

Неэмпирические расчеты стабильности неупорядоченных твердых растворов Ti–V–Cr и их гидридов

© М.Г. Шеляпина, В.С. Касперович, Н.Е. Скрябина*, D. Fruchart**

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

* Пермский государственный университет, 614990 Пермь, Россия

** Laboratoire de Cristallographie, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble, France

E-mail: marinashelyapina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 апреля 2006 г.)

Методом Корринги–Кона–Ростокера в приближении когерентного потенциала рассчитана электронная структура сплавов Ti–V–Cr. Исследовано влияние стехиометрии, состава, а также концентрации водорода на фазовую стабильность сплавов. Расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными и позволяют описать переход из фазы A2 в фазу A1, возникающий при насыщении сплавов водородом. Для насыщенных гидридов с высокой концентрацией Cr предсказана возможность возникновения магнитной поляризации на хrome с магнитным моментом вплоть до $2 \mu_B$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-16731-а) и проекта Eco-Net (грант N 08133 RA).

PACS: 64.70.Kb, 71.20.Bc, 84.60.Ve

1. Введение

Сплавы переходных металлов с ОЦК-решеткой относятся к классу соединений, перспективных как аккумуляторы водорода. Для некоторых сплавов можно достичь содержания водорода более 3.8 wt.% [1]. Для практического использования интересны сплавы, в которых насыщение водородом носит обратимый характер. К ним относятся сплавы на основе Ti, V и Cr, которые могут быть получены в ОЦК-фазе (структурный тип A2) [2,3]. Чтобы оптимизировать кинетику межкристаллитной диффузии водорода и относительную стабильность сформированного гидрида MH_x (где $M = \text{Ti, V, Cr}$), можно легировать исходный сплав другими d -элементами с большей или меньшей электроотрицательностью [4]. Однако это провоцирует формирование фазы Лавеса (AB_2), которая образует стабильный гидрид. Согласно тройной фазовой диаграмме Ti–V–Cr, область существования фазы Лавеса строго ограничена и сосредоточена вблизи бинарной линии Ti–Cr [5].

Для сплавов Ti–V–Cr со структурой A2 характерным является случайное распределение атомов металлов (Ti, V, Cr) по обеим позициям ОЦК-решетки. При формировании гидрида в процессе насыщения водородом в этих сплавах наблюдается мартенситный переход, сопровождающийся переходом из фазы A2 в фазу A1 (структурный тип ГЦК), где водород занимает тетрагональные интерстиции.

Цель настоящей работы заключается в проведении теоретических исследований стабильности и расчетов электронной структуры сплавов Ti–V–Cr и их гидридов.

2. Метод расчета

Расчет полной энергии и электронной структуры был выполнен в рамках самосогласованного по зарядам и спинам метода Корринги–Кона–Ростокера в приближении когерентного потенциала [6–8], электронная зарядовая плотность и кристаллический потенциал предполагались сферически-симметричными внутри сферы и постоянными в промежуточной области. Радиусы непрерывающихся сфер выбирались таким образом, чтобы максимально заполнить ячейку Вигнера–Зейца. Процедура самосогласования выполнялась до тех пор, пока не достигалась сходимость для потенциала $\sim 1 \text{ mRy}$. Далее рассчитывались полная и покомпонентные (s , p и d) плотности состояний для всех атомов. Расчеты были выполнены с использованием пакета AkaiKKR.

Для кубических фаз A1, A2 и AB_2 , в которых кристаллическая решетка определена лишь одним структурным параметром, при исследовании фазовой стабильности была рассчитана полная энергия сплава как функция постоянной решетки a . Для определения равновесной постоянной решетки a_0 15–17 точек были аппроксимированы полиномом четвертой степени.

3. Результаты и обсуждение

Прежде всего мы исследовали стабильность различных типов структур для стехиометрического соединения $TiCr_2$. Были рассмотрены неупорядоченные фазы с типом структуры A1, A2, а также частично упорядоченная фаза A2 (когда одна позиция полностью

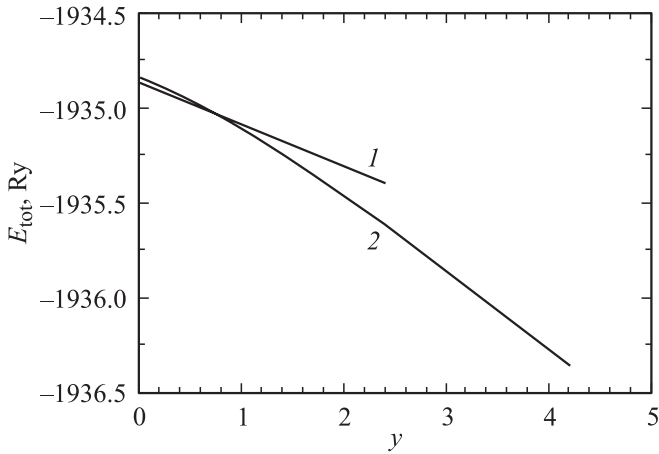


Рис. 1. Полная энергия $\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{1.4}\text{H}_y$ в зависимости от концентрации водорода. 1 — фаза A2, 2 — фаза A1.

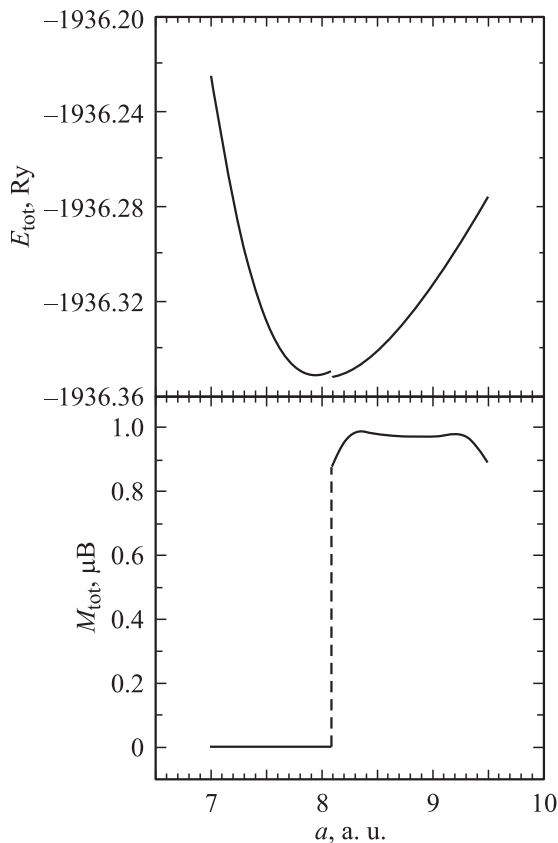


Рис. 2. Полная энергия и полный магнитный момент на атом в фазе A2 $\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{1.4}\text{H}_{4.2}$ в зависимости от параметра решетки.

занята Cr, а другая — равновероятно Ti или Cr) и упорядоченная фаза Лавеса AB_2 . Было получено, что значения полной энергии E_{tot} для неупорядоченной A2- и упорядоченной AB_2 -структур очень близки и заметно ниже значений E_{tot} , соответствующих частично упорядоченной A2- и неупорядоченной A1-фазам. При

этом минимум в случае фазы A2 чуть ниже такового для AB_2 , что свидетельствует о том, что эта структура более стабильна. Однако, как известно из фазовой диаграммы Ti–Cr, при соотношении титана и хрома 1:2 сплав Ti–Cr кристаллизуется в структурный тип AB_2 . Тем не менее состав, полученный экспериментально, является нестехиометрическим, характеризуется дефицитом и может быть описан формулой $\text{TiCr}_{1.8}$. Учет нестехиометрии и введение беспорядка в позиции B способствует уменьшению энергии фазы AB_2 . Это указывает на то, что в данной области концентраций фазовая стабильность сплава Ti–Cr очень чувствительна к составу, что согласуется с экспериментальными данными.

Далее мы исследовали влияние внедрения ванадия на фазовую стабильность сплава Ti–Cr. Были рассмотрены сплавы $\text{TiV}_x\text{Cr}_{2-x}$ с $x = 0.03$ и 0.8 . Для фазы AB_2 мы считали, что атомы V замещают атомы Cr. Как показали расчеты полной энергии, введение ванадия немедленно приводит к понижению значения E_{tot} для структуры типа A2, и с ростом концентрации ванадия разница между E_{tot} для фаз A2 и AB_2 становится все заметнее. Таким образом, с введением ванадия более устойчивой становится фаза A2, что согласуется с экспериментальной фазовой диаграммой.

Для сплавов Ti–V–Cr водород, входя в решетку, провоцирует переход из структурного типа A2 в A1 [9]. Мы исследовали влияние водорода на фазовую стабильность для некоторых составов сплава, а именно: $\text{TiV}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}$ и $\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{1.4}$. В наших расчетах, основываясь на предварительных данных дифракции нейтронов [10], мы полагали, что для обоих типов структур водород занимает только тетраэдрические позиции. Расчет полной энергии был выполнен для концентраций водорода $y = 0, 1.2, 2.4$ для гидридов $\text{TiV}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{H}_y$ и $y = 0, 2.4, 3.6, 4.2$ для $\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{1.4}\text{H}_y$. На рис. 1 представлена зависимость E_{tot} от концентрации водорода y в сплаве $\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{1.4}$. Видно, что введение водорода ведет к быстрому уменьшению значения E_{tot} для фазы A1 по сравнению в фазой A2, и при $y > 0.6$ фаза A1 является более стабильной. Этот теоретический результат согласуется с наблюдаемым экспериментально гидридным превращением.

В ходе исследований было обнаружено, что для всех рассмотренных сплавов Ti–V–Cr в насыщенных гидридах (с высокой концентрацией водорода) возможно возникновение магнитной поляризации на хrome. Этот эффект наиболее выражен для сплавов с повышенной концентрацией хрома, где магнитный момент хрома может достигать $2\mu_B$. На рис. 2 показаны E_{tot} и полный магнитный момент на атом M_{tot} в зависимости от параметра решетки для $\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{1.4}\text{H}_{4.2}$. Как видно из рис. 2, расчет приводит к возникновению двух равновесных параметров решетки, один из которых соответствует немагнитному, а другой — магнитному состоянию. Расчет плотности состояний для немагнитной структуры (рис. 3,а) показал, что уровень Ферми

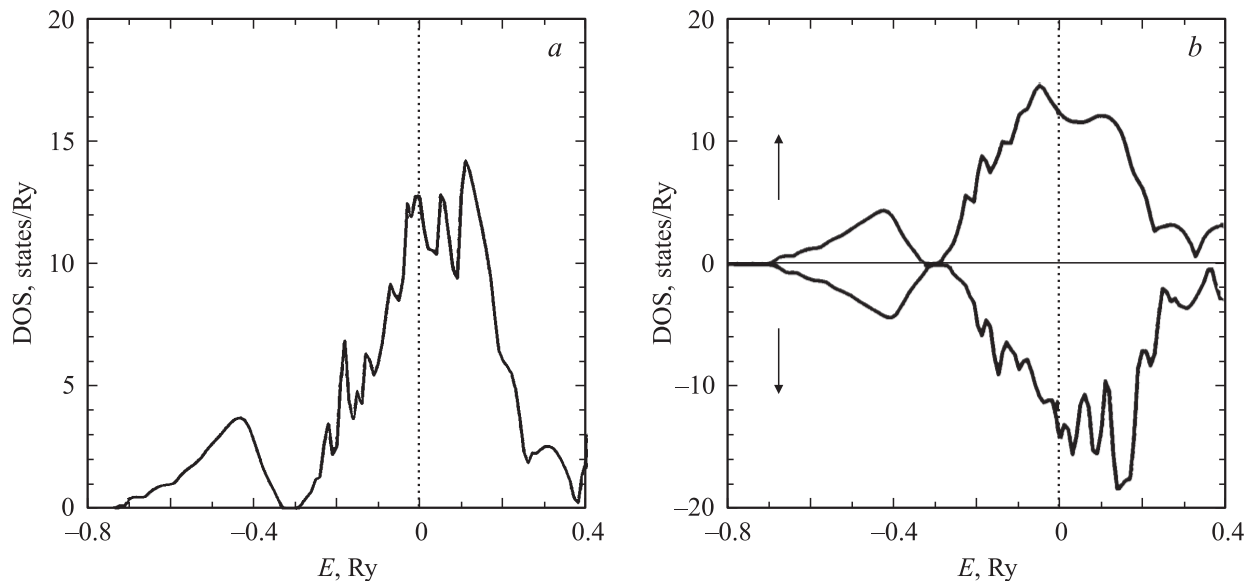


Рис. 3. Немагнитная (а) и магнитная (b) плотности состояний для $\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{1.4}\text{H}_{2.4}$. Вертикальной пунктирной линией показана энергия Ферми.

попадает на пик электронной плотности, обусловленный главным образом d -электронами хрома, что приводит к нестабильности структуры. Если рассмотреть плотность состояний для магнитного случая (рис. 3, b), видно, что пики, соответствующие разнонаправленным спинам, сдвинуты относительно друг друга и уровень Ферми попадает между пиками.

Расчитанные равновесные параметры решетки для некоторых гидридов Ti–V–Cr

Гидрид	Структурный тип	Параметр решетки, Å	Магнитное (М) / немагнитное (НМ) состояние
$\text{TiV}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{H}_{1.2}$	A2	3.1267	НМ
	A1	3.9958	НМ
	A1	4.0641	М
$\text{TiV}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{H}_{2.4}$	A2	3.2714	НМ
	A1	4.1757	М
$\text{TiV}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{H}_{3.6}$	A1	4.2541	М
$\text{TiV}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{H}_{4.2}$	A1	4.2832	М
$\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{1.4}\text{H}_{1.2}$	A2	3.1020	НМ
	A1	3.9530	НМ
	A1	4.0006	М
$\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{1.4}\text{H}_{2.4}$	A2	3.2118	НМ
	A1	4.0641	НМ
	A1	4.1276	М
$\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{1.4}\text{H}_{3.6}$	A1	4.1745	НМ
	A1	4.2652	М
$\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{1.4}\text{H}_{4.2}$	A1	4.2017	НМ
	A1	4.2863	М

Следует отметить, что полученный результат коррелирует с данными нейтронной дифракции, полученными в работе [10], где было выявлено сосуществование двух фаз A1 с близкими параметрами решетки. С этой точки зрения магнитная поляризация может быть рассмотрена как возможная стимулирующая сила, позволяющая стабилизировать структуры с двумя близкими по значению параметрами решетки. В таблице приведены равновесные значения постоянной решетки как для немагнитных, так и для магнитных (если таковые имеются) состояний во всех рассмотренных гидридах.

4. Заключение

Наблюдаемое соответствие между результатами расчетов полной энергии методом Корринги–Кона–Ростокера в приближении когерентного потенциала и экспериментальной фазовой диаграммой Ti–V–Cr свидетельствует о корректности выбранной теоретической модели. В рамках данной модели впервые удалось теоретически описать наблюдаемый экспериментально фазовый переход из фазы A2 в фазу A1 при насыщении образца водородом. Результаты расчетов предсказывают возможность возникновения магнитного состояния в насыщенных гидридах сплавов с высокой концентрацией хрома.

Список литературы

- [1] A. Kamegawa, T. Tamura, H. Takamura, M. Okada. *J. Alloys Comp.* **356–357**, 447 (2003).
- [2] H. Iba, E. Akiba. *J. Alloys Comp.* **253**, 21 (1997).
- [3] E. Akiba, H. Iba. *Intermetallics* **6**, 461 (1998).

- [4] D.S. dos Santos, M. Bououdina, D. Fruchart. *Int. J. Hydrogen Energy* **28**, 1237 (2003).
- [5] D.S. dos Santos, M. Bououdina, D. Fruchart. *J. Alloys Comp.* **340**, 101 (2002).
- [6] H. Akai. *J. Phys.: Cond. Matter* **1**, 8045 (1989).
- [7] H. Akai, P.H. Dederichs. *Phys. Rev. B* **47**, 8739 (1993).
- [8] M. Schröter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy. *Phys. Rev. B* **52**, 188 (1995).
- [9] M.G. Shelyapina, V.S. Kasperovich, D. Fruchart. *Nuclear magnetic resonance in condensed matter (NMRCM-2005). Abstracts. St. Petersburg, Russia (2005).* P. 104.
- [10] J. Charbonnier, P. de Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, B.C. Hauback, M.P. Pitt, S. Rivoirard, N. Skryabina. *Int. Symp. on metal-hydrogen systems. Fundamentals and applications. Abstracts. Krakow, Poland (2004).* P. 134.