

Электронная структура и устойчивость решетки в дигиридах титана, циркония и гафния

© С.Е. Кулькова, О.Н. Мурыжникова, И.И. Наумов

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,
634021 Томск, Россия

E-mail: kse74@ic.tsu.ru

(Поступила в окончательном виде 12 мая 1999 г.)

Самосогласованным линейным методом МТ-орбиталей в приближении атомной сферы (ЛМТО–ПАС) проведён расчет электронной структуры дигидридов металлов IV группы в кубической и тетрагональной фазах. Исследовано влияние тетрагональной деформации и водородных вакансий на электронные характеристики. Получено удовлетворительное согласие с экспериментальными результатами по фотоэлектронным спектрам. Обсуждается природа неустойчивости высокотемпературной кубической фазы.

Переходные металлы титан, цирконий и гафний характеризуются едва ли не самой сильной среди всех металлов способностью поглощать водород. Образованные на их основе гидриды обладают широким набором интересных физических свойств, а их структура и фазовые превращения отличаются от наблюдаемых в чистых металлах [1]. Эти и другие обстоятельства продолжают привлекать внимание металлофизиков к данным системам.

Дигидриды титана, циркония и гафния при относительно высоких температурах представляют собой фазы внедрения со структурой флюорита (CaF_2). Структура этих соединений, в которых атомы водорода занимают тетраэдрические пустоты металлической гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки не совпадает со структурой чистых металлов — объемноцентрированной кубической или гексагональной плотноупакованной в зависимости от температуры. При охлаждении до температур порядка комнатной кубическая (C) структура дигидридов становится неустойчивой и превращается в тетрагональную (T). Уменьшение концентрации водорода (x) стабилизирует кубическую фазу, и при $x < 1.8$ она вообще перестает испытывать превращение в T -фазу. Многие физические свойства "некомплектных" дигидридов: удельное сопротивление, коэффициенты Холла и термоэдс, магнитная восприимчивость, электронная теплоемкость и др. обнаруживают существенную зависимость от x [2–4].

Попытки понять физические свойства и природу решеточной стабильности дигидридов металлов IV группы стимулировали расчеты их зонной структуры. Наибольшее число таких расчетов выполнено для дигирида титана, и прежде всего для его кубической фазы (см., напр. [5–11]). Одной из особенностей зонной структуры этой фазы (как, впрочем, и тетрагональной) является наличие двух водородных зон ниже уровня Ферми E_F , одна из которых находится в непосредственной близости от E_F [5,6]. Другой характерной особенностью является почти бездисперсионная двукратно вырожденная зона в направлении $\Gamma-L$, соединяющая Γ'_{25} и L_3 термы и дважды пересекающаяся с уровнем Ферми [7–13]. Эта особенность приводит к весьма высокому значению

плотности электронных состояний (ПЭС) на уровне Ферми [7–11,13]. Расчеты кубической фазы систем ZrH_2 и HfH_2 [14] не показали высокого значения $N(E_F)$ (вырожденная зона располагалась значительно выше E_F , особенно для ZrH_2). Тем самым был поставлен вопрос, является ли рассматриваемая особенность универсальной для всех дигидридов IV группы.

Практически во всех перечисленных работах обсуждался вопрос о характере химической связи на основе анализа эффективного заряда на атомах водорода, выводы были сделаны различные. В одних расчетах предсказывается перенос дополнительного заряда в сферу водорода (например, 0.53 ел. [10]), а в других — из сферы водорода (по данным [6,12], 0.425 и 0.135 ел. соответственно).

Расчеты электронной структуры дигидридов с вакансиями на водородной подрешетке для TiH_2 [12] показали, что рост вакансий по водороду приводит к возрастанию плотности "вакансионных" состояний ниже уровня Ферми, а учет частичного упорядочения на водородной подрешетке — к небольшому расщеплению водородной низкоэнергетической полосы. В [15], напротив, предсказывается значительное расщепление водородной полосы, приводящее к двум ярко выраженным пикам в $N(E)$, разделенным глубоким минимумом, и слабое изменение спектра вблизи уровня Ферми; первый эффект связывается с частичным упорядочением водородных вакансий.

Вопрос о природе структурных превращений в рассматриваемых системах обсуждался в основном в [8,16]. В работе [16], на основе зонных расчетов кубической фазы TiH_2 [6,7], был сделан вывод о том, что структурный переход из кубической в тетрагональную структуру обусловлен ян-теллеровским расщеплением уже упоминавшейся двукратно вырожденной зоны в направлении $\Gamma-L$. Данный вывод был подтвержден расчетом зонной структуры T -фазы дигирида титана методом модельного гамильтониана (приближенным решением секулярного уравнения метода Корринги–Кона–Ростокера (ККР)) [8]: при понижении симметрии решетки двукратно вырожденная зона действительно расщепляется таким образом, что E_F попадает внутрь образовавшейся энергетической щели шириной 0.03–0.05 Ry. Сомнения в рассма-

Таблица 1. Параметры решетки, радиусы атомных сфер и характерные энергетические разности дигидридов металлов IV группы для различных вариантов расчета электронной структуры

Соединение	TiH ₂			ZrH ₂			HfH ₂
Число атомов на элементарную ячейку, at/unit cell	3 (I)	4 (II)	4 (III)	3 (I)	4 (II)	4 (III)	4 (II)
<i>a</i> , а.е.	8.3905			8.8138			8.8968
<i>R_s</i> (Me)	2.2735	2.0656	2.2120	2.3882	2.1698	2.3244	2.1903
<i>R_s</i> (H)	2.2735	2.0656	2.0109	2.3882	2.1698	2.1131	2.1903
<i>E_F</i> , Ry	0.038	0.239	0.201	0.139	0.377	0.320	0.344
<i>E_F</i> – <i>V_s</i> , Ry	0.809	0.943	0.851	0.893	1.067	0.940	1.069
<i>E_F</i> – Γ_1 , Ry	0.752	0.798	0.785	0.695	0.791	0.762	0.884
<i>E_F</i> – Γ'_{25} , Ry	0.047	0.021	0.023	0.070	0.025	0.030	0.024
<i>E_F</i> – Γ'_2 , Ry	–0.170	–0.070	–0.100	–0.047	0.025	0.049	0.114
Γ'_2 – Γ_1 , Ry	0.922	0.869	0.886	0.743	0.696	0.713	0.766
<i>N</i> (<i>E_F</i>), el./(Ry · unit cell)	53.408	20.20	19.96	54.72	14.49	17.17	11.68
<i>Me</i>	33.314	14.13	14.54	25.84	7.62	9.77	5.89
H	19.391	5.33	4.77	28.88	6.25	6.50	5.28
<i>E</i>	–	0.74	0.65	–	0.62	0.91	0.51
<i>E_{tot}</i> , Ry/unit cell	–10.1752	–9.6910	–9.8458	–9.1756	–8.3796	–8.5498	–8.4203

триваемую картину внесли результаты Свитендика [13], который обнаружил, что структура полученных им дисперсионных полос для *T*-фаз TiH₂ и ZrH₂ отличается от полученных в [8], равно как и сам характер изменения электронных характеристик при переходе из *C*- в *T*-фазу. В случае ZrH₂, например, пик ПЭС смещается в сторону низких энергий, так что в *T*-фазе уровень Ферми попадает в локальный минимум. В случае TiH₂ ситуация несколько иная: со склона пика ПЭС в *C*-фазе уровень Ферми попадает точно в максимум плотности состояний *T*-фазы, приводя к увеличению *N*(*E_F*), что противоречит установленной в эксперименте тенденции [3,4,17]. Расхождение с опытом автор [13] связывает с факторами, влияющими на результаты эксперимента (в частности, наличием примесей и влиянием температуры), а также с приближениями расчета.

Таким образом, несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, представления о химической связи, особенностях электронного строения и движущих силах структурных переходов в гидридах группы титана продолжают оставаться неоднозначными. В этой связи целью настоящей работы является расчет и анализ особенностей зонной структуры идеальных и дефектных дигидридов титана, циркония и гафния в кубической и тетрагональной фазах, а также обсуждение возможных причин неустойчивости кубической фазы, близкой к стехиометрическому составу.

1. Метод расчета

Расчет зонной структуры дигидридов проводился самосогласованным ЛМТО–ПАС с обменно-корреляционным потенциалом Цеперлея–Алдера [18]. Для анализа

чувствительности результатов к выбору исходных параметров в процессе расчетов варьировались соотношения радиусов атомных сфер металла и водорода *R_s* от 1.0 до 1.4, вводились дополнительные “пустые” сферы (для модельного учета анизотропии кристаллического потенциала), расширялся базис атомных орбиталей. Далее мы будем различать три основных варианта расчетов: I — с 3 атомами на элементарную ячейку и отношением радиусов *R_s*(Me)/*R_s*(H) = 1, II — с 4 атомами, где дополнительный “атом” представляет “пустые” сферы в октаэдрических междуузлиях (*R_s*(Me)/*R_s*(H) = 1) и, наконец, III — то же что и II, но с отношением *R_s*(Me)/*R_s*(H) = 1.1. Самосогласование проводилось по 161 *k*-точке в неприводимой части зоны Бриллюэна (НЧ ЗБ) для ГЦК ячейки и считалось достигнутым, если изменение собственных значений энергии не превышало 0.003 Ry, а давления, рассчитываемого на каждой итерации по формуле Петтифора [19], — 1 kbar. Параметры решетки для тетрагональной фазы дигирида титана брались из работы [8] (*a* = 4.53 Å, *c* = 4.28 Å), дигирида циркония — из [20] (*a* = 4.94 Å, *c* = 4.50 Å). Расчет дефектных дигидридов проводился модельным способом аналогично [21] на основе повторяющихся суперячеек с двенадцатью атомами. Водородная вакансия моделировалась заменой одного из атомов водорода “пустой” сферой с нулевой зарядовой плотностью.

2. Результаты и обсуждение

Положения характерных энергий спектра относительно уровня Ферми в кубической структуре исследуемых дигидридов приведены в табл. 1. Видно, что трехкратно вырожденный водородный терм Γ'_{25} расположен ниже, тогда как второй водородный терм Γ'_2 — выше *E_F*

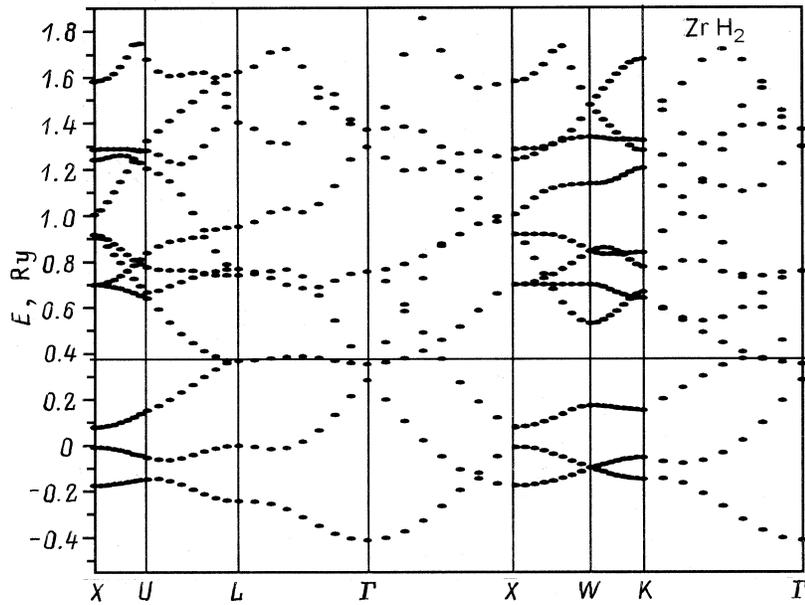


Рис. 1. Электронный энергетический спектр ZrH_2 .

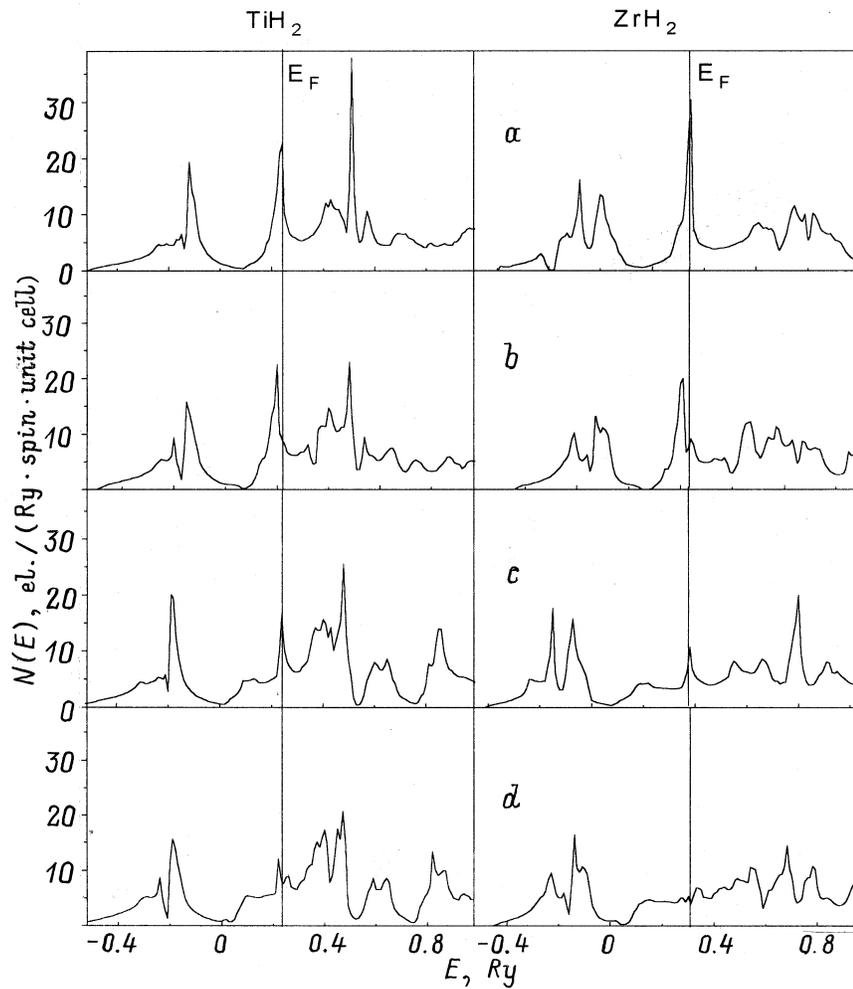


Рис. 2. Полные ПЭС TiH_2 и ZrH_2 в *C*- и *T*-фазах (*a, c*) и (*b, d*) соответственно: *a, b* — расчет для трех атомов в ячейке; *c, d* — расчет с учетом дополнительной "пустой" сферы.

Таблица 2. Электронные характеристики дигидридов, полученные различными методами

Параметры зонной структуры	TiH ₂	ZrH ₂	HfH ₂	Метод расчета **
	С-фаза			
$\Gamma'_2 - \Gamma_1, \text{Ry}$	0.869*, 0.79 [11], 0.73 [13]	0.696*, 0.60 [11], 0.55 [13], 0.54 [27]	0.766*, 0.71 [11]	ППВ ППВ
$E_F - \Gamma'_{25}, \text{Ry}$	0.021*, 0.018 [9]	0.025*, 0.031 [27]	0.024*	ППВ
$E_F - \Gamma_1, \text{Ry}$	0.798*, 0.8 [9]	0.791*, 0.710 [27]	0.884*	ППВ
$E_F - V_s, \text{Ry}$	0.943*, 0.98 [7]	1.067*, 2.030 [27]	1.069	ККР
$N(E_F), \text{el.}/(\text{Ry} \cdot \text{unit cell})$	20.20*	14.49*	11.68*	ЛМТО–ПАС
	16.85 [12]	—	—	ЛКАО–КП
	23.12 [13]	20.13 [13]	—	ППВ
	25.84 [7]	—	—	ККР
	31.28 [11]	19.31 [11]	15.91 [11]	ППВ
	41.06 [9]	32.92 [27]	—	ППВ
	27.47 ($x = 1.8$) [3]	14.96 ($x = 1.5$) [3]	—	Эксперимент
	Т-фаза			
$E_F - V_s, \text{Ry}$	0.941*, 0.90 [8]	0.987*		
$\Delta\Gamma'_{25}, \text{Ry}$	0.003*, 0.003 [8]	0.021*, 0.029 [13]		
$\Delta L_3, \text{Ry}$	0.044*, 0.045 [8]	0.063*, 0.077 [13]		
$N(E_F), \text{el.}/(\text{Ry} \cdot \text{unit cell})$	16.42*	10.20*		ЛМТО–ПАС
	23.66 [8]	9.52 [13]		ККР
	25.02 [13]			ППВ
	17.68 ($x = 2.0$) [3]	8.98 ($x = 1.96$) [3]		Эксперимент

* — наши расчеты методом ЛМТО–ПАС.

** — ППВ — метод присоединенных плоских волн, ЛКАО–КП — метод линейных комбинаций атомных орбиталей в приближении когерентного потенциала.

(TiH₂ (I), ZrH₂ (I)). Введение дополнительных пустых сфер (при переходе к варианту II) приводит к опусканию уровня Γ'_2 ниже E_F как в ZrH₂ (рис. 1), так и в HfH₂ тогда как в TiH₂ он остается несколько выше. Таким образом, положение данного уровня выше или ниже E_F обусловлено моделью построения кристаллического потенциала (это также следует из анализа работ [7–11,14,20]). Второй водородный терм в HfH₂ расположен несколько ниже, чем в ZrH₂, в то же время ширина водородной полосы дигирида гафния больше. Изменение соотношения радиусов атомных сфер в сторону увеличения радиуса сферы металла (в пределах 20–40%) изменяет результаты не существенно. Полная энергия дигирида титана меньше, чем для дигиридов циркония и гафния, которые в свою очередь практически равны. Занятая часть d -зоны ($E_F - \Gamma'_{25}$) в ряду дигиридов меняется в пределах 4 mRy.

Сравним результаты наших расчетов (отвечающие варианту II) с результатами, полученными другими авторами (табл. 2). Видно, что многие характеристики спектра хорошо согласуются друг с другом, за исключением плотности состояний на уровне Ферми: здесь разброс значений достаточно велик, причем наше значение одно из наименьших.

На рис. 2, а, с приведены плотности состояний для дигиридов титана и циркония в С-фазе для двух вариантов расчета (I и II). Появление новых зон ниже

энергии Ферми во втором варианте проявляется в виде небольшого наплыва на кривой ПЭС, при этом значение $N(E_F)$ существенно понижается. Анализ показывает, что структура такой зоны обусловлена понижением энергии термов, генетически связанных с "антисвязующими" состояниями водорода, в частности Γ'_2 . Уменьшение ПЭС на уровне Ферми в ряду TiH₂–ZrH₂–HfH₂ коррелирует с имеющимися экспериментальными данными [3,17]. Если для TiH₂ преобладающим является вклад металла в $N(E_F)$, что хорошо согласуется с результатами [9], то для HfH₂ получены практически равные вклады металла и водорода (таб. 1).

Настоящий расчет фиксирует перенос заряда от металла к водороду, причем титан отдает меньший заряд, чем цирконий и гафний. Заряд в "пустой" сфере и заряд, переносимый в сферу водорода, практически равны: -0.73 el. и 0.72 el. соответственно в TiH₂ и 0.92 el. и 0.93 el. в HfH₂ (в случае равных атомных сфер). Отметим, что используемый радиус атомной сферы водорода превосходит значение MT -сфер из [7,9], что соответствует большему перекрыванию сфер металла и водорода, чем сфер ближайших атомов водорода. Это и приводит к более высокому значению заряда в сфере водорода по сравнению с [7,9]. При уменьшении радиуса сферы водорода для TiH₂ на 10–40% заряд в сфере водорода понижается до 1.63 – 1.36 el./at. Сечения поверхности Ферми всех дигиридов весьма похожи, за исключением

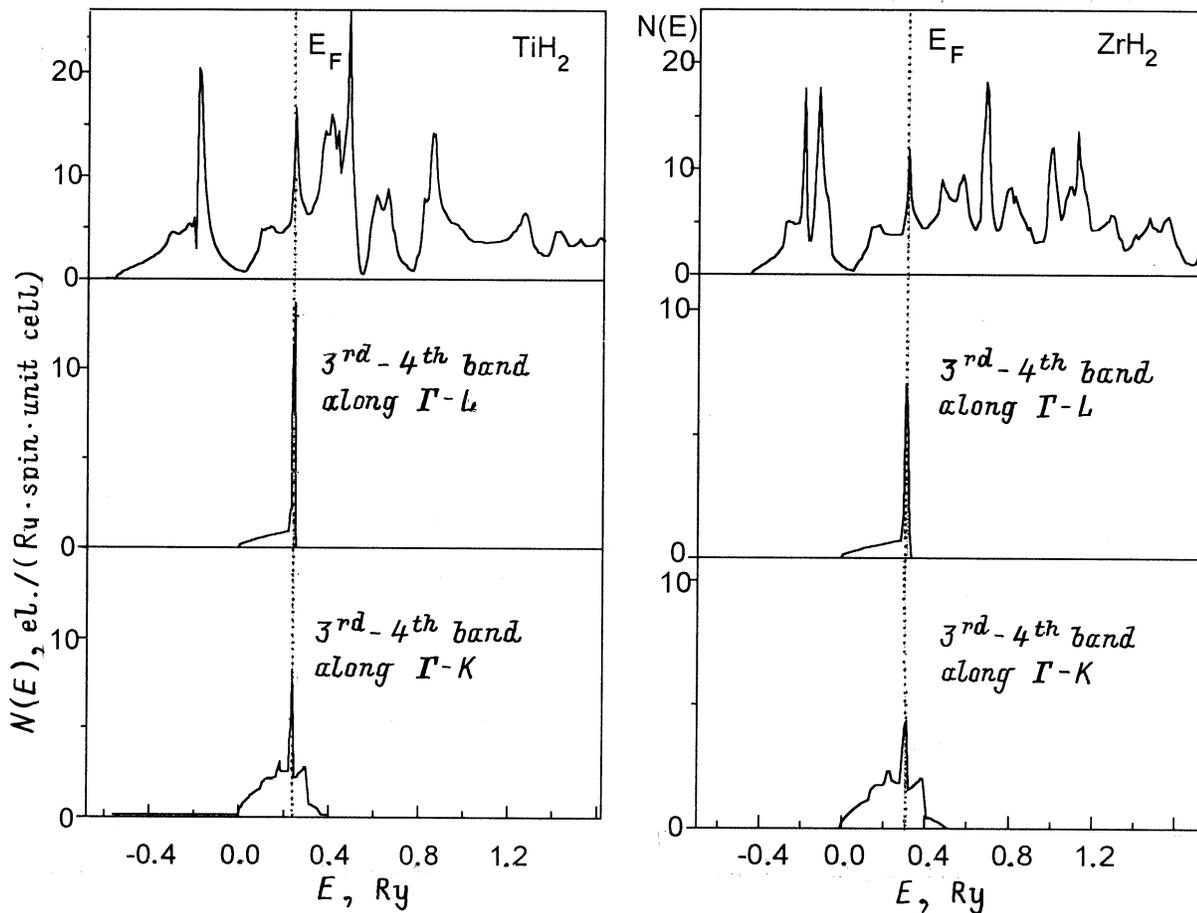


Рис. 3. Полная ПЭС TiH_2 и ZrH_2 в C -фазах и вклады в ПЭС от 3-й и 4-й зоны вдоль $\Gamma-K$ и $\Gamma-L$ направлений.

размера электронной поверхности в центре зоны Бриллюэна (точка Γ); они несущественно отличаются от приведенных в [9] для TiH_2 .

Следует подчеркнуть, что электронный спектр кубической фазы содержит бездисперсионную зону не только вдоль $\Gamma-L$, но и вдоль $\Gamma-K$ направления (рис. 1). Роль последнего направления в формировании характерного пика ПЭС на уровне Ферми не менее значима, чем $\Gamma-L$. Чтобы продемонстрировать это, мы вычислили вклады в плотность состояний от третьей и четвертой зоны как вдоль $\Gamma-L$, так и вдоль $\Gamma-K$ направления для TiH_2 и ZrH_2 (рис. 3); учитывались лишь небольшие области k -пространства, прилегающие к соответствующим направлениям. Как видно из рисунка, оба направления дают сравнимые вклады в $N(E_F)$ (если принять во внимание, что направлений $\Gamma-K$ больше, чем направлений $\Gamma-L$, то и полный вклад от них будет примерно в $4/3$ раза больше, чем вклад от направлений $\Gamma-L$).

Результаты расчета ПЭС T -фазы дигидридов титана и циркония представлены на рис. 2, *b, d*. Отличительной особенностью зонной структуры этой фазы (в сравнении с кубической) является более сильное расщепление гибридной низколежащей зоны (особенно для TiH_2), а также смещение основного пика ПЭС в

низкоэнергетическую часть спектра. Последнее приводит к тому, что при этом E_F в T -фазе проходит через локальный минимум высокоэнергетической полосы ПЭС — такой же результат получен в [13] для ZrH_2 . Введение дополнительных "пустых" сфер практически не отражается на низкоэнергетической части спектра: характер расщепления и абсолютные значения пиков ПЭС не изменяются. Однако, как и в случае C -фазы, наиболее заметные изменения претерпевают состояния вблизи E_F : образуется наплыв ниже энергии Ферми. Последний эффект приближает рассчитанное значение $N(E_F)$ к экспериментальному (ср. 16.42 с 17.68 [3] для TiH_2 , и 10.20 с 8.98 [3] для ZrH_2 — все в единицах $\text{el./Ry} \cdot \text{unit cell}$).

Зонный спектр TiH_2 и ZrH_2 вдоль $\Gamma-L$ и $\Gamma-K$ направлений в C - и T -фазах приведен на рис. 4. Тетрагональное искажение кубической решетке, понижая симметрию, приводит к появлению двух точек — K_1 и K_2 — в НЧ ЗБ гранецентрированной тетрагональной решетке вместо одной точки K в НЧ ЗБ ГЦК решетки. (Поскольку тетрагональная фаза для дигидридов получается небольшим искажением по вертикальной оси ГЦК решетки (атомы металла остаются в центрах граней), то для анализа изменений особенностей электронной структуры при

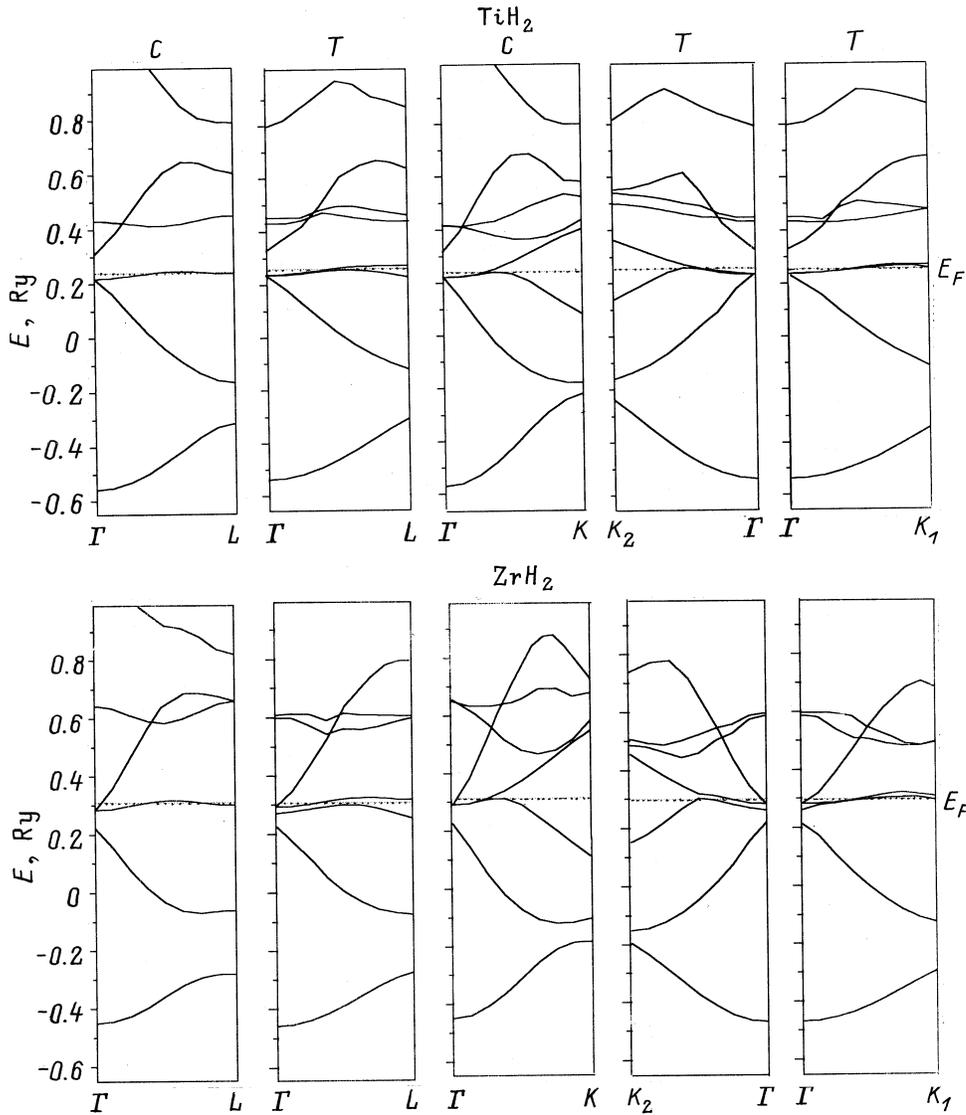


Рис. 4. Зонный спектр TiH_2 и ZrH_2 в C - и T -фазах вдоль $\Gamma-L$ и $\Gamma-K$ направлений.

$C-T$ переходе было удобно проводить расчет именно в таком представлении тетрагональной решетки, хотя гранецентрированная тетрагональная решетка является той же самой объемноцентрированной тетрагональной, но с преобразованными векторами трансляции в горизонтальной плоскости). Поэтому для T -фазы мы приводим два направления — $\Gamma-K_1$ и $\Gamma-K_2$. В результате искажения третья зона вдоль $\Gamma-K$ смещается вверх, а вдоль $\Gamma-L$ — вниз по энергии, что в совокупности приводит к уменьшению $N(E_F)$. При этом оба образовавшихся термина в точке Γ лежат ниже E_F , а в точке L верхняя зона — выше E_F . Величина расщепления термина Γ'_{25} для TiH_2 равна 0.003 Ry (ср. с 0.03 [8]), для ZrH_2 — 0.021 (0.029 [13]). Величина расщепления в точке L для TiH_2 достигает 0.044 Ry (0.045 [8]). Вдоль направления $\Gamma-K_1$ третья и четвертая зоны вблизи E_F содержат участки с малой дисперсией и слабым расщеплением (особенно в TiH_2). Кроме того, вдоль $\Gamma-L$ третья зона опускается

ниже E_F всего на 0.002 Ry , сохраняя малую дисперсию. Таким образом, основной вклад в $N(E_F)$ T -фазы, как и C -фазы, дают k -области, прилегающие к $\Gamma-K_1$, $\Gamma-K_2$ и $\Gamma-L$ направлениям.

Расчет без учета дополнительных "пустых" сфер приводит к значительно меньшему расщеплению зон, при этом обе зоны в точке L оказываются выше E_F . Это указывает на существенную зависимость спектра вблизи энергии Ферми от анизотропии потенциала. Следовательно, в рамках используемой (ПАС) схемы мы не можем сделать однозначный вывод о поведении электронных состояний и их перестройке при структурном превращении вблизи E_F . Картину может изменить и использование различных приближений для обменно-корреляционного потенциала, причем величина этого эффекта может оказаться соизмеримой с величиной расщепления вырожденных зон. Авторы считают, что для более детального обсуждения возможной природы

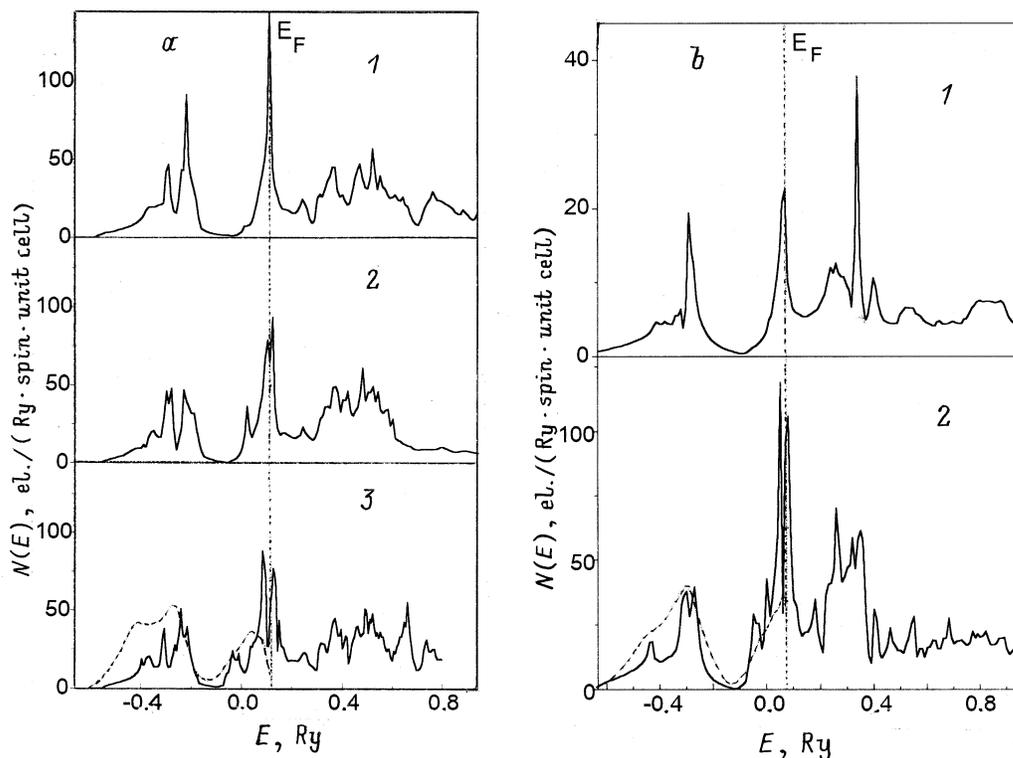


Рис. 5. Полные ПЭС в кубической фазе: ZrH_2 — 1, $ZrH_{1.75}$ — 2, $ZrH_{1.5}$ — 3 (a); TiH_2 — 1, $TiH_{1.5}$ — 2 (b); штриховая линия — эксперимент (РФЭС) [22].

C – T превращения на основе полученной электронной структуры необходимо проведение более прецизионных расчетов, например, в рамках полнопотенциального метода.

Отметим, что в TiH_2 уровень Γ'_2 находится выше энергии Ферми как в кубической, так и тетрагональной фазах (как и в [8]). В ZrH_2 положение терма Γ'_2 также не меняется относительно E_F . Варьирование параметров решетки для тетрагональной фазы ZrH_2 не отражается существенно на результатах электронных характеристик. Ширина занятой части валентной полосы в C - и T -фазах близки. При переходе от C - к T -фазе полная энергия понижается: от -1.6959 Ry/el. до -1.6990 в TiH_2 и от -1.4935 до -1.5002 в ZrH_2 .

Полные плотности электронных состояний для идеальных и дефектных дигидридов приведены на рис. 5. При уменьшении концентрации водорода характерный пик в районе уровня Ферми раздваивается и $N(E_F)$ понижается (от 217.51 до 145.83 eL/(Ry·unit cell) в $ZrH_{1.75}$); последнее согласуется с выводом работы [12]. Наблюдается смещение энергии Ферми (0.074 – 0.069 Ry), уменьшение ширины занятой части валентной зоны (0.696 – 0.668 Ry). В случае вакансии на водородной подрешетке происходит гибридизация орбиталей металла с дополнительными орбиталями вакансии, что подтверждается значительным переносом плотности в направлении металл–вакансия до 1 eL. Полученное значение полной энергии для дефектного дигидрида циркония (-1.5083 и -1.5214 Ry/el. для концентраций 1.75 и 1.5 eL.

соответственно) меньше, чем для идеального (-1.4903). Аналогично для дигидрида титана с концентрацией водорода $x = 1.5$ E_{tot} равна -1.7342 и -1.6959 Ry/el. для стехиометрического состава.

На рис. 5 приведены также экспериментальные РФЭС [22], которые удовлетворительно согласуются с теоретическими кривыми ПЭС. Значения характерных особенностей фотоэлектронного спектра из работы [22] и рассчитанных ПЭС для дигидридов титана и циркония приведены в табл. 3. Численное сопоставление данных указывает на хорошее согласие теории и эксперимента. На рис. 6 представлены теоретические кривые ПЭС, размытые на величину аппаратного разрешения, для металлических дигидридов в C - и T -фазах в сопоставлении с результатами фотоэлектронных рентгеновских спектров. Интерпретация основных особенностей на теоретических кривых и их сравнение с экспериментом в C -фазе в металлических дигидридах подробно проведена нами в работе [23]. В общем случае наблюдается согласие по энергетическому положению главного максимума, по тенденции уширения валентной полосы в ряду TiH_2 – ZrH_2 – HfH_2 , по наличию двугорбой структуры для дигидрида циркония в однокоробой для дигидридов титана и гафния [22,24–27]. Для дефектного дигидрида циркония соответствующие пики смещаются к уровню Ферми на 1.0 – 1.5 eV. Понижение плотности электронных состояний приводит к появлению максимума вблизи энергии Ферми. При этом наблюдается сужение валентной зоны с понижением концентрации

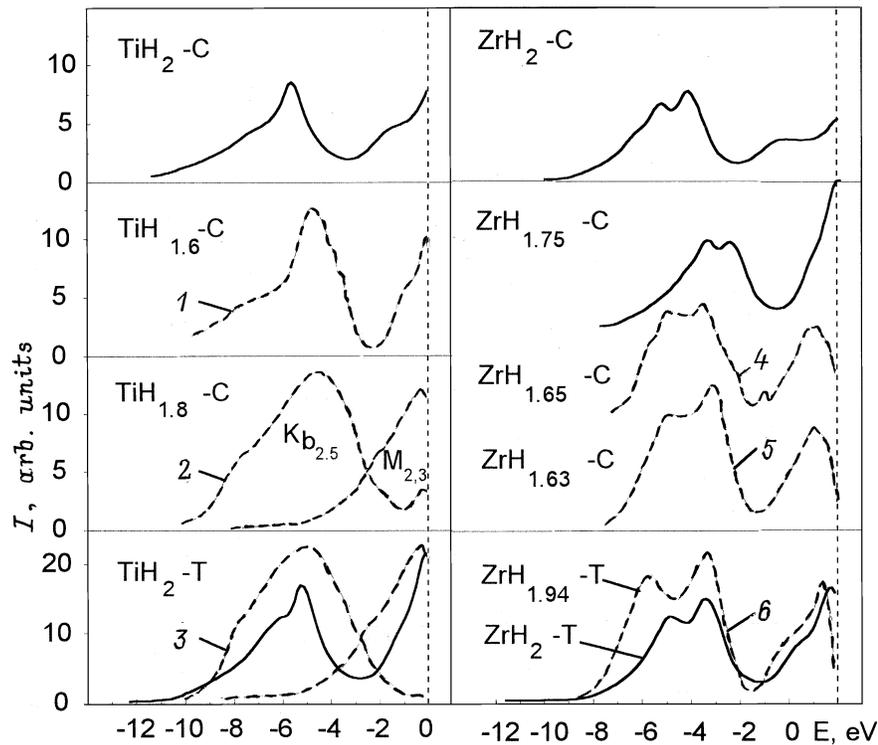


Рис. 6. Полные ПЭС в *C*- и *T*-фазах для TiH_2 и ZrH_2 размытые на величину аппаратного разрешения: сплошная линия — расчет, штриховая — эксперимент: 1 — [26], 2, 3 — [25], 4 — [24], 5 — [22], 6 — [22].

водорода, что также удовлетворительно согласуется с экспериментом [22,24]. Так, на экспериментальной кривой для $\text{ZrTi}_{1.65}$ ($a = 9.02$ а.е.) характерный пик расположен на 6 eV ниже E_F , в то время как в нашем расчете для $\text{ZrH}_{1.75}$ ($a = 9.036$ а.е.) он находится при энергии -5.5 eV, а ближайший к уровню Ферми теоретический пик расположен при -1.1 eV (эксперимент -1 eV [22]). В тетрагональной фазе, как и в случае дефектных дигидридов, эксперимент фиксирует появление пика на фотоэлектронном спектре ниже энергии Ферми, в кубической фазе данный пик не мог быть разрешен, так как находился на расстоянии от E_F , равном эффективному разрешению. Положение главного максимума для TiH_2 расположенного на 5.10 eV ниже E_F , находится в хорошем согласии со значением 5.02 eV [25]. Для ZrH_2 наблюдается слабое (менее 1 eV) смещение теоретической кривой к E_F .

В целом удовлетворительное согласие теории и эксперимента как по фотоэлектронным рентгеновским спектрам, так и по значениям плотности электронных состояний на уровне Ферми позволяет говорить о корректности полученной зонной структуры *C*- и *T*-фаз дигидридов, а также дигидридов некомплектного состава. При расчетах энергетического спектра дигидридов циркония и гафния, конечно, следовало бы учитывать поправки на спин-орбитальное взаимодействие и релятивистские эффекты, но, как показывают проведенные для гафния тесты, данные эффекты не столь велики.

Обсудим вопрос о стабильности высокотемпературной кубической фазы. Согласно существующей теории [8], переход из кубической в тетрагональную фазу в рассматриваемых системах обусловлен ян-теллеровским расщеплением двукратно вырожденной энергетической зоны в направлении $\Gamma-L$. Предполагается, что в ре-

Таблица 3. Значения энергий для характерных особенностей фотоэлектронного спектра и рассчитанной плотности состояний

Характерная особенность	Значение энергии, отсчитанное от уровня Ферми, eV			
	$\text{TiH}_{1.5}$		$\text{ZrH}_{1.5}$	
	теория	эксперимент [22]	теория	эксперимент [22]
1	-0.94	-0.9	-1.06	-1.0
2	-1.48	-1.5	-2.04	-1.8
3	-4.88	-5.1	-4.81	-5.3
4	-6.79	-7.3	-5.71	-7.2
			-6.77	

зультате расщепления уровень Ферми попадает внутрь образовавшейся энергетической щели. Наши расчеты зонной структуры TiH_2 и ZrH_2 не вполне согласуются с данным сценарием. В одних вариантах расчета тетрагональная деформация приводит к опусканию обеих расщепленных полос ниже E_F . В других вариантах, хотя на уровне Ферми и открывается щель, но она отвечает лишь небольшой области k -пространства и не приводит к существенному понижению зонной энергии. Поскольку в обоих случаях имеет место резкое понижение $N(E_F)$, то разумно предположить, что именно это обстоятельство и представляет истинную движущую силу $C-T$ перехода, причем оно может быть и не связано с расщеплением электронных состояний вдоль направления $\Gamma-L$. Действительно, в наших расчетах понижение $N(E_F)$ при $C-T$ превращении обусловлено главным образом трансформацией кривых $E(k)$ вдоль $\Gamma-K$, а не $\Gamma-L$ направления.

Если предположить, что движущей силой рассматриваемого перехода служит именно резкое уменьшение $N(E_F)$, то легко понять и причину стабилизации кубической фазы за счет водородных вакансий. Действительно, наличие водородных вакансий обуславливает появление вакансионных состояний ниже уровня Ферми и как результат понижение $N(E_F)$.

Таким образом, снятие состояния неустойчивости может происходить двумя путями: структурным превращением или изменением состава гидридов. В обоих случаях понижается $N(E_F)$, равно как и полная энергия. В такой картине слабодисперсионным участкам спектра вдоль $\Gamma-L$ уже не принадлежит исключительная роль и при построении микроскопической теории $C-T$ превращения наряду с этими участками необходимо принимать во внимание и плоские участки вдоль направления $\Gamma-K$, чего до сих пор не делалось.

Дальнейший прогресс в понимании обсуждаемых вопросов может быть достигнут на пути полно-потенциальных методов расчетов зонной структуры.

Список литературы

- [1] К.М. Mackay. Hydrogen compounds of the metallic elements. E & F.N. Spon LTD, London (1966). 244 p.
- [2] K. Gesi, Y. Takagi, T. Takeuchi. J. Phys. Soc. Japan **18**, 2, 306 (1963).
- [3] F. Ducastelle, R. Caudron, P. Costa. J. de Phys. **31**, 1, 57 (1970).
- [4] В.И. Савин, Р.А. Андриевский, В.В. Горбачев, А.Д. Циганов. ФТТ **14**, 11, 3320 (1972).
- [5] A.C. Switendick. Solid State Commun. **8**, 1463 (1970).
- [6] A.C. Switendick. J. Less-Common. Metals **49**, 1/2, 283 (1976).
- [7] N.I. Kulikov, V.N. Borzunov, A.D. Zvonkov. Phys. Stat. Sol. (b) **86**, 1, 83 (1978).
- [8] Н.И. Куликов, В.Н. Борзунов. Неорган. материалы **14**, 9, 1659 (1978).
- [9] M. Gupta. Solid State Commun. **29**, 1, 47 (1979).
- [10] A. Fujimori, N. Tsuda. Solid State Commun. **41**, 6, 491 (1982).
- [11] D.A. Papaconstantopoulos, A.C. Switendick. J. Less-Common. Metals **103**, 2, 317 (1984).
- [12] В.И. Ивашенко, Э.В. Гравит, В.В. Немошкаленко, А.В. Жалко-Титаренко. Металлофизика **14**, 11, 16 (1992).
- [13] A.C. Switendick. J. Less-Common. Metals **101**, 1, 191 (1984).
- [14] R.S. Gupta, S. Chatterjee. J. Phys. F: Met. Phys. **14**, 3, 631 (1984).
- [15] И.А. Нечаев, В.И. Симаков, В.С. Демиденко. Изв. вузов. Физика **1**, 40 (1997).
- [16] Н.И. Куликов, В.В. Тугушев. ФТТ **23**, 9, 2790 (1981).
- [17] K. Bohmhammel, G. Wolf, G. Gross, H. Madge. J. Low Temp. Phys. **43**, 521 (1981).
- [18] D.M. Ceperley, B.J. Alder. Phys. Rev. Lett. **45**, 7, 566 (1980).
- [19] D.J. Pettifor. Commun. Phys. **1**, 5, 151 (1976).
- [20] M.I. Darby, M.N. Read, K.N. Taylor. Phys. Stat. Sol. (b) **102**, 2, 413 (1980).
- [21] С.Е. Кулькова, О.Н. Мурыжникова. Изв. вузов. Физика **9**, 97 (1993).
- [22] J.H. Weaver, D.J. Peterman, D.T. Peterson, A. Franciosi. Phys. Rev. **B23**, 4, 1692 (1981).
- [23] S.E. Kulkova, O.N. Murzyzhnikova, K.A. Beketov. Int. J. Hydrogen Energy **21**, 11/12, 1041 (1996).
- [24] B.W. Veal, D.J. Lam, D.G. Westlake. Phys. Rev. **B19**, 6, 2856 (1979).
- [25] В.В. Немошколенко, М.М. Киндрат, В.П. Кривицкий и др. Неорган. материалы **17**, 6, 975 (1981).
- [26] D.E. Eastman. Solid State Commun. **10**, 10, 933 (1972).
- [27] M. Gupta. Phys. Rev. **B25**, 2, 1027 (1982).