

# Зарядовое состояние и диффузия водорода в икосаэдрическом сплаве TiZrNi

© А.Ю. Морозов, Э.И. Исаев, Ю.Х. Векилов

Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет),  
119049 Москва, Россия

E-mail: eyvaz\_isaev@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 18 августа 2005 г.)

Электронная структура водорода в 1/1 аппроксиманте икосаэдрического квазикристалла Ti–Zr–Ni исследована методами *ab initio*, основанными на теории функционала плотности. Определены зарядовое состояние атома водорода в  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$  для разных типов тетрапор, а также зарядовое состояние водорода при соотношении  $H/M \approx 1.7$ . Установлено, что атом водорода находится в практически нейтральном состоянии. Определен коэффициент диффузии водорода в  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$ .

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 03-02-16970), Королевскую шведскую академию наук и Нидерландскую организацию научных исследований (грант N 047.016.005) за финансовую поддержку

PACS: 61.44.Br, 66.30.Jt

## 1. Введение

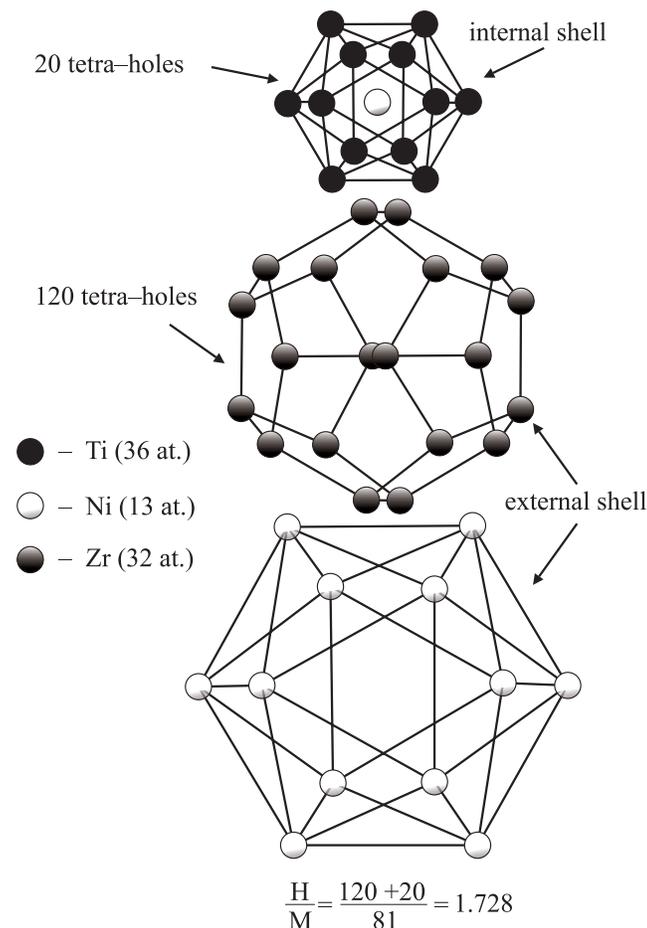
Икосаэдрическая (i) фаза в системе Ti–Zr–Ni была открыта Кимом и др. [1]. Ее структура была затем тщательно исследована рентгеновскими методами в [2,3]. Исследования квазикристаллов на основе *i*-TiZrNi, содержащих водород, показали, что этот материал может служить в качестве хранилища водорода [4–7]. Это связано со способностью *i*-TiZrNi абсорбировать и десорбировать водород при приемлемых температурах и давлениях, а также за разумные интервалы времени с возможностью выполнения нескольких циклов загрузки/выгрузки водорода без каких-либо искажений в кристаллической структуре сплава.

Возможность квазикристалла абсорбировать водород и легко десорбировать его в большей степени определяется его кристаллической структурой и зарядовым состоянием атома водорода в квазикристалле. Структура 1/1 аппроксиманты  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$  основана на кластере бергмановского типа (рис. 1) [2] и состоит из двух различных кластеров. Первый, внутренний, кластер состоит из икосаэдра, составленного из атомов Ti, в центре которого находится атом Ni. Второй, внешний, кластер состоит из Zr-додекаэдра и Ni-икосаэдра, совмещенных так, что атомы Ni находятся в вершине правильной пятиугольной пирамиды, в основании которой находятся атомы Zr, формируя тем самым триконтаэдр Полинга.

Кристаллическая решетка 1/1 аппроксиманты  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$  основана на ОЦК-структуре (символ Пирсона cI162). Фундаментальный кластер бергмановского типа для  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$  содержит 20 тетрапор во внутреннем и 120 во внешнем кластере [7]. Общее число атомов в  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$  составляет 81, а максимальное число атомов водорода в квазикристалле — 140 (столько же, сколько тетрапор), поэтому максимальное отношение числа абсорбированных атомов водорода (H)

к числу атомов металла ( $M$ ),  $H/M$ , составляет  $140/81 = 1.7$ , т.е. приблизительно два атома водорода на один атом металла.

Зарядовое состояние водорода в квазикристалле определяется степенью связи металл–водород, и поэтому такая характеристика, как процесс загрузки/выгрузки водорода, зависит от этой связи. Электронная структура и термодинамическая стабильность квазикристалла  $Ti_{50}Zr_xNi_{50-x}$  и ряда кристаллических структур, состоящих из тех же атомов, были исследованы с использованием *ab-initio* псевдопотенциалов [8]. Было показано, что модельная 1/1 аппроксиманта  $Ti_{46}Zr_{38}Ni_{16}$  является энергетически наиболее выгодной, и соответственно был сделан вывод о стабильности квазикристаллического Ti–Zr–Ni. Беллин–Ферре и др. [9] исследовали влияние наводороживания на электронную структуру квазикристалла  $Ti_{52}Zr_{32}Ni_{16}$  и показали, что водород связывается с атомами Zr и Ti предпочтительнее нежели с атомами Ni. Высокое соотношение  $H/M$  было объяснено как следствие образования связи водорода со всеми металлами. Была проведена серия экспериментов по изучению тонкой структуры края поглощения рентгеновских спектров (EXAFS) для изучения атомной структуры 1/1 аппроксимант  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  и  $Ti_{50}Zr_{35}Ni_{15}$  [10,11] и 3/2 аппроксимант  $Ti_{40}Hf_{40}Ni_{20}$  и  $Ti_{25}Hf_{50}Ni_{25}$  [12,13] и влияния водорода на изменение структуры в этих икосаэдрических фазах [11]. Было обнаружено, что основные изменения, связанные с наводороживанием, в квазикристаллических сплавах Ti–Zr–Ni и Ti–Hf–Ni заключаются в образовании связи  $Me-H$  ( $Me = Ti, Zr, Hf$ ). Исследования  $Ti_{53}Zr_{27}Ni_{20}$  и  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  под давлением показали, что икосаэдрическая структура не меняется при воздействии давлений до 25–30 GPa при комнатной температуре [10,14]. Также было установлено, что загруженный водородом *i*-TiZrNi является более сжимаемым материалом, нежели без водорода. Исследова-



**Рис. 1.** Кластер бергмановского типа 1/1 аппроксиманты  $i$ -TiZrNi с ОЦК-структурой (взят из [18]).

ния методом ЯМР  $Ti_{45-x}V_xZr_{38}Ni_{17}$  [15], загруженно-го водородом ( $H/M = 1.88$ ), показали, что диффузия водорода при высоких температурах характеризуется термически активированными прыжками протонов через энергетический барьер, обусловленный квазикристаллической структурой материала. Однако оказалось, что подобный механизм не работает при низких температурах. Эксперименты по ЯМР показали, что атомы водорода в икосаэдрическом  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  предпочитают располагаться вблизи атомов Ti и Zr [16]. Зависимость энергетического барьера и атомных позиций от скорости движения атомов водорода в  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}H_x$  была исследована в [17], а диффузия водорода в объеме ( $Ti_{53}Zr_{27}Ni_{20}$ ) и квазикристаллических лентах ( $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ ) — в [18].

В настоящей работе изучен электронный спектр 1/1 аппроксиманты  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$ , близкой по составу к экспериментально исследуемым сплавам и содержащей водород. Показано, что большинство атомов водорода находятся в практически нейтральном состоянии. Коэффициент диффузии водорода был определен методом *ab initio* молекулярной динамики.

## 2. Детали расчетов

Мы использовали атомную структуру периодической 1/1 аппроксиманты  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$ , определенную дифракцией рентгеновских лучей и уточненную методом Ритвелда [2]. Единственное отличие заключается в том, что в нашей модели все узлы кристаллической решетки заняты атомами только одного сорта, т.е. пренебрегается химическим сплавлением. Электронный спектр и релаксация атомных позиций в 1/1 аппроксиманте были рассчитаны при помощи пакета программ VASP [19,20], основанного на теории функционала плотности, полно-электронном потенциале, учитывающем узлы волновой функции вблизи атомного ядра (PAW — потенциал) [21], плоских волнах и обобщенных градиентных поправках для обменно-корреляционного функционала [22]. Интегрирование по зоне Бриллюэна было выполнено в точке  $\Gamma$  с использованием гауссового уширения  $\sigma = 0.05$  eV. Мы использовали плоские волны с энергией обрезания 450 eV для разложения волновой функции и 544 eV для определения „дефицита“ заряда. Метод *ab initio* молекулярной динамики Кар-Паринелло [23], реализованный в пакете программ CPMD [24], был использован для определения траектории движения и для расчета коэффициентов диффузии атома водорода в аппроксиманте. Оптимизация волновых функций была выполнена при помощи функционала свободной энергии и интегрированием в точке  $\Gamma$  для расчета зарядовой плотности. Для описания электрон-ионного взаимодействия в  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$  использованы „дуальные“ псевдопотенциалы Гюдеккера-Тетера-Хуттера [25] с локальным обмен-корреляционным функционалом [26]. Для разложения волновой функции электрона в аппроксиманте были использованы плоские волны с энергией обрезания 120 Ry.

Для определения заряда каждого атома аппроксиманты был проведен анализ распределения плотности по Хёршфилду и Малликену. Метод Хёршфилда [27] основан на определении веса зарядовой плотности с использованием электростатического потенциала

$$q_A = Z_A - \int \omega_A(r)\rho(r)dr,$$

где  $q_A$  — суммарный заряд,  $Z_A$  — заряд,  $\omega_A = \frac{\rho_A^{at}(r)}{\sum_B \rho_B^{at}(r)}$  — атомная весовая функция,  $\rho$  — электронная плотность атома A. Распределение Малликена [28] основано на разложении зарядовой плотности по орбиталям

$$q_A = Z_A - \sum_{\alpha \in A} (PS)_{\alpha\alpha},$$

где  $P_{\alpha\beta} = \sum_i f_i c_{\alpha i} c_{\beta i}$  и  $S_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \beta \rangle$  — зарядовая плотность и матрица перекрытия для орбиталей  $\alpha, \beta$  соответственно. Коэффициент диффузии атома водорода был рассчитан по траектории с шагом по времени  $\Delta t = 1$  fs и суммарным временем диффузии 10 ps.

### 3. Результаты и обсуждение

Представляем результаты расчетов заряда водорода при помощи метода Хёршфилда. Анализ структуры показал, что водород в исследуемой аппроксиманте  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$  может находиться в одном из четырех типов тетрапор. Каждая из этих типов тетрапор имеет различную атомную конфигурацию (см. таблицу). Как видно из таблицы, водород в трех нерелаксированных тетрапорах почти нейтрален, а в четвертой — заряжен. Это можно объяснить образованием связи Zr–H. Также в таблице показан тип тетрапоры, образующейся после релаксации атомных позиций, включая водород, кристаллической аппроксиманты  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$ . Он состоит из двух атомов Ti и двух атомов Zr. В этом случае видно, что атом водорода слегка заряжен, и это может быть следствием сбрасывания слабой связи металл–водород. Следует отметить, что такой же вывод о соседстве атомов Zr и Ti с атомом водорода был сделан в [12,13] и [16] на основе EXAFS и ЯМР экспериментов соответственно.

Используя анализ распределения заряда по Малликену и Хёршфилду, мы также рассчитали заряд атомов водорода в  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$  с соотношением H/M  $\approx 1.7$ , т.е. с максимально возможным числом позиций тетрапор в этой аппроксиманте. Результат расчетов заряда показан на рис. 2. Обнаружена схожесть зависимостей распределения для каждого из использованных методов. Однако распределение заряда водорода по Малликену в отличие от метода Хёршфилда имеет более ярко выраженный пик вблизи 0.9 e. Анализ распределения заряда показал, что около 90% атомов водорода находится в практически нейтральном состоянии независимо от того, какой метод расчета был использован для анализа заряда на узлах решетки. Как было отмечено [7,29], хотя бы небольшое количество водорода в  $i-Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$  слегка заряжено, что согласуется в результатами наших расчетов.

Рассчитанное значение коэффициентов диффузии для атома водорода в 1/1 аппроксиманте  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$  при комнатной температуре составило  $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ , что сравнимо с экспериментальным  $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  для объемных образцов  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  [17]. Это также сравнимо с диффузией атома водорода в ОЦК  $TiH_{0.7}$

Заряд атома водорода в различных тетрапорах в 1/1 аппроксиманте  $i-TiZrNi$

Тип тетрапоры	Заряд по Хёршфилду, e
3xTi, 1xNi, H/P	0.960
2xTi, 1xNi, 1xZr, H/P	0.954
2xTi, 2xZr, H/P	0.919
3xZr, 1xNi, H/P	0.730
2xTi, 2xZr, P	0.876

Примечание. H/P означает нерелаксированную, а P — релаксированную структуру 1/1 аппроксиманты с водородом.

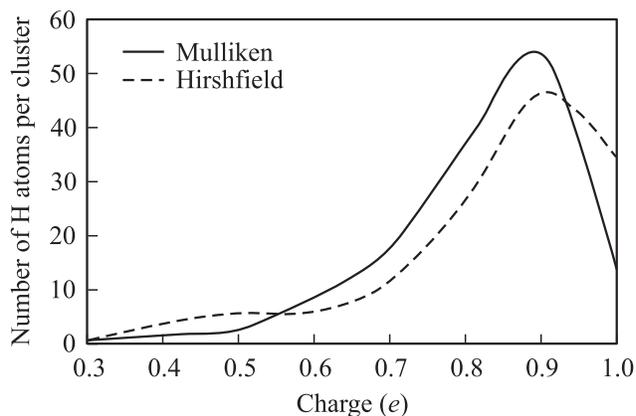


Рис. 2. Распределение заряда атомов H в  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$ , где все тетрапоры заняты атомами водорода. Заряды рассчитаны после релаксации атомных позиций водорода.

( $D = 6.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [30]. Следует отметить, что в наших расчетах была рассмотрена диффузия одного атома водорода, и вероятно уменьшение коэффициента диффузии с увеличением концентрации водорода.

В заключение следует отметить, что в  $i-TiZrNi$  после определенного числа циклов загрузки/выгрузки все же появляются изменения в структуре с образованием гидридов  $Me-H$ . Однако низкотемпературные исследования 3/2 аппроксиманты квазикристаллического Ti–Hf–Ni [6,30] показали отсутствие структурных изменений в нем после нескольких циклов загрузки/выгрузки, характерных для  $i-TiZrNi$ . Поэтому исследование этой аппроксиманты является предметом дальнейшей работы.

### 4. Выводы

Методами *ab initio*, основанными на теории функционала электронной плотности, исследована электронная структура водорода в 1/1 аппроксиманте  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$ . Зарядовое состояние атома водорода в аппроксиманте определено как для различных типов тетрапор, находящихся в аппроксиманте, так и при соотношении H/M  $\approx 1.7$ . Обнаружено, что водород в аппроксиманте находится в слабо заряженном состоянии. Полученное значение диффузии водорода в  $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$  сравнимо с экспериментальными данными.

### Список литературы

- [1] W.J. Kim, P.C. Gibbons, K.F. Kelton. *Phil. Mag. Lett.* **76**, 199 (1997).
- [2] W.J. Kim, P.C. Gibbons, K.F. Kelton, W.B. Yelon. *Phys. Rev. B* **58**, 2578 (1998).
- [3] R.G. Hennig, K.F. Kelton, A.E. Carlsson, C.L. Henley. *Phys. Rev. B* **67**, 134 202 (2003).
- [4] R.M. Stroud, A.M. Viano, P.C. Gibbons, K.F. Kelton, S.T. Misture. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2998 (1996).

- [5] K.F. Kelton, W.J. Kim, R.M. Stroud. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3230 (1997).
- [6] P.C. Gibbons, K.F. Kelton. In: *Physical properties of quasicrystals* / Ed. Z.M. Stadnik. Springer-Verlag, Berlin (1999). P. 403.
- [7] K.F. Kelton, P.C. Gibbons. *MRS Bulletin* **22**, 69 (1997).
- [8] R.G. Hennig, A.E. Carlsson, K.F. Kelton, C.L. Henley. *Phys. Rev. B* **71**, 144 103 (2005).
- [9] E. Belin-Ferre, R.G. Henning, Z. Dankhazi, A. Sadoc, J.Y. Kim, K.F. Kelton. *Journal of Alloys and Compounds* **342**, 337 (2002).
- [10] A. Sadoc, J.P. Itié, A. Polian, J.Y. Kim, K.F. Kelton. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8527 (2001).
- [11] A. Sadoc, E.H. Majzoub, V.T. Huett, K.F. Kelton. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 6413 (2002).
- [12] A. Sadoc, E.H. Majzoub, V.T. Huett, K.F. Kelton. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 7469 (2003).
- [13] A. Sadoc, E.H. Majzoub, V.T. Huett, K.F. Kelton. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 1481 (2005).
- [14] R. Nicula, A. Jianu, U. Ponkrat, E. Burkel. *Phys. Rev. B* **62**, 8844 (2000).
- [15] A. Shastri, E.H. Majzoub, F. Borsa, P.C. Gibbons, K.F. Kelton. *Phys. Rev. B* **57**, 5148 (1998).
- [16] K.R. Faust, D.W. Pfitsch, N.A. Stojanovich, A.F. McDowell, N.L. Adolphi, E.H. Majzoub, J.Y. Kim, P.C. Gibbons, K.F. Kelton. *Phys. Rev. B* **62**, 11 444 (2000).
- [17] A.F. McDowell, N.L. Adolphi, C.A. Sholl. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 9799 (2001).
- [18] V. Azhazha, A. Grib, G. Khadzhay, S. Malikhin, B. Merisov, A. Pugachov. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 5001 (2003).
- [19] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [20] G. Kresse, J. Furthmuller. *Phys. Rev. B* **54**, 11 169 (1996).
- [21] P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B* **50**, 17 953 (1994); G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **57**, 4939 (1998).
- [22] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. Lett.* **46**, 6671 (1992).
- [23] R. Car, M. Parinello. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [24] CPMD, Copyright IBM Corp. 1990–2001, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997–2004. See <http://www.cpmid.org> for more details.
- [25] S. Goedecker, J. Hutter, M. Teter. *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996).
- [26] A.D. Becke. *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988); J.P. Perdew. *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [27] F.L. Hirshfeld. *Theor. Chem. Acta* **44**, 129 (1977).
- [28] R.S. Mulliken. *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [29] М.А. Черников. Труды Всероссийского совещания по квазикристаллам. РИЦ „Курчатовский институт“, М. (2003). С. 72.
- [30] E.H. Sevilla, R.M. Cotts. *Phys. Rev. B* **37**, 6813 (1993).