

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДИГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ IV

© С.Е.Кулькова, О.Н.Мурыжникова, К.А.Бекетов

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук, 634065 Томск, Россия
(Поступила в Редакцию 27 июля 1995 г.
В окончательной редакции 10 января 1996 г.)

Известно, что ниже критической температуры T_c в соединениях MeH_x вблизи стехиометрического состава с $x = 2$ (например, для TiH_x ($1.8 < x < 2.0$) и $T_c = 294$ К) наблюдается тетрагональное искажение кубической решетки при этом отмечается существование аномалий различных физических свойств [1,2]. Экспериментальные данные для TiH_x и ZrH_x [2] показали сильную зависимость электронных свойств от структуры кристалла, а также большое значение плотности электронных состояний (ПЭС) на уровне Ферми E_f . Несмотря на многочисленные теоретические исследования электронной структуры (ЭС) металлических дигидридов [3-9], полученные результаты неоднозначны. В настоящей работе в рамках самосогласованного линейного метода МТ-орбиталей (ЛМТО-ПАС) исследована ЭС дигидридов металлов группы IV, рассчитаны оптические свойства, характеристики электрон-позитронной аннигиляции, изучено влияние вакансий по водороду на электронные характеристики.

Структура расположения термов в TiH_2 , ZrH_2 и HfH_2 вблизи уровня Ферми подобна полученной для TiH_2 в работах [6,7]. В направлении $\Gamma-L$ уровень Ферми дважды пересекает зону, соединяющую трехкратно вырожденный уровень Γ'_{25} и двухкратно вырожденный уровень L_3 , что является характерной особенностью данного расчета. Именно наличие плоского участка вблизи E_f обуславливает большое значение $N(E_f)$ [2]. Модельный учет анизотропии потенциала (использовалась дополнительная «пустая» сфера в узле с координатами $a(1/2, 1/2, 1/2)$) приводит к опусканию второго водородного уровня в металлических дигидридах и к сдвигу уровня металла в направлении E_f . Как видно из рис. 1, наблюдается также отщепление небольшой зоны ниже E_f . Ширина занятой части валентной зоны в TiH_2 увеличивается от 0.751 (три атома в ячейке $TiH_2(1)$) до 0.798 Ry (четыре атома в ячейке $TiH_2(2)$), что удовлетворительно согласуется со значением, равным 0.811 Ry, полученным в [8]. Такое же согласие наблюдается и с положением E_f относительно Γ'_{25} (0.021 и 0.018 Ry [8]). Анализ электронных характеристик (см. таблицу) показывает, что значение $N(E_f)$ уменьшается в

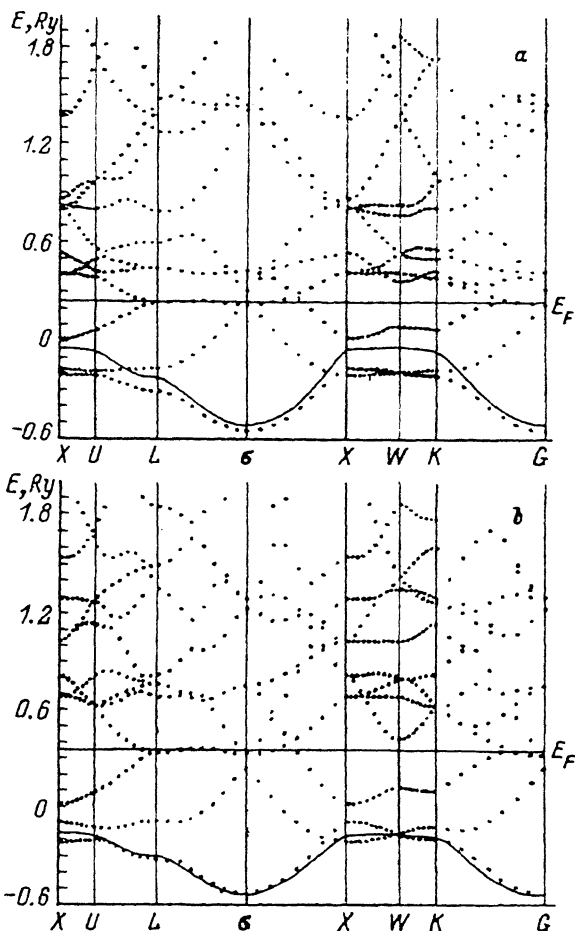


Рис. 1. Энергетический спектр электронов (точки) и позитронов (сплошная линия) в TiH_2 (a) и HfH_2 (b).

ряду $\text{TiH}_2 - \text{ZrH}_2 - \text{HfH}_2$: если для TiH_2 преобладающим является вклад металла, то для HfH_2 получены практически равные вклады. Отметим незначительный вклад s -состояний H в ПЭС на уровне Ферми, что указывает на отсутствие сверхпроводящих свойств в данных дигидридах. Наблюдается перенос заряда от металла к водороду, причем титан отдает меньший заряд (2.17 el.), чем цирконий (2.71 el.) и гафний (2.78 el.).

В настоящей работе был выполнен также модельный расчет ЭС $\text{ZrH}_{1.75}$ на основе ячейки с четырьмя атомами циркония, семью атомами водорода и водородной вакансией. Соответствующие полные ПЭС для идеального ZrH_2 с параметром решетки $a = 9.036$ а.е. для $\text{ZrH}_{1.66}$ и дефектного дигидрида циркония приведены на рис. 2. В случае $\text{ZrH}_{1.75}$ характерный пик в районе уровня Ферми раздваивается, и зона, генетически связанная с водородом, располагается ближе к E_f . Отметим, что химическая связь в дигидридах, как и в диоксидах металлов группы IV, формируется в основном за счет d -состояний металла (d -вклад в давление имеет отрицательный знак и возрастает в

Электронные характеристики
дигидридов металлов группы IV

Величины	TiH ₂	ZrH ₂	HfH ₂
E_f , Ry	0.240	0.378	0.345
$E_f - \Gamma_1$, Ry	0.798	0.791	0.884
$E_f - \Gamma'_{25}$, Ry	0.021	0.025	0.024
E_{tot} , Ry/at.	-2.423	-2.095	-2.105
$N(E_f)$, el./(cell·Ry)	20.20	14.49	11.68
Me (tot), el./(cell·Ry)	14.13	7.62	5.89
H (tot), el./(cell·Ry)	5.33	6.25	5.28
E (tot), el./(cell·Ry)	0.74	0.62	0.51
$n(E_f)$, el./cell	6	6	6
Me (tot), el./cell	1.83	1.29	1.23
H (tot), el./cell	3.44	3.81	3.85
E (tot), el./cell	0.73	0.90	0.92
R_s , a.u.	2.0656	2.1698	2.1903
a , a.u.	8.3905	8.8138	9.8968

ряду TiH₂-ZrH₂-HfH₂). Существенным вкладом в давление является положительный вклад s -состояния водорода. Поскольку в структуре валентных зон s -состояния водорода существуют как смешанные с d -состояниями металла, то они ответственны за ковалентный эффект в химической связи. Именно связь H-Me является ответственной за понижение энергии металлических состояний, тогда как H-H-взаимодействие является антисвязующим. Проведенный расчет показал, что в случае вакансии на водородной подрешетке наблюдается гибридизация орбиталей металла с дополнительными орбита-

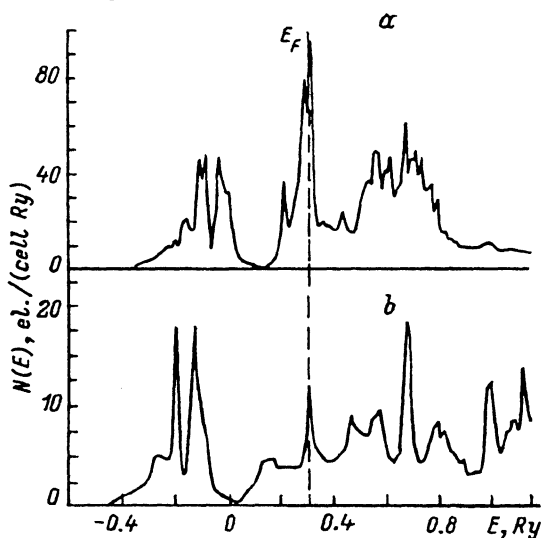


Рис. 2. Полные ПЭС ZrH_{1.75} и ZrH₂, $a = 9.036$ a.e.

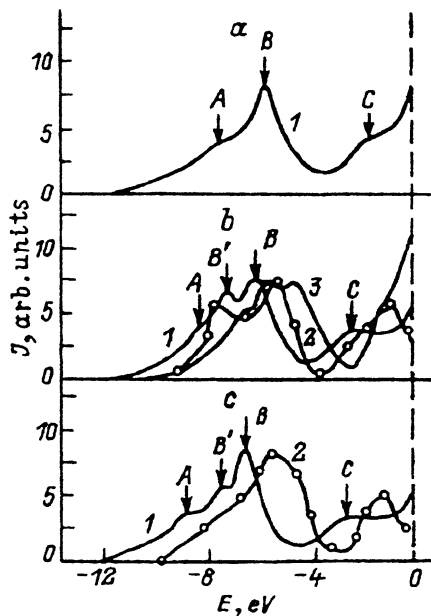


Рис. 3. Полные ПЭС, размытые на величину аппаратного разрешения (1), эксперимент $^{[10]}$ для Ti, Zr и Hf (a-c) соответственно (2) и теоретическая ПЭС (3) для дефектного дигидрида циркония (b). A, B, B' и C — характерные пики.

лями вакансий, что подтверждается значительным переносом плотности в направлении металл-вакансия-металл. Было получено значение полной энергии для дефектного дигидрида циркония (-3.15 Ry), существенно меньшее, чем для идеального (-2.11 Ry). Таким образом, расчет предсказывает энергетическую предпочтительность существования $ZrH_{1.75}$. На рис. 3 приведены размытые за счет лоренцевского уширения (на величину аппаратного разрешения) ПЭС для TiH_2 , ZrH_2 и HfH_2 и соответствующие экспериментальные рентгеновские фотоэлектронные спектры. Видно, что теоретические кривые смещены на 1 eV в сторону низких энергий. Экспериментальный пик вблизи E_f , наблюдаемый при -1.0 eV $^{[10]}$, в нашем расчете для HfH_2 расположен в области от -2.3 eV до -2 eV (-3.0 eV ППВ-расчет $^{[11]}$). Теоретические пики -6.2 , -6.59 и -8.6 eV удовлетворительно согласуются с экспериментальными -4.4 , -5.5 и $-(7.0-7.5)$ eV. Кроме того, расчет фиксирует пик в области -7.4 eV, который на экспериментальной кривой не проявляется. Полученное значение занятой части валентной зоны 0.88 Ry (12.0 eV) меньше, чем соответствующее 1.05 Ry (14.3 eV) $^{[11]}$ и лучше согласуется с экспериментальным $^{[10]}$. Аналогичное согласие получено и для дигидридов циркония и титана. Если обозначить характерные пики (рис. 3) как A, B', B и C, то нетрудно заметить следующую тенденцию: пики B и B' сближаются, и на теоретической кривой для TiH_2 наблюдается только пик B, а пики A и C сдвигаются в сторону E_f в ряду HfH_2-TiH_2 . Соответствующие пики для дефектного дигидрида циркония смещаются к E_f на $1-1.5$ eV, при этом наблюдается удовлетворительное согласие с экспериментом $^{[12]}$. Например, ближайший к E_f пик расположен при -1.1 eV (эксперимент -1 eV $^{[12]}$). В приближении постоянного матричного элемента получена двухполосная структура оптической проводимости, причем первая низкоэнергетическая полоса расположена в энергетическом интервале $0.1-0.4$ Ry, а вторая, более широкая, — в интервале $0.45-1.0$ Ry. Возрастание вели-

чины оптической проводимости вблизи нулевых энергий объясняется существованием плоской зоны вдоль направления $\Gamma-L$; поскольку такая особенность присуща всем рассмотренным металлическим дигидридам, то структура полосы вблизи нулевых энергий идентична.

В заключение остановимся на расчете характеристик электрон-позитронной аннигиляции. Методика расчета подробно изложена в [13-15]. Были рассчитаны позитронный потенциал, волновая функция позитрона, скорости аннигиляции и время жизни позитрона. Показано, что нижняя зона позитронного спектра в металлических дигидридах подобна нижней валентной электронной зоне. Вероятность нахождения позитрона в атомных сферах водорода 35-40%, металла (например, титана) 27%. Максимальной является вероятность нахождения позитрона в междоузлии (порядка 40%). Значения времени жизни позитрона равны 152, 160, 162 ps для TiH_2 , ZrH_2 и HfH_2 соответственно. Вклад в электрон-позитронную аннигиляцию основных электронов мал (6-7%), практически всегда позитроны аннигилируют с валентными электронами. Наибольший вклад в аннигиляцию позитронов вносят электроны в междоузельной области (от 28% в TiH_2 до 33% в HfH_2), электроны водорода (28 и 26% для тех же дигидридов). Вклад в аннигиляцию валентных электронов металла уменьшается с возрастанием заряда металла (15,5, 14,2, 13,9%).

Таким образом, в настоящей работе проведено детальное исследование ЭС дигидридов металлов группы IV. Сравнение с экспериментальными данными и другими теоретическими расчетами обнаруживает удовлетворительное согласие. Особенность электронного спектра кубической фазы, связанная с наличием плоской зоны, соединяющей вырожденные термы Γ_{25} и L_3 , найденная ранее для дигидрида титана [6-8], наблюдается и в других металлических дигидридах. Результаты расчета электронного спектра дигидридов подтверждают выводы [2,7,8] о том, что фазовый переход в металлических дигидридах обусловлен особенностями их электронной подсистемы, а именно наличием эффекта типа Яна-Теллера. Расчет дефектной фазы дигидрида циркония подтвердил экспериментальный факт об энергетической предпочтительности нестехиометрических металлических дигидридов.

Список литературы

- [1] Gesi K., Takagi Y., Takeuchi T. J. Phys. Soc. Jap. **18**, 306 (1963).
- [2] Ducastelle F., Caudron R., Costa P. J. de Phys. **31**, 57 (1970).
- [3] Switendick A.C. Solid State Commun. **8**, 1463 (1970).
- [4] Papaconstantopoulos D.A., Klein B.M., Economou E.N. Phys. Rev. **B17**, 141 (1978).
- [5] Gupta M., Freeman A.J. Phys. Rev. **B17**, 3029 (1978).
- [6] Kulikov N.I., Borzunov V.N., Zvonkov A.D. Phys. Stat. Sol. (b) **86**, 83 (1978).
- [7] Куликов Н.И., Борзунов В.Н. Неорган. материалы **14**, 1659 (1978).
- [8] Gupta M. Solid State Commun. **29**, 47 (1979).
- [9] Gupta R.S., Chatterjee S.J. Phys. F: Met. Phys. **14**, 631 (1984).
- [10] Weaver J.A., Peterman D.J., Peterson D.T., Franciosi A. Phys. Rev. **B23**, 1692 (1981).
- [11] Darby M.I., Read M.N., Taylor K.N.R. Phys. Stat. Sol. (b) **102**, 413 (1980).
- [12] Veal B.W., Lam D.J., Westlake D.G. Phys. Rev. **B19**, 2856 (1979).
- [13] Boronski E., Nieminen R.M. Phys. Rev. **B34**, 3820 (1986).
- [14] Boev O.V., Puska M.J., Nieminen R.M. Phys. Rev. **B36**, 7786 (1987).
- [15] Puska M.J., Jepsen O., Gunnarsson O., Nieminen R.M. Phys. Rev. **B34**, 2695 (1986).