

## Электронная структура и соотношение устойчивости фаз типа $\text{CaF}_2$ и $\text{NaCl}$ в системе $\text{Ti-H}$

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

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

(Поступила в Редакцию 13 февраля 1997 г.  
В окончательной редакции 24 июля 1997 г.)

Рассчитаны электронные структуры гидридов  $\text{TiH}_{0.73}$  и  $\text{TiH}$  с кристаллической структурой типа  $\text{NaCl}$  и  $\text{TiH}_{1.5}$ ,  $\text{TiH}_{0.73}$  и  $\text{TiH}$  со структурой типа  $\text{CaF}_2$ . Из оценки их температуры сверхпроводимости следует, что для фазы типа  $\text{NaCl}$  стехиометрического состава она должна быть существенно выше, чем у нестехиометрического. Результаты сопоставлены с характеристиками  $\chi$ -фазы гидроксида титана  $\text{TiH}_{0.73}$ , испытывающего сверхпроводящий переход при 4.3 К.

Смена типа кристаллической структуры в соединениях и твердых растворах приводит к изменению их физических свойств. Так, например, фазы внедрения типа  $\text{NaCl}$ -карбиды, оксиды и нитриды переходных элементов — обладают резким максимумом значений их температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  при стехиометрическом составе [1]. Сверхпроводящие твердые растворы  $\text{PdH}_x$  со структурой того же типа характеризуются одинаковой с [1] зависимостью  $T_c(x)/T_c^{\text{max}}$  [2]. В то же время в системе  $\text{Pt-H}$  не образуется аналогичной фазы, и, что интересно, она не обладает сверхпроводимостью [2]. В системе  $\text{Ti-H}$  водород занимает, как правило, тетраэдрические междоузлия (ТМ), а равновесным типом кристаллической структуры для этой системы при концентрации  $\text{H}$  больше чем 50 at.% является  $\text{CaF}_2$ . Несмотря на это, и в системе  $\text{Ti-H}$  обсуждаемая закономерность соответствия распределения элемента внедрения по октаэдрическим междоузлиям (ОМ) и сверхпроводимости, по-видимому, находит свое подтверждение в работе [3], где показано наличие достаточно высокой для гидридов  $T_c \sim 4.3 \text{ K}$  у синтезированной  $\chi$ -фазы  $\text{TiH}_{0.73}$ , обладающей структурой типа  $\text{NaCl}$  с небольшим ( $c/a = 0.95$ ) тетрагональным искажением. Поэтому сказанное делает актуальным выяснение значимости вклада электронного фактора в физические условия, запрещающие существование равновесных гидридов титана со структурой типа  $\text{NaCl}$  и уточнение особенности зависимости  $T_c$  гидридов титана от состава и структурного состояния.

Введем для обозначения типа кристаллической структуры верхние индексы  $nc$  и  $cf$ , что будет означать  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaF}_2$  соответственно. На рис. 1 представлена плотность электронных состояний гидроксида  $\text{Ti}(\text{H}^{cf})_{1.5}$ , вычисленная как и все приводимые далее, по модифицированной применительно к [5,6] схеме [7]. При расчете максимально возможный при данной концентрации порядок предполагался в элементарной ячейке ГЦК-решетки с параметром  $a = 8.3224 \text{ \AA}$ . [8]. Хорошее, а в окрестности уровня Ферми (вставка к рис. 1) и детальное согласие с экспериментом свидетельствует об упорядоченном расположении водорода в ТМ ГЦК-решетки титана. Причем, как показал расчет, это состояние является энергетически выгодным.

На рис. 2 представлены плотности состояний гипотетических кубических фаз (ГК-фаз) с  $\text{H/Ti} \leq 1$  с водородом, согласно [3], равновероятно распределенным по ОМ, и с водородом, упорядоченно расположенным с ТМ. При получении параметра ГЦК-решетки  $a = 7.8462 \text{ \AA}$  для этих гидридов пренебрегали тетрагональностью  $\chi$ -фазы  $\text{TiH}_{0.73}$  и исходили из условия инвариантности объема, приходящегося на атом. Из этого рисунка видно, что при отклонении от стехиометрии для обеих структур сильно размывается зона связующих  $s$ -состояний титана и водорода, тогда как состояния  $d$ -зоны, находящиеся ниже уровня Ферми, остаются практически неизменными для случая ГК-фаз типа  $\text{NaCl}$  и сильно трансформируются для  $\text{CaF}_2$ , способствуя устойчивости кубической решетки. Отметим, что, как показал анализ электронно-энергетического спектра

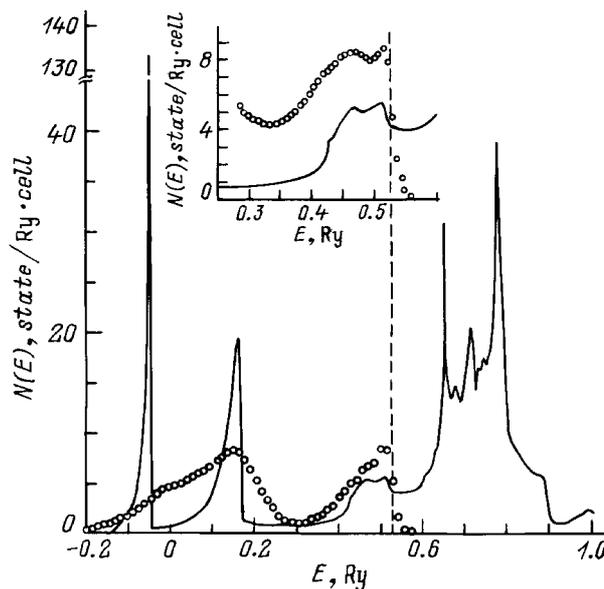


Рис. 1. Плотность электронных состояний упорядоченного гидроксида  $\text{Ti}(\text{H}^{cf})_{1.5}$ . Здесь и на рис. 2 вертикальной штриховой линией отмечен уровень Ферми. Светлыми кружками представлен фотоэлектронный спектр гидроксида  $\text{TiH}_{1.5}$  работы [4] с энергией фотона  $h\nu = 21 \text{ eV}$ , а на вставке с  $h\nu = 15 \text{ eV}$ .

Ti(H<sup>nc</sup>) и Ti(H<sup>nc</sup>)<sub>0.73</sub>, наблюдаемое экспериментально [3] тетрагональное искажение для  $\chi$ -фазы здесь не может быть связано с ян-теллеровским механизмом, как это было в TiH<sub>2</sub> [9], хотя значение энергии Ферми  $E_f$  для этих гидридов и соответствует резкому пику плотности состояний  $N(E)$ . В данном случае, по-видимому, причиной возникновения неустойчивости ГЦК-решетки гидроксида титана к тетрагональному искажению может стать большое значение величины  $\beta = \frac{1}{N(E_f)} \left( \frac{dN(E)}{dE} \right) \Big|_{E_f}$  [10].

Согласно [10], с учетом [11] для рассматриваемой системы со слабо зависящим от концентрации водорода [6] вкладом в энергию связи  $d$ -зоны  $E_{\text{bind}} \sim 0.3 \text{ Ry/atom}$  имеем возникновение неустойчивости, если  $\beta > \beta_{\text{cr}}$ , где  $\beta_{\text{cr}} = 14.7 \text{ Ry}^{-1}$ . Результаты вычислений  $\beta$  для всех исследованных систем представлены в табл. 1. Как хорошо видно, теоретическая модель в согласии с экспериментом [12] выделяет структуру типа NaCl как нехарактерную для разупорядоченных гидридов титана кубическую фазу, имеющую тенденцию к понижению симметрии посредством перехода типа смещения, что может служить микроскопическим обоснованием причин экспериментальных трудностей в получении стехиометрического гидроксида со структурой NaCl.

Очевидно, что и характеристики сверхпроводимости гидридов в разных структурных модификациях должны существенно различаться. В табл. 2 приведены результаты вычисления константы электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  и температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ . Для их оценки использовались стандартные подходы [14,15]. Фаза рассеяния для водородной подрешетки бралась как "взвешенное" среднее фаз рассеяния электрона с энергией Ферми на потенциале водорода и вакансии. Парциальные дебаевские частоты в гидроксидах определялись в плазменной модели "желе" [16], рас-

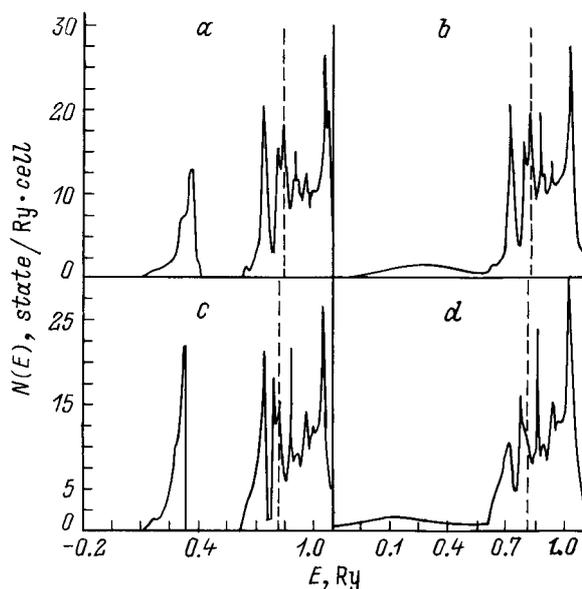


Рис. 2. Плотности электронных состояний гидридов Ti(H<sup>nc</sup>) (a), Ti(H<sup>nc</sup>)<sub>0.73</sub> (b), Ti(H<sup>cf</sup>) (c) и Ti(H<sup>cf</sup>)<sub>0.73</sub> (d).

Таблица 1. Значения параметра  $\beta$  (в  $\text{Ry}^{-1}$ ) для исследованных гидридов

	TiH <sub>1.5</sub>	TiH	TiH <sub>0.73</sub>
NaCl	—	24.6	28.9
CaF <sub>2</sub>	7.5	2.0	8.7

Таблица 2. Рассчитанные электрон-фононные характеристики рассматриваемых гидридов титана

Материал	$N(E_f)$ , state/Ry·atom	$M_{\text{H}} \langle \omega_D^2 \rangle_{\text{H}}$ , a.u.	$\theta_D$ , K	$\lambda$	$\lambda_{\text{Tl}}$	$T_c$ , K
Ti(H <sup>nc</sup> ) <sub>0.73</sub>	8.73	0.038	282	0.67	0.40	3.9 4.3[3]
Ti(D <sup>nc</sup> ) <sub>0.73</sub>	8.73	0.032	280	0.72	0.40	4.9 5.0[3]
Ti(H <sup>nc</sup> )	9.30	0.031	290	0.98	0.43	10.2
Ti(H <sup>cf</sup> ) <sub>1.5</sub>	1.65	0.113	318	0.33	0.21	< 0.1
Ti	—	—	380[13]	—	0.38[2]	0.27 0.39[2]

Примечание.  $M_{\text{H}}$  — масса водорода,  $\langle \omega_D^2 \rangle_{\text{H}}$  — средний квадрат дебаевской частоты колебаний водородной подрешетки,  $\theta_D$  — температура Дебая; для всех  $M_{\text{Tl}} \langle \omega_D^2 \rangle_{\text{H}} = 0.15 \text{ a.u.}$

пространенной на двухкомпонентную систему. Оценки  $\lambda$  и  $T_c$  для Ti(D<sup>nc</sup>)<sub>0.73</sub> сделаны с учетом ангармонического соотношения [14].

Из табл. 2 следует, что сильное влияние водорода в ТМ на плотность электронных состояний  $d$ -зоны негативно отражается на сверхпроводящих свойствах системы, а именно приводит к уменьшению константы электрон-фононного взаимодействия в подрешетке металла  $\lambda_{\text{Tl}}$  по сравнению с ее значением в чистом титане, тогда как водород в ОМ практически не изменяет указанной характеристики, т. е. по существу, в структурах NaCl и CaF<sub>2</sub> эффективные свойства водорода различны. В  $\chi$ -фазе TiH<sub>0.73</sub> [3] отрицательным для сверхпроводимости фактором выступает наличие "избыточной" по отношению к стехиометрии доли вакансий. Действительно, полное отсутствие для стехиометрического гидроксида Ti(H<sup>nc</sup>) отрицательного вклада вакансий в ОМ в процесс рассеяния  $s$ - и  $p$ -электронов на водородной подрешетке приводит к большему значению  $T_c$ . Это обстоятельство до получения экспериментальных данных может служить указанием на реальность общей для структуры данного типа закономерности, уже выявленной, как отмечено выше для нитридов и гидридов палладия.

## Список литературы

- [1] Р. Уайт, Г. Джебел. Дальний порядок в твердых телах. М. (1985).
- [2] П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М. (1985). 231 с.

- [3] И.О. Башкин, А.И. Колесников, Е.Г. Понятовский, А.М. Балагуров, Г.М. Миронова. ФТТ **37**, 12, 3744 (1995).
- [4] J.H. Weaver, D.J. Peterman, D.T. Peterson, A. Franciosi. Phys. Rev. **B23**, 4, 1692 (1981).
- [5] И.А. Нечаев, В.И. Симаков, В.С. Демиденко. Изв. вузов. Физика, **10**, 57 (1995).
- [6] И.А. Нечаев, В.И. Симаков, В.С. Демиденко. Изв. вузов. Физика, **1**, 40 (1997).
- [7] F.M. Mueller, J.W. Garland, M.H. Cohen, K.H. Bennemann. Ann. Phys. **67**, 19 (1971).
- [8] З.М. Азарх, П.И. Гаврилов. Кристаллография **15**, 2, 275 (1970).
- [9] M. Gupta. Solid State Commun. **29**, 1, 47 (1979).
- [10] У.М. Ломер. В кн.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах. М. (1970). 408 с.
- [11] Физическое металловедение / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. М. (1987). Т. 1. 640 с.
- [12] И.О. Башкин, Т.И. Дюжева, Л.М. Литягина, В.Ю. Малышев. ФТТ **35**, 11, 3104 (1993).
- [13] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. М. (1979). Т. 1. 399 с.
- [14] D.A. Papaconstantopoulos, V.M. Klein, E.N. Economou, L.L. Boyer. Phys. Rev. **B17**, 1, 141 (1978).
- [15] R. Evans, G.D. Gaspary, B.L. Gyorffy. J. Phys. F: Metal Phys. **3**, 39 (1973).
- [16] A.O.E. Animaly. Phys. Rev. **B8**, 3555 (1973).