

# Электронная структура и свойства гидридов титана с высоким содержанием водорода

© В.С. Демиденко, И.А. Нечаев, В.И. Симаков

Сибирский физико-технический институт при Томском государственном университете,  
634050 Томск, Россия

(Поступила в Редакцию 15 апреля 1997 г.)

Для расчета электронной структуры гидридов титана использован новый метод, позволяющий учитывать эффекты дальнего порядка в неметаллических подрешетках. Установлено хорошее согласие с результатами по рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Дано описание парамагнитной восприимчивости. Проанализирован вклад эффектов водородно-вакансионного упорядочения в характеристики электронной структуры.

В основе причины сочетания уникальных многофункциональных свойств водорода в металлах, вероятнее всего, лежит сильная зависимость электронной структуры гидридов от состава и степени атомного упорядочения в неметаллической подрешетке. В литературе [1,2] накоплен обширный экспериментальный материал, дающий прямую или косвенную информацию об электронной структуре гидридов металлов. Однако практически отсутствуют результаты ее расчета, выполненные на основе "первых принципов" для концентрированных нестехиометрических составов, а тем более с учетом водородно-вакансионного упорядочения.

В настоящей работе представлены результаты расчета электронной структуры кубических гидридов титана с высокой концентрацией водорода, выявлены эффекты влияния водородного упорядочения на электронную структуру, проведено сравнение с экспериментальными данными по рентгеновской эмиссионной спектроскопии и парамагнитной восприимчивости.

Электронная структура кубических гидридов титана с отношением числа атомов в элементарной ячейке  $H/Ti$  в интервале от 0.73 до 2 рассчитана с помощью метода, развитого в [3,4]. При расчетах за исходные электронные конфигурации титана и водорода брали атомные  $3d^24s^2$  и  $1s^1$  [5]. Обмен учитывали по Слэтеру. Параметры ГЦК-решетки гидридов находили по данным [6,7], исходя при необходимости из условия равенства атомных объемов титана в кубической и тетрагональной структурах.

Полученные в работе с помощью обобщенной на случай комплексного энергетического спектра схемы [8] плотности электронных состояний сопоставлены на рис. 1, *a-c* с известными результатами [9] по рентгеновской эмиссионной спектроскопии. На рис. 1, *a* слева направо стрелками указано положение локального возрастания и пика плотности электронных состояний для водородной полосы стехиометрического дигидрида титана. Их положение, следующее из расчета настоящей работы для  $TiH_2$ , детально согласуется с [5], но, как видно из рисунка, неудовлетворительно отражает тонкую структуру эмиссионной полосы  $K_{\beta_{2,5}}$ , которая отражает общую плотность *spd*-состояний ниже уровня Ферми. Такое различие можно связать с небольшим отклонением от стехиометрии исследованного в [9] образца. Поскольку в этом случае энергия упорядочения в подсистеме

водород-вакансия еще невелика, при температуре эксперимента, по-видимому, проявляется эффект беспорядка в распределении водорода по междоузлиям. Действительно, указанное расхождение уменьшается, если эксперименту сопоставить, что и сделано на рис. 1, *a*, расчет для плотности состояний для разупорядоченного  $TiH_{1.9}$ .

Для  $TiH_{1.8}$  и  $TiH_{1.6}$  ситуация более однозначная. Так, оказывается, что низкоэнергетический наплыв у  $K_{\beta_{2,5}}$ -полосы связан с деформацией *a*-зоны, генетически принадлежащей атомам водорода, упорядоченно расположенным в междоузлиях металлической матрицы. Для состава  $TiH_{1.6}$  экспериментально выявляется даже наличие глубокой долины между дном *d*-зоны и "водородными" состояниями (провал интенсивности  $K_{\beta_{2,5}}$ -полосы в окрестности 0.35 Ry). Определенная по основанию ширина  $M_{2,3}$ -полосы, как представляется, характеризует разницу между уровнем Ферми гидридов и высокоэнергетическим пиком плотности состояний, деформированной упорядочением, так как именно эта величина, равная  $\approx 0.4$  Ry, близка к значению 0.34 Ry [9].

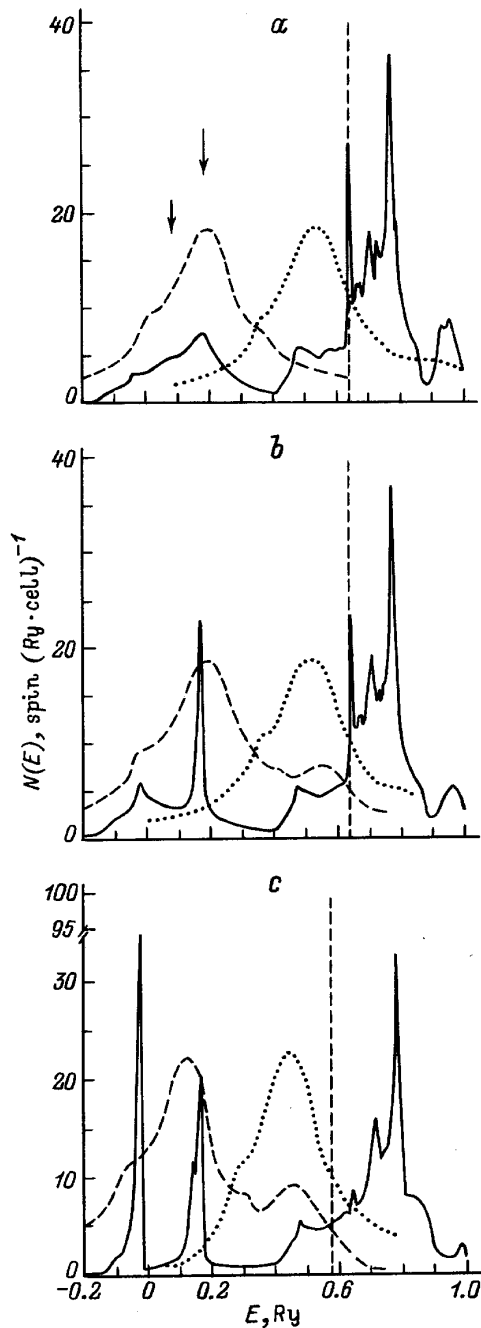
Как видно, в целом теория [3] обеспечивает вполне удовлетворительное согласие с экспериментом для структур типа  $CaF_2$  при условии существования в исследуемых гидридах титана полного для данного состава водородно-вакансионного порядка на неметаллических подрешетках. В случае полного атомного беспорядка в этих гидридах расчет выявляет интенсивное затухание состояний низкоэнергетических "водородных" полос, вырождение плотности состояний для них в гладкие полуплоские кривые.

При уменьшении содержания водорода относительно дигидрида наблюдается заметное падение плотности состояний на уровне Ферми (рис. 1, *a-c*). Имеющиеся в [1] данные по электронной теплоемкости  $\gamma_e(TiH_{1.95}) = 11 \cdot 10^{-4} \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$  и  $\gamma_e(TiH_{1.75}) = 9 \cdot 10^{-4} \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$  согласуются с указанной тенденцией. Расчет  $\gamma_e$  без учета вклада электрон-фононного взаимодействия дает близкое соотношение этих величин, но, как и следовало ожидать, несколько меньшие значения.

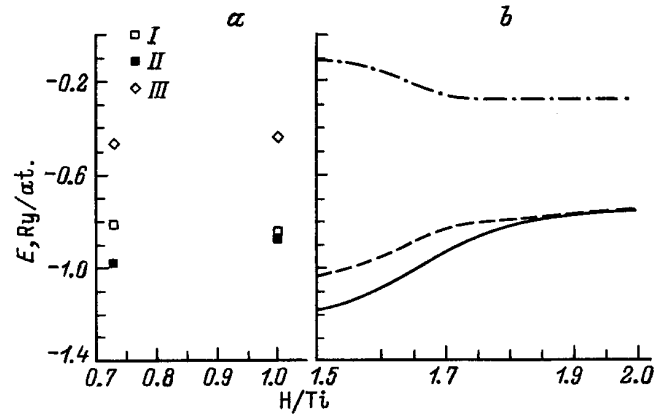
Переход от группы тетрагональных гидридов  $TiH_2$ ,  $TiH_{1.9}$ ,  $TiH_{1.8}$  к кубическому  $TiH_{1.6}$  четко коррелирует с наблюдаемым на рис. 1 смещением уровня Ферми с пика плотности состояний, возникновение которого

связано с плоской двукратно вырожденной  $d$ -зоной. Это подтверждает выдвинутые в [8] представления о янтеллеровском механизме тетрагональности дигидрида титана и подчеркивает важность электронного фактора в равновесных свойствах системы Ti-H.

Концентрационное изменение электронной структуры гидридов титана приводит к интересной особенности в полной электронной энергии, отсчитанной от значения энергии  $d$ -резонанса титана в каждом гидриде. На рис. 2 выявляется интенсивное снижение указанной характери-



**Рис. 1.** Плотность электронных состояний разупорядоченного гидрида  $\text{TiH}_{1.9}$  (a) и упорядоченных гидридов  $\text{TiH}_{1.8}$  (b),  $\text{TiH}_{1.6}$  (c). Эксперимент [9]: штриховая линия —  $K_{\beta_{2,5}}$ , пунктир —  $M_{2,3}$  (произвольные единицы интенсивности).



**Рис. 2.** Электронная энергия, отсчитанная от  $d$ -резонанса титана в системе Ti-H. a — диапазон составов 2: I, II — полная энергия для структур типа NaCl и  $\text{CaF}_2$  соответственно, III — среднее по структурам значение вклада  $d$ -состояний. b — диапазон составов 1: штриховая линия — полный порядок, сплошная — полный беспорядок, штрихпунктирная — вклад  $d$ -состояний.

стики, что свидетельствует о росте энергии связи [10] при уменьшении содержания водорода в однофазных [7] гидридах диапазона составов 1. Результаты расчета для диапазона составов 2 соответствуют моделированию свойств гидридов в однофазном состоянии с использованием параметров решетки  $\chi$ -фазы  $\text{TiH}_{0.73}$  со структурой типа NaCl [8]. Как видно из рис. 2, и для структуры NaCl, и для  $\text{CaF}_2$  значения электронной энергии гидридов сравнимы со значением аналогичной величины для дигидрида титана. Важный эффект выявляется при сопоставлении полной электронной энергии с вкладом в нее энергии  $d$ -зоны. Для составов с  $\text{H}/\text{Ti} \leq 1$  он составляет почти 40%, тогда как в интервале  $1.5 \leq \text{H}/\text{Ti} \leq 2$  его доля значительно ниже. Причем в интервале 1.7–1.5 вклад  $d$ -зоны в энергию интенсивно падает, что, естественно, свидетельствует о нарастании роли "водородных" состояний в энергии и энергетической выгодности упорядоченного состояния.

В принципе причина такой разницы величины вкладов в энергию  $d$ -состояний для диапазонов составов 1 и 2 понятна из качественных соображений. Это следует из того, что переход от  $\text{H}/\text{Ti} = 2$  к  $\text{H}/\text{Ti} \leq 1$  сопровождается исчезновением одной из низкоэнергетических "водородных"  $s$ -зон, а это в свою очередь приводит к смещению уровня Ферми вверх к центру  $d$ -зоны. Наглядным свидетельством последнего является рис. 3, на котором представлена плотность состояний моногидрида титана с кристаллической структурой типа NaCl.

Явное отличие соотношения вклада "водородных" и "титановых"  $d$ -состояний в полную энергию гидридов титана для диапазонов 1 и 2 проявляется в эксперименте. Так, согласно [11], происходит кардинальное изменение вида изотерм растворимости водорода в титане при  $\text{H}/\text{Ti} \leq 1$  вне зависимости от давления водорода и температуры.

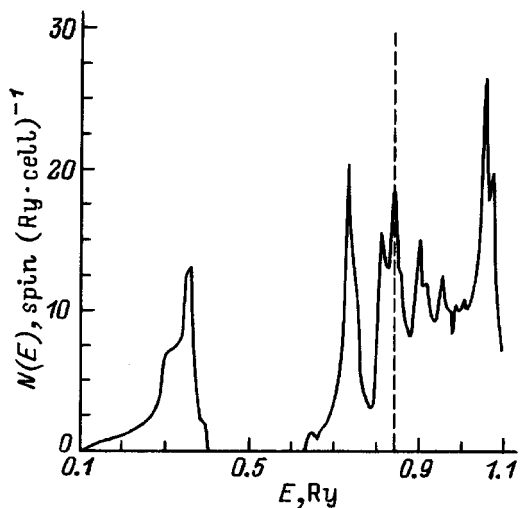


Рис. 3. Плотность электронных состояний моногидрида титана со структурой типа NaCl.

Изложенные результаты позволяют обратиться к вопросу о вкладе плотности состояний в концентрационную зависимость парамагнитной восприимчивости гидридов титана. Вообще говоря, ситуация не является простой. Действительно, в [2] подчеркнуто, что для дигидрида титана этот вклад много меньше наблюдаемого значения восприимчивости. Объяснить такой факт большим обменным усилением нельзя, поскольку за счет наличия электронов водорода в зонных состояниях экранирование межэлектронного взаимодействия в гидридах должно быть эффективнее, чем в титане. Поэтому следует ожидать низких значений эффективного параметра обменного взаимодействия и как следствие предположить условие почти полной взаимной компенсации доли спиновой восприимчивости от эффекта обменного усиления и диамагнитной составляющей. Тогда для парамагнитной восприимчивости имеем [12]

$$\chi \approx 2\mu_b^2 N(\epsilon_F) + \chi_{orb}^s + \chi_{orb}^d \quad (1)$$

Здесь  $\mu_b$  — магнетон Бора,  $N(\epsilon_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми,  $\chi_{orb}^s$  и  $\chi_{orb}^d$  — вклады  $s$ - и  $d$ -подсистем в полную восприимчивость гидридов  $\chi_{orb}$ . Прямой расчет  $\chi_{orb}$  и ее оценка из экспериментальных данных дают большой разброс величин  $(100-200) \cdot 10^{-6}$  CGSM un./mol. Для определенности воспользуемся следующим из [13,14] формальным соотношением

$$\sum_{l=0,2} \frac{\chi_{orb}^l}{E_l} \approx \sum_{l=0,2} \frac{1}{W_l^2} \quad (2)$$

где  $l$  — орбитальный момент,  $E_l$  и  $W_l$  — соответствующие  $s$ - и  $d$ -зонные энергии и ширины зон. В нашем случае, согласно расчету, значения  $W_l$  мало меняются в зависимости от состава. Тогда из рис. 2 следует, что (1)

можно дополнительно упростить, заменив суммарное значение  $\chi_{orb}$  константой. Действительно, для диапазона составов 2 постоянство отношения энергий  $E_s$  и  $E_d$  это явно допускает, а для диапазона 1 эти величины изменяются противоположным образом и падение  $\chi_{orb}^d$  с уменьшением концентрации водорода должно компенсироваться возрастанием  $\chi_{orb}^s$ , чтобы сохранить правую часть (2).

На рис. 4 представлены результаты, в которых независимо от содержания водорода  $\chi_{orb} = 178 \cdot 10^{-6}$  CGSM un./mol, причем она определена как разность между экспериментальным значением  $\chi$  для  $TiH_2$  [1] и вычисленной по плотности состояний дигидрида титана паулиевской восприимчивостью. Как оказалось, сделанные приближения обеспечивают удовлетворительное описание экспериментальной кривой для диапазона 1. Вклад перехода порядок-беспорядок в общую парамагнитную восприимчивость мал, он возрастает при разупорядочении на величину, вряд ли различимую экспериментально. Для диапазона 2 представлены результаты, прогнозируемые для однофазного состояния. Видно, что парамагнитная восприимчивость гидридов однофазных составов в окрестности моногидрида титана должна быть такого же порядка, как и для дигидрида. Как принималось ранее, физические причины этого состоят в том, что исчезновение одной из  $s$ -полос водорода приводит к возврату уровня Ферми из минимума плотности состояний, формировавшегося у составов  $H/Ti = 1.5-1.6$ , в  $d$ -зону на острый, как показывает расчет, пик плотности состояний (рис. 3). Характерно, что этот пик уже не связан с плоской кривой дисперсии специальной симметрии, как в  $TiH_2$ . Поэтому для составов диапазона 2 если и следует ожидать неустойчивости решетки к тетрагональному искажению, то не по ян-теллеровскому механизму.

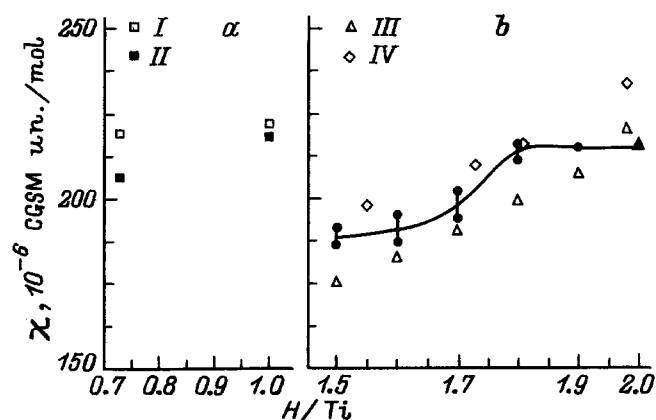


Рис. 4. Парамагнитная восприимчивость.  $a$  — диапазон составов 2: I и II — результаты расчета для структур типа NaCl и  $CaF_2$  соответственно,  $b$  — диапазон составов 1: эксперимент: III — 300 К [1], IV — 400 К [2]. Сплошная линия — теория. Размер "гантелей" отражает изменение паулиевской восприимчивости при переходе порядок-беспорядок.

Таким образом, сопоставление результатов расчета электронной структуры гидридов титана с данными по рентгеновской эмиссионной спектроскопии указывает на существование ярко выраженного водородного упорядочения в этом классе материалов. Вклад указанного эффекта различен в зависимости от изучаемых свойств. Так, изменение паулиевской восприимчивости от содержания водорода представляется решающим в общей зависимости измеряемой на опыте магнитной восприимчивости, но ее вклад мал и изменяется в пределах 5–17%.

В целом же фундаментальные свойства гидридов титана с высоким содержанием водорода явным образом связаны с особенностями изменения их электронной структуры от состава. В настоящей работе это прослеживается по изменению плотности состояний по мере перехода от тетрагональной фазы к кубической в ряду  $TiH_2$ – $TiH_{1.5}$  и в резком изменении соотношения вклада  $s$ - и  $d$ -подобных состояний в электронную энергию при переходе от моно- к дигидриду титана.

## Список литературы

- [1] Р.А. Андриевский, Я.С. Уманский. Фазы внедрения. Наука, М. (1977). 240 с.
- [2] П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Наука, М. (1985). 231 с.
- [3] И.А. Нечаев, В.И. Симаков, В.С. Демиденко. Изв. вузов. Физика, *10*, 57 (1995).
- [4] И.А. Нечаев, В.И. Симаков, В.С. Демиденко. Изв. вузов. Физика, *1*, 40 (1997).
- [5] M. Gupta. Solid State Commun. **29**, 47 (1979).
- [6] В.М. Азарх, П.И. Гаврилов. Кристаллография **15**, 2, 275 (1976).
- [7] И.О. Башкин, А.И. Колесников, Е.Г. Понятовский, А.М. Балагуров, Г.М. Миронова. ФТТ **37**, 12, 3744 (1995).
- [8] F.M. Mueller. Ann. Phys. **67**, 19 (1971).
- [9] В.В. Немошкаленко, М.М. Киндрат, В.П. Кривицкий. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **17**, 6, 975 (1981).
- [10] J.S. Folkner. Proc. Mater. Sci. **27**, 1 (1982).
- [11] А.Е. Вол. Строение и свойства двойных металлических систем. ГИФМЛ, М. (1962). Т. 2. 963 с.
- [12] В.С. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1000 с.
- [13] М. Козн, Г. Глэдстоун, М. Йенсин, Дж. Шриффер. Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов. Мир, М. (1972). 317 с.
- [14] J. Friedel, C.M. Sayers. J. Phys. Lett. **18**, 263 (1977).