факторы, лежащие в основе реакционной способности металлических поверхностей, активно дискутируются в литературе [16–18], однако выявленные корреляции для чистых металлов могут различаться для сплавов переходных металлов.

Целью настоящей работы является исследование адсорбции водорода в высокосимметричных позициях на поверхностях  $(001)$  и  $(110)$  сплавов  $B2-TiMe$ , где  $Me = Fe, Co, Ni, Pd, Pt$ , и выявление микроскопической природы взаимодействия водорода с поверхностями в зависимости от их структуры и окончания поверхностей.

## 2. Метод расчета

В настоящей работе были использованы две методики расчета: полнопотенциальный линейный метод присоединенных плоских волн (ПП ЛППВ), реализованный программным комплексом Wien2k [19], и метод псевдопотенциалов (ПП), реализованный программным кодом VASP [20–22]. В последнем случае использовались ультрамягкие потенциалы [23] и обобщенное градиентное приближение для обменно-корреляционного функционала (GGA91) [24]. Энергия обрезания кинетической энергии была равна 350 eV. Для интегрирования по зоне Бриллюэна была использована сетка  $k$ -векторов  $8 \times 8 \times 1$ , полученная по схеме Монхорста–Пака [25]. В методе ПП ЛППВ основные параметры расчета были следующими: разложение кристаллического потенциала и электронной плотности по сферическим гармоникам внутри атомных сфер ограничивалось зна-

чением  $l_{max} = 10$ ; несферический вклад в кристаллический потенциал внутри сфер учитывался до  $l_{max} = 4$ ; суммирование по векторам обратной решетки ограничивалось  $G_{max} = 10 \text{ a.u.}^{-1}$ . Значение параметра обрезания  $R_{MT}K_{max} = 8$  ( $R_{MT}$  — наименьший радиус атомной сферы), но он был меньше для систем с адсорбированным водородом и выбирался таким образом, чтобы суммирование по плоским волнам в межсферной области ограничивалось векторами до  $K_{max}$ , одинаковым в расчетах с водородом и без него. Электронный спектр рассчитывался для 15  $k$ -векторов в неприводимой части зоны Бриллюэна для поверхности  $B2-TiMe(001)$  и 24  $k$ -векторов для поверхности  $B2-TiMe(110)$ .

Экспериментальные параметры, равные 2.976, 2.99, 3.015, 3.18, 3.192 Å [26] для TiFe, TiCo, TiNi, TiPd, TiPt соответственно, использовались в качестве параметров двумерной решетки. Отметим, что теоретические параметры решеток различались несущественно, в пределах  $\sim 1\%$  для рассмотренных сплавов. Для исследования электронной структуры низкоиндексных поверхностей  $(001)$  и  $(110)$   $B2$ -сплавов титана использовался подход симметричных многослойных пленок, разделенных промежутками вакуума не менее 10 Å, что достаточно для того, чтобы исключить взаимодействие между атомами на различных поверхностях. Поверхности  $(110)$  и  $(001)$  сплавов титана моделировались пяти-семислойными пленками. Адсорбция водорода рассматривалась в высокосимметричных позициях двумерных поверхностных решеток, показанных на рис. 1. Для определения равновесной геометрии водорода на поверхности фиксировались положения атомов трех центральных слоев системы  $H-TiMe$ , тогда как остальные атомы могли смещать-

ся по трем направлениям. Оптимизация структур проводилась до достижения минимальных сил на атомах поверхностных слоев  $\sim 0.003$  eV/Å. Для определения сил, действующих на атомы, использовалась динамика Ньютона. Энергии связи ( $E_b$ ) и адсорбции ( $E_{ad}$ ) вычислялись по формулам  $E_b = 1/2(E_{H/TiMe} - E_{TiMe} - (N_H/2)E_H)$ ,  $E_{ad} = 1/2(E_{H/TiMe} - E_{TiMe} - E_{H_2})$ , где  $E_{H/TiMe}$  и  $E_{TiMe}$  — полные энергии системы с адсорбированным водородом и без него,  $N_H$  — число атомов водорода на поверхности,  $E_H$  и  $E_{H_2}$  — энергия атома и молекулы водорода.

### 3. Результаты и обсуждение

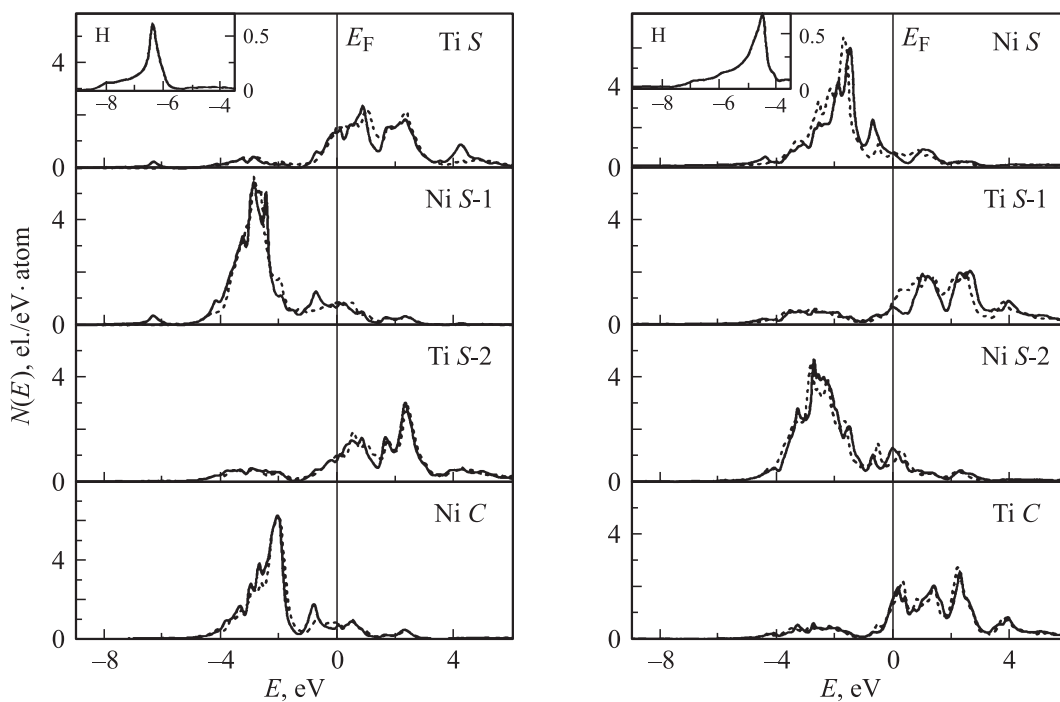
3.1. Адсорбция водорода на поверхности (001). На поверхностях (001) и (110) имеется несколько возможных положений для адсорбции водорода. Наиболее предпочтительной позицией для адсорбции водорода на поверхности (001) в металлах была найдена ямочная Н-позиция в центре двумерной ячейки с атомами металла в ее узлах [13,14]. Предпочтительность данного положения для адсорбции определяется высоким координационным числом ближайших соседей и минимальным отталкиванием между перекрывающимися зарядовыми плотностями атомов металла и водорода. Как показали расчеты адсорбции водорода на поверхностях палладия и никеля [13,14], энергетический барьер между ямочной и мостиковой позициями очень низок. Рассчитанные энергии адсорбции и связи, а также равновесные положения водорода на поверхности (001), оканчивающейся титаном или металлом, приведены в табл. 1. Минимум полной энергии на поверхности, оканчивающейся титаном Н–Ti/TiMe(001), наблюдается на расстоянии 0.3–0.7 Å от поверхности, при этом длина связи до ближайшего, подповерхностного, атома металла была практически равна длине связи Н–Me на соответствующих поверхностях чистых металлов. Для поверхности, оканчивающейся металлом (Me/TiMe(001)), расстояние Н–Ti было равно 1.86–1.92 Å. Как видно из табл. 1, во всех рассмотренных случаях адсорбция водорода более предпочтительна на поверхности TiMe(001), оканчивающейся титаном. Отметим, что на поверхности TiFe(001), оканчивающейся железом, наблюдается значительный магнитный момент, который уменьшается практически до нуля в третьем от поверхности слое. В парамагнитном расчете, проведенном как методом ПП ЛППВ, так и методом псевдопотенциалов, энергии адсорбции водорода на поверхности TiFe(001) практически одинаковые для двух окончаний поверхности (табл. 1). Отличие результатов псевдопотенциального расчета от полученных ранее результатов для TiFe(001) обусловлено прежде всего тем, что была учтена полная релаксация системы водород–подложка, которая снимает частично большую отрицательную релаксацию чистой поверхности, что приводит к изменениям энергии адсорбции  $\sim 0.2$  eV. Отметим, что рассчитанные значения релаксации первого межатомного расстояния чистых

**Таблица 1.** Энергии адсорбции  $E_{ad}$  и связи  $E_b$ , а также высота  $h_0$  адсорбата над поверхностным слоем для ямочной Н-позиции, рассчитанные методом псевдопотенциалов (в скобках приведены данные, полученные методом ПП ЛППВ)

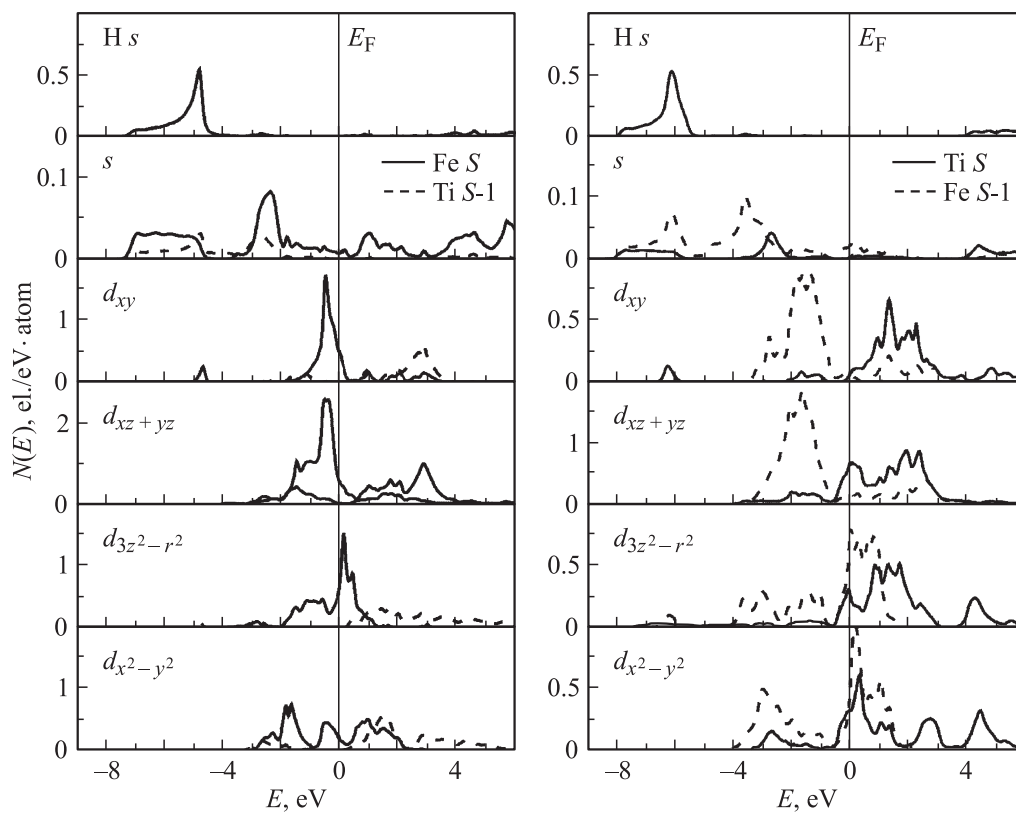
Позиция	$-E_{ad}$ , eV	$-E_b$ , eV	$h_0$ , Å
H–Ti/TiFe(001)	0.52(0.75)	2.90(3.12)	0.38(0.48)
H–Fe/TiFe(001)	0.50(0.73)	2.88(3.09)	0.56(0.76)
FM H–Fe/TiFe(001)	0.43(0.56)	2.81(2.94)	0.45(0.74)
H–Ti/TiCo(001)	0.64	3.02	0.41
H–Co/TiCo(001)	0.24	2.60	0.64
H–Ti/TiNi(001)	0.72	3.09	0.30
H–Ni/TiNi(001)	0.28	2.66	0.60
H–Ti/TiPd(001)	0.53(0.34)	2.91(2.72)	0.39(0.52)
H–Pd/TiPd(001)	0.10(0.28)	2.48(2.66)	0.53(0.52)
H–Ti/TiPt(001)	0.30	2.68	0.68
H–Pt/TiPt(001)	–0.20	2.18	0.59

поверхностей сплавов были порядка  $-6$  —  $-20\%$  в зависимости от их окончания титаном или другим металлом. Таким образом, для корректного расчета энергии адсорбции необходимо учитывать релаксацию подложки вследствие взаимодействия с водородом. Вывод о предпочтительности для водородной адсорбции поверхности, оканчивающейся Ti, в сплаве TiFe [10] может быть сделан на основании уменьшения энергии адсорбции по модулю на  $\sim 0.2$  eV на поверхности Fe/TiFe(001) за счет магнетизма в поверхностном слое. Меньшее изменение энергии адсорбции  $\sim 0.1$  eV получено в расчете ПП. Отметим, что адсорбция водорода ведет к уменьшению магнитного момента на атомах железа в поверхностном слое с 2.26 до 1.81  $\mu_B$  в расчете ПП ЛППВ. Изменение магнитного момента на 0.4  $\mu_B$  получено также и в расчете ПП, однако последний подход дает завышенные значения спинового магнитного момента на 0.3  $\mu_B$  по сравнению с методом ПП ЛППВ.

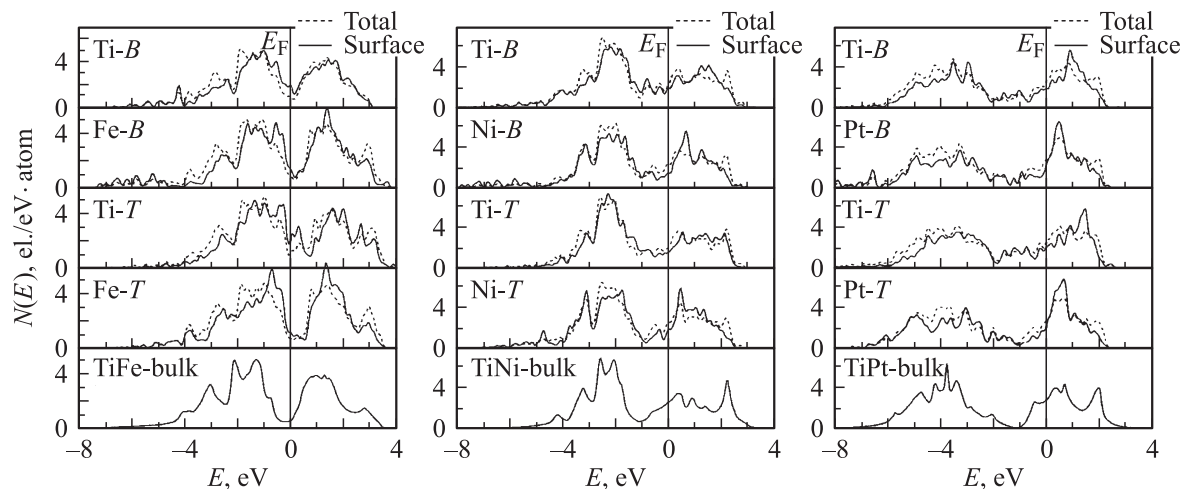
Анализ локальных плотностей электронных состояний Н–TiMe(001) для двух вариантов окончания поверхности показал, что водород вносит лишь незначительные изменения в структуру поверхностных электронных состояний (ПЭС) (рис. 2). Как и в чистых металлах, водородная зона располагается ниже дна  $d$ -зоны сплава. Так, Н  $s$ -состояния расположены ниже энергии  $-6$  eV для поверхности, оканчивающейся Ti, и лежат на 1–2 eV выше для поверхности, оканчивающейся металлом (рис. 2). Анализ парциальных ПЭС (рис. 3) позволяет выделить конкретные состояния, ответственные за гибридизацию водорода с металлическими состояниями, а также определить их симметрию. Из рис. 3 видно, что связь в ямочной позиции для двух окончаний поверхности Н–TiMe(001) образуется путем  $s-d_{xy}$ -гибридизации состояний Н и поверхностного Ti(Me), а также  $s-d_{3z^2-r^2}$ -гибридизации Н и подповерхностного Me (Ti). Водород влияет на состояния центрального слоя лишь косвенно, через гибридизацию с его ближайшими соседями. Наибольшие сдвиги



**Рис. 2.** Локальные ПЭС для двух окончаний поверхности  $\text{H-TiNi}(001)$ . ПЭС для  $\text{TiNi}(001)$  показаны пунктирными линиями. Символы  $S$  и  $C$  обозначают поверхностный и объемный слои, а  $S-1$ ,  $S-2$  — соответствующие подповерхностные слои.



**Рис. 3.** Парциальные ПЭС водорода и металлов в поверхностном (сплошная линия) и в подповерхностном (штриховая линия) слоях для  $\text{H/TiFe}(001)$  с водородом в ямочной позиции.



**Рис. 4.** Эволюция поверхностной электронной структуры при адсорбции водорода в мостиковых и вершинных позициях в системе  $H-TiMe(110)$  ( $Me = Fe, Ni$  и  $Pt$ ).

центров тяжести металлических зон наблюдаются для тех состояний, которые непосредственно вовлечены в образование связи с водородом. Интересно отметить, что область относительно высокой зарядовой плотности наблюдается в направлении  $H-Me$  для обоих окончаний поверхности (001), причем это имеет место, несмотря на то что атомы титана являются ближайшими соседями для водорода в системах  $Me/TiMe(001)$ . Подобное поведение характерно и для объемных сплавов.

3.1. Адсорбция водорода на поверхности (110). На поверхности  $TiMe(110)$  рассматривалось несколько возможных высокосимметричных позиций для водорода (рис. 1). В случае поверхности (110) в одном слое находятся атомы титана и металла, и данная поверхность является стехиометрической. На рис. 4 приведены полные и поверхностные ПЭС для изученных систем с атомами водорода, адсорбированными в вершинных и мостиковых позициях, полученные в псевдопотенциальном подходе. Отметим, что хотя в псевдопотенциальном подходе структура незанятых уровней в суперъячеечных расчетах воспроизводится хуже по сравнению с методом ПП ЛППВ, но изменения электронной структуры в зависимости от положения водорода на поверхности находятся в хорошем согласии с результатами расчета ПП ЛППВ. Поглощение водорода приводит к повышению значения плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  практически для всех четырех положений водорода на поверхности  $TiFe(110)$  по сравнению со значением для объема. При этом больший вклад в  $N(E_F)$  на поверхности вносят атомы Fe поверхностного слоя, тогда как в случае  $H-TiMe(110)$  с  $Ni, Pd, Pt$  основной вклад в  $N(E_F)$  вносят атомы Ti. В обоих методах адсорбция водорода менее выгодна в вершинной позиции над атомом титана (Ti-T). В случае вершинных позиций Ti-T и Fe-T связующие состояния H лежат ближе к уровню Ферми. Для структур с водородом в мостиковых позициях (Ti-B или Fe-B) связующие состояния H-Fe

и H-Ti появляются ниже дна  $d$ -зоны сплава, как и в случае водорода, адсорбируемого в ямочной позиции на поверхности  $TiMe(001)$ . Центр тяжести водородной зоны смещен приблизительно на 2 eV по сравнению с положением дна вершинных позиций. Влияние водорода ограничивается лишь поверхностным слоем, тогда как в подповерхностном слое изменения, вызванные адсорбцией водорода, незначительны. Заметим, что в случае поверхности (110) межплоскостные расстояния превышают соответствующие для поверхности (001). Кроме того, релаксация самой поверхности (110) меньше, чем поверхности (001). При адсорбции водорода в вершинной позиции имеет место гибридизация  $s$ -орбиталей H с большим количеством  $d$ -орбиталей различной симметрии по сравнению со случаем адсорбции водорода в мостиковой позиции. Это связано с тем, что в вершинной позиции состояния водорода попадают в энергетическую область локализации валентной зоны металлов, составляющих сплав (преимущественно  $d$ -зона  $Me$ ). Образование связующих H- $Me$  состояний с высокими энергиями связи сопровождается также опустошением  $d$ -состояний в нижней части  $d$ -зоны металла. Анализ парциальных ПЭС позволил выявить состояния, ответственные за образование связи металл-водород на поверхности исследованных сплавов. Локальный характер взаимодействия металл-водород обусловлен тем, что положение водородной зоны сильно зависит от геометрии адсорбции.

Наибольшая энергия адсорбции, равная  $-0.54$  eV, была получена для позиции Fe-B в расчете ПП ЛППВ для  $H-TiFe(110)$ . Как видно из табл. 2, значение, меньшее на 0.07 eV, получено при учете полной релаксации в рамках подхода ПП. Вывод о большей стабильности данной конфигурации может быть сделан и на основе анализа поверхностных ПЭС. В этом случае, как и в объемном сплаве, уровень Ферми находится в минимуме ПЭС. Энергия связи водорода на поверхности  $TiFe(110)$  изме-

**Таблица 2.** Энергии адсорбции  $E_{ad}$  и связи  $E_b$ , а также расстояние  $h_0$  от равновесного положения адсорбата до поверхностного слоя (в случае вершинных позиций до соответствующего атома), полученные методом псевдопотенциалов с GGA91 приближением для обменно-корреляционного функционала

Позиция адсорбции	$-E_{ad}, eV$	$-E_b, eV$	$h_0, \text{Å}$
TiFe(110)			
Ti-T	-0.37, -0.21*	2.00, 2.16*	1.75, 1.80*
Fe-T	0.24, 0.10*	2.63, 2.46*	1.57, 1.60*
Ti-B	0.29, 0.36*	2.67, 2.74*	1.17, 1.13*
Fe-B	0.47, 0.54*	2.85, 2.92*	0.81, 0.94*
F1	0.53	2.91	1.00
F2	0.57	2.85	0.80
TiCo(110)			
Ti-T	-0.24	2.14	1.72
Co-T	0.12	2.25	1.55
Ti-B	0.23	2.61	1.19
Co-B	0.30	2.68	0.75
F1	0.36	2.74	0.98
F2	0.30	2.68	0.72
TiNi(110)			
Ti-T	-0.13 (0.15)	2.25	1.72
Ni-T	0.13 (0.17)	2.50	1.54
Ti-B	0.35 (0.33)	2.73	1.12
Ni-B	0.29, 0.14* (0.32)	2.67, 2.52*	0.68, 0.64*
F1	0.35 (0.38)	2.73	1.15
F2	0.29 (0.32)	2.67	0.62
TiPd(110)			
Ti-T	-0.07	2.30	1.71
Pd-T	-0.11	2.13	1.64
Ti-B	0.33	2.70	1.07
Pd-B	0.14, 0.27*	2.52, 2.65*	0.75, 0.92*
F1	0.32	2.70	0.95
F2	0.13	2.51	1.08
TiPt(110)			
Ti-T	-0.31	2.06	2.00
Pt-T	0.04	2.42	1.63
Ti-B	0.25	2.63	1.06
Pt-B	0.07	2.44	0.79
F1	0.25	2.63	1.07
F2	0.014	2.39	0.95

Примечание. Символом \* отмечены результаты, полученные методом ПП ЛППВ, в круглых скобках приведены результаты расчета методом проекционных присоединенных волн [27].

няется от  $-2.16$  до  $-2.92$  eV в зависимости от рассматриваемой конфигурации. Согласно данным работы [28], энергия связи водорода с  $3d$ -металлами составляет порядка  $-3$  eV. Отметим, что изменение числа слоев в пленке (110) до семи в псевдопотенциальном расчете ведет к изменениям в энергии адсорбции  $\sim 50$  meV. Анализ распределения зарядовых плотностей в плоскостях, перпендикулярных поверхности (110), для различных

положений адсорбции показал, что при адсорбции водорода в вершинной позиции устанавливается сильная связь водорода с атомами того металла, над которым адсорбируется водород, тогда как в мостиковых позициях водород стремится установить связи с обоими компонентами сплавов. Это обуславливает энергетическую выгоду подобных положений адсорбции. Кроме того, адсорбция водорода в мостиковых позициях приводит к ослаблению межатомной связи поверхностных атомов, что может индуцировать фазовый переход или реконструкцию поверхности. Дальнейшая диффузия водорода в глубь материала приводит к образованию гидридных фаз. Известно, что водород в гидриде TiFeH предпочитает именно мостиковую позицию между двумя атомами железа, выстраиваясь в цепочки.

Отметим, что расчет электронных характеристик поверхности в рамках метода ПП ЛППВ обнаруживает их чувствительность к выбору ряда параметров, используемых в расчете, таких как количество плоских волн, энергия обрезания, значений максимальных векторов прямой и обратной решетки, по которым проводится суммирование, и др. Кроме того, проведение полной релаксации системы требует больших вычислительных затрат. Проведенные псевдопотенциальные расчеты показали, что влияние водорода на положение поверхностных атомов в сплавах существеннее, чем в чистых металлах, и это необходимо учитывать для количественных оценок энергии системы. Из табл. 2 видно, что при заполнении  $d$ -зоны второго компонента сплава разница в энергии адсорбции между мостиковыми позициями становится меньше, а начиная с TiNi мостиковая позиция между атомами титана становится более выгодной для адсорбции водорода. Разница между энергиями для этих позиций в TiNi была найдена равной  $0.06$  eV, тогда как практически одинаковые значения получены при использовании нами метода проекционных присоединенных волн [27]. Из анализа поверхностных ПЭС TiCo(Ni, Pd, Pt) видно, что по сравнению с ситуацией в TiFe наблюдается смещение титанового пика в сторону уровня Ферми вследствие заполнения  $d$ -зоны второго компонента сплава. При адсорбции водорода плотность состояний на уровне Ферми меняется не столь существенно для систем с изоэлектронными металлами Ni, Pd, Pt, как для поверхности TiMe(001).

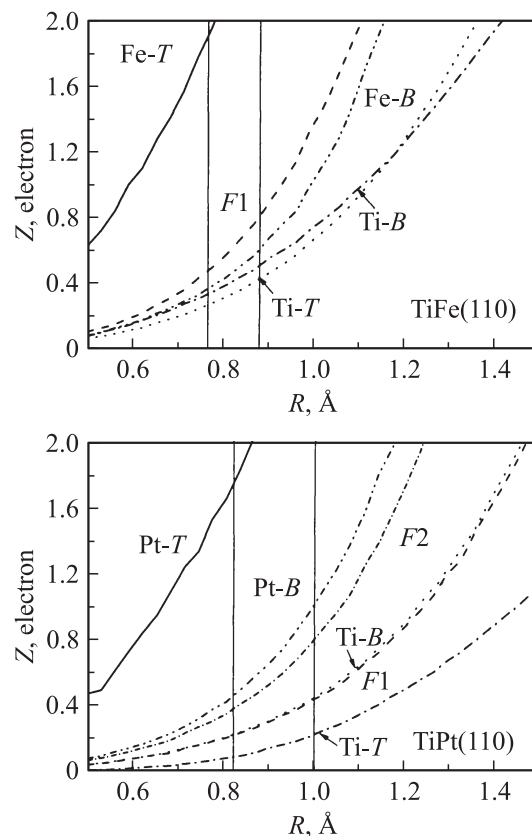
В работе [15], в которой исследовалась адсорбция водорода на поверхности Fe(110), было показано, что псевдотрехкратно координированная ямочная  $F$ -позиция более предпочтительна для адсорбции водорода (на  $0.14$  eV) по сравнению с мостиковой позицией. В случае сплавов  $B2$ -TiMe имеются две позиции такого типа, которые различаются ближайшими соседями в поверхностном слое. В случае  $F1$  имеются два ближайших атома титана и один атом железа, тогда как для  $F2$ -позиции ближайшими являются два атома железа и один атом титана (рис. 1). Расчеты показали (табл. 2), что на поверхности TiFe(110) энергия адсорбции водорода в  $F1$



действительно больше, чем для мостиковой Fe-B позиции, как и для Fe(110). Более того, полученное значение энергии адсорбции для F1-позиции ( $-0.53$  eV) близко по величине к энергиям, рассчитанным в работе [15] для данной позиции на поверхности Fe(110)  $-0.53$  и  $-0.62$  eV в зависимости от степени покрытия (0.25 или 0.5 монослоя). Аналогичный результат (предпочтительность адсорбции водорода в F1-позиции) получен для системы H-TiCo(110), тогда как для TiNi(110) значения энергий адсорбции в позициях F1 и Ti-B равны. На поверхности TiPt(110) водород при релаксации смещается из позиции F1 в Ti-B. Проведенный расчет с водородом в F2-позиции на поверхности титановых сплавов показал, что он релаксирует в мостиковую позицию между атомами железа в TiFe, TiCo и TiNi, чего не наблюдается для двух сплавов конца исследованной серии.

Если предположить, что связь между адсорбатом и металлом носит преимущественно ковалентный характер, что имеет место для металлов с не полностью заполненной  $d$ -оболочкой, то водород предпочитает такие позиции адсорбции на поверхности, которые могут обеспечивать приблизительно один электрон для образования связи с его  $1s$ -электроном. Для понимания особенностей связи водорода для разных геометрий адсорбции на поверхности сплавов были рассчитаны заряды в сферах, радиусы которых были равны половине длины связи H-Me, а их центр находился в точке, равной половине расстояния между поверхностным слоем и водородом. Поскольку в вершинной позиции  $3d_{z^2}$ -орбитали практически полностью заняты, именно с этим фактом может быть связана меньшая предпочтительность данной позиции на поверхности Fe(110). В то же время в ямочных позициях водород может быть связанным с делокализованными электронами  $s$ -,  $p$ -типа. Расчеты парциальных ПЭС показывают, что сдвиги центров тяжести  $s$ -,  $p$ -зон в системах с адсорбированным водородом в ямочных позициях относительно их положений для чистых поверхностей более существенны, чем сдвиги центров тяжести соответствующих  $d$ -зон ( $3d_{xy}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{xz}$ ). В вершинных позициях связь водорода осуществляется с более локализованными  $3d_{z^2}$ -орбиталями, что также отражается на кривых ПЭС.

На рис. 5 приведены зависимости заряда от радиуса сфер, расположенных в высокосимметричных позициях адсорбции на поверхностях TiFe и TiPt. Практически для всех позиций, за исключением Me-T, заряд в сферах меньше одного электрона. Вершинные позиции над атомами железа, кобальта и никеля являются транзитными позициями из-за перераспределения заряда между титаном и вторым компонентом сплава вследствие сильной гибридизации орбиталей сплава. Адсорбция водорода в вершинных позициях на TiPd(110) и TiPt(110) невыгодна, что может быть связано с тем, что металлы (Pd, Pt) имеют практически заполненные  $d$ -зоны. Самыми невыгодными позициями для адсорбции водорода во всех сплавах найдены вершинные позиции над атомом



**Рис. 5.** Зависимость заряда от радиуса сфер, расположенных над позициями адсорбции водорода на поверхностях TiFe(110) и TiPt(110). Сферы центрированы в точках, равных половине расстояния от водорода до ближайшего поверхностного атома. Вертикальными линиями показаны расстояния, равные половине длины связи H-Me в вершинных позициях.

титана. В титане, имеющем только два  $d$ -электрона,  $d_{z^2}$ -орбитали являются практически незанятыми, и поэтому водород не может образовать стабильную связь в этой позиции, в том числе и с  $s$ -орбиталями титана. Изменение геометрии адсорбции в ряду TiNi-TiPd-TiPt обусловлено тем фактом, что сила связи между атомами Me увеличивается как при заполнении  $d$ -зоны, так и в ряду металлов, изоэлектронных никелю, поэтому водороду сложнее внедриться в мостиковую позицию Me-Me на поверхности. Согласно схеме, предложенной Моринойгой с соавторами в работе [29], водороду в бинарных AB-сплавах трудно внедриться в кластеры, если связь B-B сильнее, чем A-A и A-B. Внедрение водорода в мостиковые позиции должно сопровождаться значительными искажениями решеток титановых сплавов. Так, в гидриде TiNiH<sub>1.4</sub> наблюдаются сильные смещения атомов никеля, тогда как атомы титана остаются на позициях, близких к тем, которые они занимали в исходном B2-сплаве, при этом структура гидрида изменяется существенней, чем в гидридах TiFe. Отметим также, что энергия связи в Ti-B позиции в TiFe практически такая, как и в конце серии. В мостиковых

позициях связь водорода с металлом устанавливается через взаимодействие водорода с орбиталями типа  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ , а также с делокализованными  $s$ -,  $p$ -электронами. Стабильность  $F1$ -позиции, отмеченная ранее, может быть связана также с тем фактом, что в этой позиции водород взаимодействует с двумя компонентами сплавов одновременно.

Полученные энергии адсорбции позволяют оценить величину энергетического барьера для диффузии водорода из  $F1$ -позиции в ближайшую  $F1$ -позицию через транзитные позиции  $Ti-B$  и  $Fe-B$  в  $TiFe$ . Энергетический барьер через  $Ti-B$  (0.18 eV) ниже на 0.05 eV, чем через  $Fe-T$  позицию. Этот барьер еще меньше в  $TiCo$  (0.13 eV) и практически отсутствует в  $TiNi$ . Небольшой энергетический барьер через транзитную позицию  $Ti-B$  позволяет водороду легко переходить между двумя ближайшими  $F1$ -позициями.

#### 4. Заключение

Таким образом, впервые проведено исследование из первых принципов адсорбции водорода на поверхности  $B2$ -сплавов титана в зависимости от окончания поверхности и положения адсорбата. Определены наиболее стабильные положения водорода на поверхностях (001) и (110). Показано, что адсорбция водорода более предпочтительна на поверхности  $B2-TiMe(001)$ , оканчивающейся титаном. В случае поверхности  $TiFe(001)$ , оканчивающейся железом, магнетизм в поверхностных слоях уменьшает энергию сорбции по модулю на  $\sim 0.1$  eV. Релаксационные эффекты изменяют величину энергии адсорбции на  $\sim 0.10-0.25$  eV, хотя в целом не изменяют тенденции, полученной для идеальных пленок. Энергия адсорбции водорода на титановом окончании поверхности (001) понижается по модулю при заполнении  $d$ -зоны подповерхностного металла в ряду исследованных сплавов. На поверхности стехиометрического состава  $B2-TiMe(110)$  мостиковая позиция между атомами  $Me$  оказалась более предпочтительной для адсорбции водорода в начале титановой серии ( $TiFe$ ,  $TiCo$ ), однако титановая мостиковая позиция более предпочтительна в случае сплавов  $TiNi$ ,  $TiPd$  и  $TiPt$ . Энергии адсорбции водорода в ямочных трехкратно координированных  $F$ -позициях на поверхности  $B2-TiMe(110)$  существенно зависят от локального окружения позиции адсорбции. На поверхностях  $TiFe(110)$  и  $TiCo(110)$  энергия адсорбции водорода в  $F1$ -позиции (с преобладанием титана, но в которой водород находится ближе к  $Fe(Co)$ ) выше, чем для мостиковой позиции  $Me-B$ , тогда как на поверхностях  $TiNi(110)$  и  $TiPd(110)$  значения энергий адсорбции в позициях  $F1$  и  $Ti-B$  практически равны, а на поверхности  $TiPt(110)$  водород при релаксации из  $F1$  смещается в позицию  $Ti-B$ . Анализ плотностей электронных состояний позволил вскрыть микроскопическую природу локальной химической активности металлических поверхностей и специфических взаимодействий между

адсорбатом и атомами подложки, которые могут быть определяющим фактором кинетики реакций твердое тело–газ. Показано, что наиболее существенные сдвиги центров тяжести зон наблюдаются для тех состояний, которые непосредственно взаимодействуют с водородом. Взаимодействие водород–металл существенно зависит от положения адсорбируемого атома на поверхности. Более предпочтительными позициями для адсорбции на поверхности являются те, которые могут обеспечить приблизительно один электрон для образования связи с  $1s$ -электроном водорода.

#### Список литературы

- [1] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фёлькиля. Мир, М. (1981). 480 с.
- [2] S.V. Mankovsky, A.A. Ostroukhov, V.M. Floka, V.T. Tcherepin. *Vacuum* **48**, 245 (1997).
- [3] С.В. Маньковский, В.Т. Черепин. *Металлофизика и новейшие технологии* **19**, 19 (1997).
- [4] Yu.M. Koroteev, A.G. Lipnitskii, E.V. Chulkov, I.I. Naumov. *Phys. Low-Dim. Struct.* **9/10**, 85 (1998).
- [5] Yu.M. Koroteev, A.G. Lipnitskii, E.V. Chulkov. *Phys. Low-Dim. Struct.* **5/6**, 175 (1999).
- [6] G. Canto, R. de Coss, D.A. Papaconstantopoulos. *Surf. Rev. Lett.* **6**, 719 (1999).
- [7] G. Canto, R. de Coss. *Surf. Sci.* **465**, 59 (2000).
- [8] Yu.M. Koroteev, A.G. Lipnitskii, E.V. Chulkov, V.M. Silkin. *Surf. Sci.* **507–510**, 199 (2002).
- [9] S.E. Kulkova, D.V. Valujsky, G. Lee, J.S. Kim, Y.M. Koo. *Phys. Rev. B* **65**, 85410 (2002).
- [10] G. Lee, J.S. Kim, Y.M. Koo, S.E. Kulkova. *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 403 (2002).
- [11] E. Gonzales, P. Jasen, N.J. Castellani, A. Juan. *Solid State Commun.* **131**, 81 (2004).
- [12] S.E. Kulkova, V.E. Egorushkin, D.I. Bazhanov, S.V. Eremeev, S.S. Kulkov. *Comp. Mat. Sci.* **36**, 102 (2006).
- [13] A. Eichler, J. Hafner, G. Kresse. *J. Phys: Cond. Matter* **8**, 7659 (1996).
- [14] G. Kresse, J. Hafner. *Surf. Sci.* **459**, 287 (2000).
- [15] D.E. Jiang, E.A. Carter. *Surf. Sci.* **457**, 85 (2003).
- [16] B. Hammer, J.K. Norskov. *Surf. Sci.* **343**, 211 (1995).
- [17] B. Hammer, M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3487 (1995).
- [18] P. Kratzer, B. Hammer, J.K. Norskov. *Surf. Sci.* **359**, 45 (1996).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.M. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *Wien2k. Vienna University of Technology, Austria* (2001). 161 p.
- [20] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [21] G. Kresse, J. Furthmüller. *Comp. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [22] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [23] G. Kresse, J. Hafner. *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, 8245 (1994).
- [24] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [25] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [26] E.A. Brandes, G.B. Brook. *Smittels metals references book*. 7th ed. Butterworth-Heinemann, London (1992). 506 p.
- [27] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [28] C.M. Varma, A.J. Wilson. *Phys. Rev. B* **22**, 3795 (1980).
- [29] H. Yukawa, Y. Nakatsuka, M. Morinaga. *Solar Energy Mater Solar Cells* **62**, 75 (2000).