

01;05;11

Теоретическое изучение абсорбции водорода вблизи симметричных границ наклона в Pd и TiFe

© С.С. Кульков,^{1,2} С.В. Еремеев,^{1,2} С.Е. Кулькова^{1,2}¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021 Томск, Россия² Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия
e-mail: kulkova@ispms.tsc.ru

(Поступило в Редакцию 9 июня 2008 г. В окончательной редакции 14 ноября 2008 г.)

Представлены результаты расчетов атомной и электронной структуры Pd и TiFe с симметричными $\Sigma 5$ -границами наклона, полученные методами теории функционала электронной плотности. Обсуждается сорбция водорода на границах наклона и соответствующих им поверхностях. Показано, что значения энергии абсорбции водорода увеличиваются по модулю на ~ 0.2 eV на границе Pd $\Sigma 5(210)$ и на ~ 0.5 eV в B2-TiFe с границей $\Sigma 5(310)$.

Как в палладии, так и в TiFe энергия связи водорода в наиболее предпочтительных позициях на поверхности выше, чем вблизи границ зерен. Установлено, что как и в бездефектном материале, на границе наклона прослеживается тенденция — сильная связь примеси на границе зерна в матрице металла или сплава уменьшает энергию сорбции водорода.

PACS: 61.72.Mm, 71.15.Nc, 71.20.Be, 71.20.Lp

Введение

Поведение водорода в металлах остается предметом интенсивного изучения на протяжении последнего столетия [1]. Особенно этот интерес повысился в последнее десятилетие в связи с продолжающимся сокращением запасов ископаемого топлива, поскольку считается, что водород может быть использован в качестве альтернативного экологически чистого источника энергии. Водородонакопительные элементы на основе металлов, обладающих высоким уровнем химического сродства с водородом, уже используются для практического применения [2]. Наиболее перспективные для этих целей сплавы Mg, Pd, Ti, Zr, TiFe способны накапливать до 7 весовых процентов водорода, но его плотность на единицу объема достаточно высока.

Особое внимание экспериментаторов и теоретиков уделяется исследованиям свойств системы Pd–H [1–5]. Несмотря на уникальные свойства палладия существуют серьезные недостатки для его практического применения. Взаимодействие водорода с атомами палладия приводит к нежелательным изменениям атомной структуры и свойств в объеме и на поверхности, что отражается на прочности материала в технологических циклах внедрения и извлечения водорода. В гидрогенизированных металлах процесс структурной релаксации происходит не только с участием атомов водорода, но и с индуцированными им вакансиями [6,7].

В качестве наиболее перспективного из титановых сплавов рассматривается TiFe [8,9], который образует гидриды с орторомбической β_2 -фазой TiFeH_{1.37} и моноклинной γ -фазой TiFeH₂, а в процессе десорбции наблюдается β_1 -фаза TiFeH_{1.0}. Основная особенность

данного материала заключается в том, что он нуждается в предварительной активации с применением высоких температур нагрева $\sim 400^\circ\text{C}$ и значительного давления водорода. При этом образуются поверхностные оксидные пленки, препятствующие проникновению водорода в объем [10,11]. Поскольку улучшение свойств водородосодержащих соединений может быть достигнуто за счет легирующих добавок элементов разной степени сродства с водородом, то изучение влияния примесей и вакансий, а также их комплексов на характеристики адсорбции в металлах и сплавах интенсивно исследуются в последние годы как экспериментальными, так и теоретическими методами [12–17]. Считается, что тенденции в изменениях свойств материалов могут коррелировать с особенностями их электронной структуры [15–18]. Для понимания сорбции водорода в металлах и сплавах, а также его влияния на механические свойства материалов необходимо знать их реальную поликристаллическую структуру. В настоящее время известны лишь несколько работ, в которых изучалась электронная структура материалов, содержащих границы зерен [18–22]. Еще меньше работ, в которых на основе анализа теоретической информации об электронной структуре обсуждается влияние дефектов, сегрегации примесей, образование зернограницных вакансий на сорбцию водорода и механические свойства материалов [23,24].

Целью настоящей работы является теоретическое изучение электронной структуры Pd с симметричной границей наклона $\Sigma 5(210)$ и B2-TiFe с границей $\Sigma 5(310)$, а также абсорбции водорода вблизи границ зерен.

Метод расчета

В настоящей работе были использованы две методики расчета:

1) полно-потенциальный метод присоединенных плоских волн (ПП ЛППВ), реализованный программным комплексом Wien2k [25];

2) метод псевдопотенциала (ПП), реализованный программным кодом VASP [26–28].

В последнем случае использовались ультрамягкие потенциалы [29] и обобщенное градиентное приближение для обменно-корреляционного функционала (GGA91) [30]. Энергия обрезания кинетической энергии была равна 400 eV. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по 8 k -векторам в обоих подходах. Расчетная ячейка металлической матрицы содержала 40 атомов в расчете методом псевдопотенциала, но только 22 атома в ячейке рассматривались в рамках ПП ЛППВ-метода. Релаксация атомных позиций была проведена как в направлении нормали, так и в планарных направлениях. Как и ожидалось, релаксационные эффекты наиболее выражены вблизи плоскости границы зерна. В методе ПП ЛППВ основные параметры расчета были следующими: разложение кристаллического потенциала и электронной плотности по сферическим гармоникам внутри атомных сфер ограничивалось значением $l_{\max} = 10$, несферический вклад в кристаллический потенциал внутри сфер учитывался до $l_{\max} = 4$.

Значение параметра обрезания $R_{MT}K_{\max} = 8$ (R_{MT} — наименьший радиус атомной сферы), но он был меньше для систем с адсорбированным водородом и выбирался таким образом, чтобы суммирование по плоским волнам в межсферной области ограничивалось векторами до K_{\max} , одинаковым в расчетах с водородом и без него. Оптимизация структур проводилась до достижения минимальных сил на атомах зернограничных слоев ~ 0.03 eV/nm. Для определения сил, действующих на атомы, использовалась динамика Ньютона. Поверхности Pd(210) и TiFe(310) моделировались 11-слойными симметричными пленками, разделенными промежутком вакуума толщиной не менее 1 nm.

Значения энергии связи (E_b) и абсорбции (E_{abs}) вычислялись по формулам $E_b = 1/2(E_{\text{H-Me}} - E_{\text{Me}} - (N_{\text{H}}/2)E_{\text{H}})$, $E_{\text{abs}} = 1/2(E_{\text{H-Me}} - E_{\text{Me}} - E_{\text{H}^2})$, где $E_{\text{H-Me}}$ и E_{Me} — полные энергии системы с водородом и без него, N_{H} — число атомов водорода на границе зерна (на поверхности), E_{H} и E_{H^2} — энергия атома и молекулы водорода.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показана атомная структура Pd с симметричной границей наклона $\Sigma 5(210)$ с двумя рассмотренными позициями адсорбции водорода. Как видно из данного рисунка, вблизи границы зерна для водорода имеется достаточно много места для его диффузии.

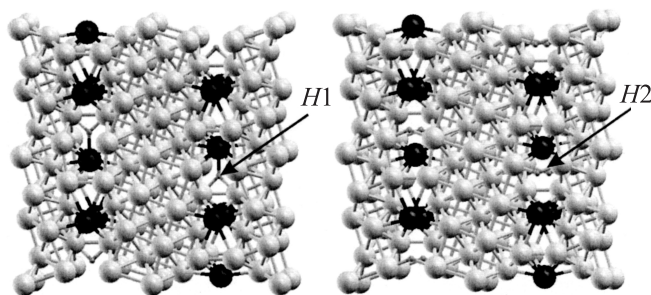


Рис. 1. Атомные структуры палладия с примесью и водородом в позициях $H1$ и $H2$ в плоскости границы зерна: большие черные и серые шарики — атомы примеси и палладия соответственно, маленькие — атомы водорода.

Здесь же могут сегрегировать примеси, которые, как показано на примере Ni_3Al в [23], существенно влияют на механизм связи атомов вблизи границы зерна и тем самым могут ухудшать механические свойства материала. На рис. 2 проведено сопоставление электронных характеристик палладия с границей наклона $\Sigma 5(210)(GB)$ и объемного палладия (bulk). Как видно из рис. 2, центр тяжести d -зоны зернограничного атома ($E_{d(GB)}$) сдвинут существенно ближе к уровню Ферми по сравнению с его положением в объеме, хотя в целом полные плотности электронных состояний (ПЭС) с дефектом и без него изменяются незначительно.

Оба метода расчета показывают одинаковые тенденции в изменении локальных электронных свойств палладия вблизи границ зерен, но вычислительные затраты на релаксацию системы значительно меньше при использовании метода псевдопотенциала. Энергия сорбции водорода в палладии вблизи границы наклона равна -0.11 и -0.25 eV в позициях $H1$ и $H2$ соответственно, тогда как значение, равное -0.08 eV было получено в объеме материала, что хорошо согласуется с экспериментом (-0.10 eV [1]). Увеличение расчетной ячейки до 80 атомов при использовании метода псевдопотенциала приводит к изменению в значениях энергии абсорбции вблизи границы зерна на ~ 0.05 eV, тогда как значение в объеме практически не изменяется. Существенно изменяется длина связи водород–палладий для положения $H2$ по сравнению с объемом (0.175 и 0.192 nm). Расчет энергии связи показал, что эта величина на ~ 0.1 eV выше по модулю в объемном палладии по сравнению с результатом, полученным для Pd $\Sigma 5(210)$. Отметим, что как установлено в [23], адсорбция водорода на поверхности $\text{Ni}_3\text{Al}(210)$ предпочтительней его сегрегации вблизи границы наклона $\Sigma 5(210)$. Расчет энергии адсорбции на поверхности Pd(210) также показывает, что полученное значение на поверхности выше по абсолютной величине и равно -0.47 eV.

Проведенное нами рассмотрение влияния вакансий на сорбцию водорода в объемном материале показало, что она улучшается вблизи вакансии (-0.34 eV), но остается практически неизменной, если вакансия находится на

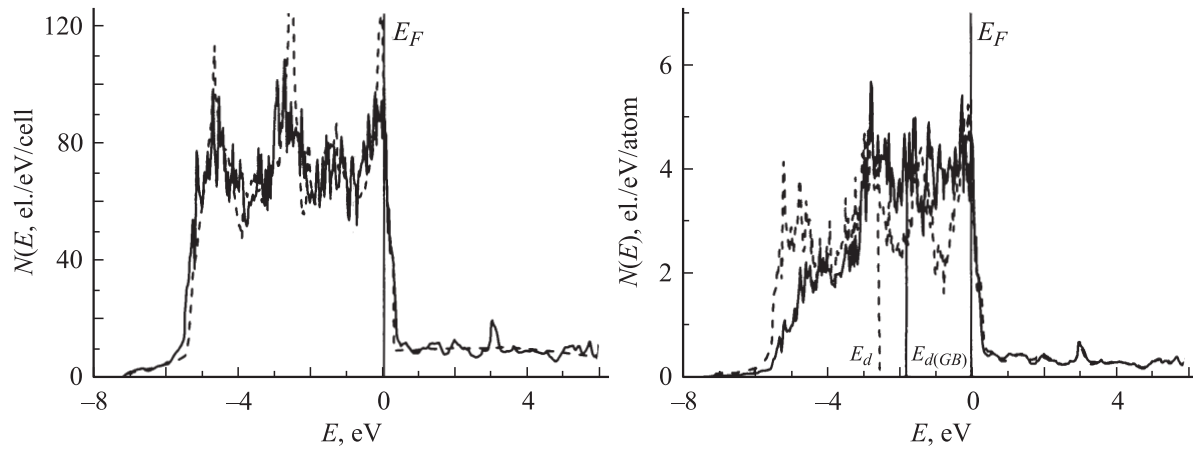


Рис. 2. Полные (слева) и локальные (справа) ПЭС для объемного палладия (пунктир) и с границей зерна (сплошная кривая). Справа приведены локальные ПЭС для атомов в объеме и вблизи границы (расчет проведен ПП ЛППВ-методом).

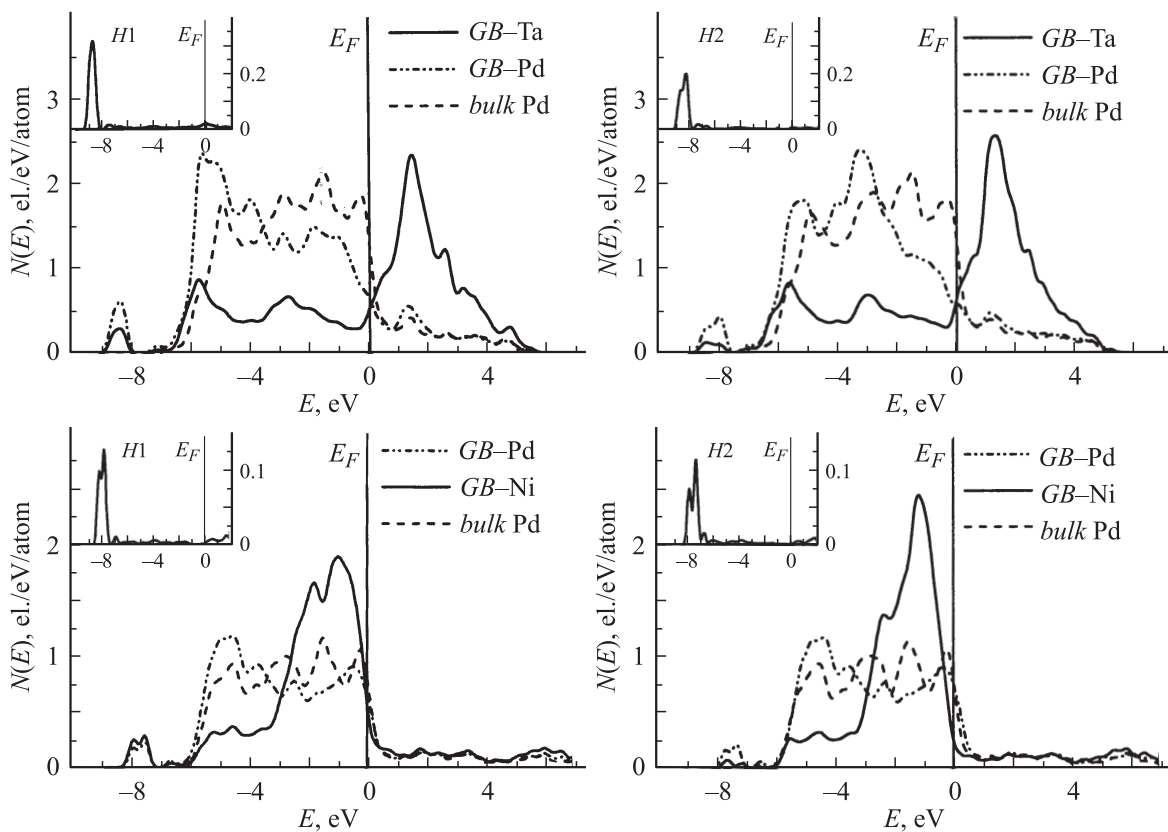


Рис. 3. Локальные ПЭС для палладия с примесями Ta (вверх) и Ni (внизу), сегрегированными на границе зерна $\Sigma 5(210)$, и водородом в двух позициях абсорбции в плоскости границы: *H1* (слева) и *H2* (справа). Для системы с Ni приведены ПЭС для направления спина по намагниченности.

второй координационной сфере водорода (-0.11 eV). Появление вакансий палладия вблизи границ зерен, а также сегрегация металлических примесей на границе может существенно появлять на характеристики сорбции вблизи границы. На рис. 3 представлены локальные плотности состояния зернограничного атома палладия и примесных атомов (Ta, Ni), когда водород находится

в *H1* и *H2* позициях (см. рис. 1). Видно, что в обоих случаях водородная зона лежит ниже дна валентной зоны палладия, как и при абсорбции водорода в объеме.

Хотя состояния тантала практически не заняты и находятся выше уровня Ферми, в обоих случаях имеется небольшая электронная плотность тантала в области энергий водородной зоны. Вклады атомов палладия и

тантала в плотность состояний на уровне Ферми практически равны.

Анализ распределений зарядовой плотности и длины связи показывает, что наблюдается конкуренция между атомами палладия и примеси за взаимодействие с водородом в позиции $H1$, когда тантал находится вблизи водорода. В позиции $H2$ взаимодействие водорода с танталом ослабляется, что видно из понижения индуцированного взаимодействием с водородом пика локальной ПЭС тантала в районе -8 eV.

В случае примеси никеля наблюдается лишь незначительное изменение ПЭС зернограничных атомов Pd, при этом состояния никеля расположены ближе к уровню Ферми, что может служить признаком их большей химической активности на границе зерна. Поскольку учитывалось магнитное состояние никеля, то, как и в объемном материале [31], наблюдается ухудшение характеристик сорбции.

Значение энергии абсорбции 0.15 eV было получено для водорода вблизи примеси ($H1$) и 0.05 eV вдали от никеля ($H2$). Энергия абсорбции водорода при наличии тантала вблизи позиции абсорбции также существенно изменяется по сравнению со значением на границе в чистом палладии — до 0.83 eV. В этом случае значения длины связи $H-Pd$ и $H-Ta$ равны 0.171 и 0.188 nm соответственно. В позиции $H2$, в которой водород находится существенно ближе к палладию (длина связи $H-Pd$ и $H-Ta$ равна 0.173 и 0.255 nm соответственно), энергия абсорбции равна 0.52 eV.

В целом рассмотренные примеси ухудшают сорбцию водорода как на границе зерна, так и в объемном материале. Более того, как и в объемном палладии [31], прослеживается следующая тенденция: сильная связь примеси в матрице палладия уменьшает энергию сорбции водорода на границе зерна. Можно предположить, что механизм, контролирующий взаимодействие водород-примесь в объемном палладии [32], будет таким же и на границе зерен.

В $B2$ -TiFe была изучена абсорбция водорода в четырех позициях вблизи границы наклона $\Sigma 5(310)$, которые показаны на рис. 4. Расчет энергии абсорбции водорода в позиции, в которой водород находится в окружении четырех атомов титана ($H1$), расположенных на расстоянии 0.199 nm, но ближе к атому железа (0.162 nm), показал значение -0.3 eV, тогда как вдали от границы было получено значение 0.034 eV, что хорошо согласуется с результатом 0.026 eV для идеального сплава. Данная позиция является аналогом Fe-мостиковой позиции в объеме. Наилучшая позиция для водорода — $H2$ ($E_{abs} = -0.52$ eV). В этом случае водород находится на расстоянии 0.189 nm от четырех атомов железа и 0.202 nm от атома титана. Практически равные значения (-0.39 и -0.41 eV) были получены для позиций $H3$ и $H4$.

Расчет адсорбции водорода на ступенчатой поверхности TiFe(310) в четырех позициях, соответствующих рассмотренным на границе наклона $\Sigma 5(310)$ (рис. 5),

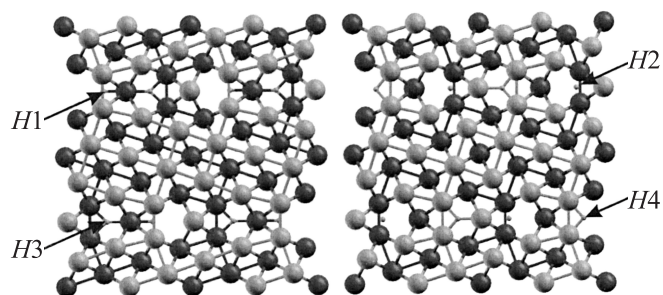


Рис. 4. Атомные структуры TiFe с границей наклона $\Sigma 5(310)$ и водородом в четырех позициях адсорбции: $H1$ — аналог Fe-мостиковой позиции в объемном сплаве, $H2$ — аналог Ti-мостиковой позиции, $H3$ — позиция, трехкратно координированная атомами Fe, $H4$ — позиция, трехкратно координированная атомами Ti. Большие темные и светлые шарики — Fe и Ti соответственно, маленький шарик — H.

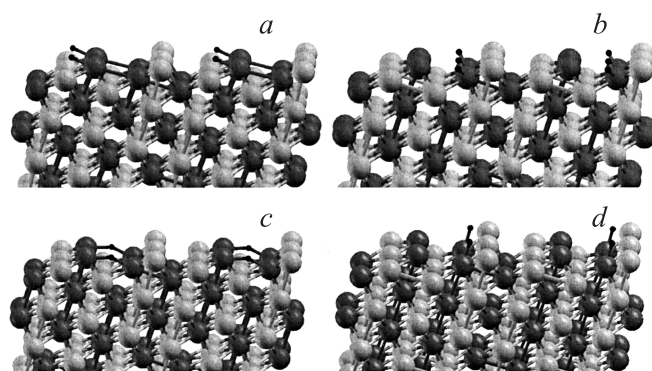


Рис. 5. Равновесные атомные структуры поверхности TiFe(310) с водородом в четырех позициях адсорбции, соответствующих позициям $H1-H4$ на границе зерна (рис. 4), показаны на рис. 5, $a-d$ соответственно.

показал, что значения энергии адсорбции по модулю выше, чем вблизи границы зерна.

Энергия адсорбции водорода в позиции, соответствующей варианту наиболее предпочтительной $H2$ -позиции на границе наклона, равна -0.93 eV. Отметим, что энергия связи водорода в позициях в плоскости границы наклона $\Sigma 5(310)$ изменяется от -2.67 до -2.89 eV, тогда как в объеме это значение равно -2.33 eV. Поскольку энергия связи зависит от позиций сорбции водорода на границе зерна, как и на поверхности, то водород будет прежде всего заполнять позиции с наименьшей энергией пока, не останется мест для других атомов водорода или, другими словами, энергия взаимодействия $H-H$ станет положительной, и атомы будут отталкиваться друг от друга. Водород будет находить позиции вблизи границ зерен до тех пор, пока энергия связи по модулю будет больше, чем в позициях внедрения в объеме.

Энергия связи на поверхности TiFe(310) изменяется от -3.12 до -3.52 eV, т.е. больше по модулю энергии связи на границе зерна на ~ 0.5 eV. В работе [24] в рамках метода погруженного атома для Ni была

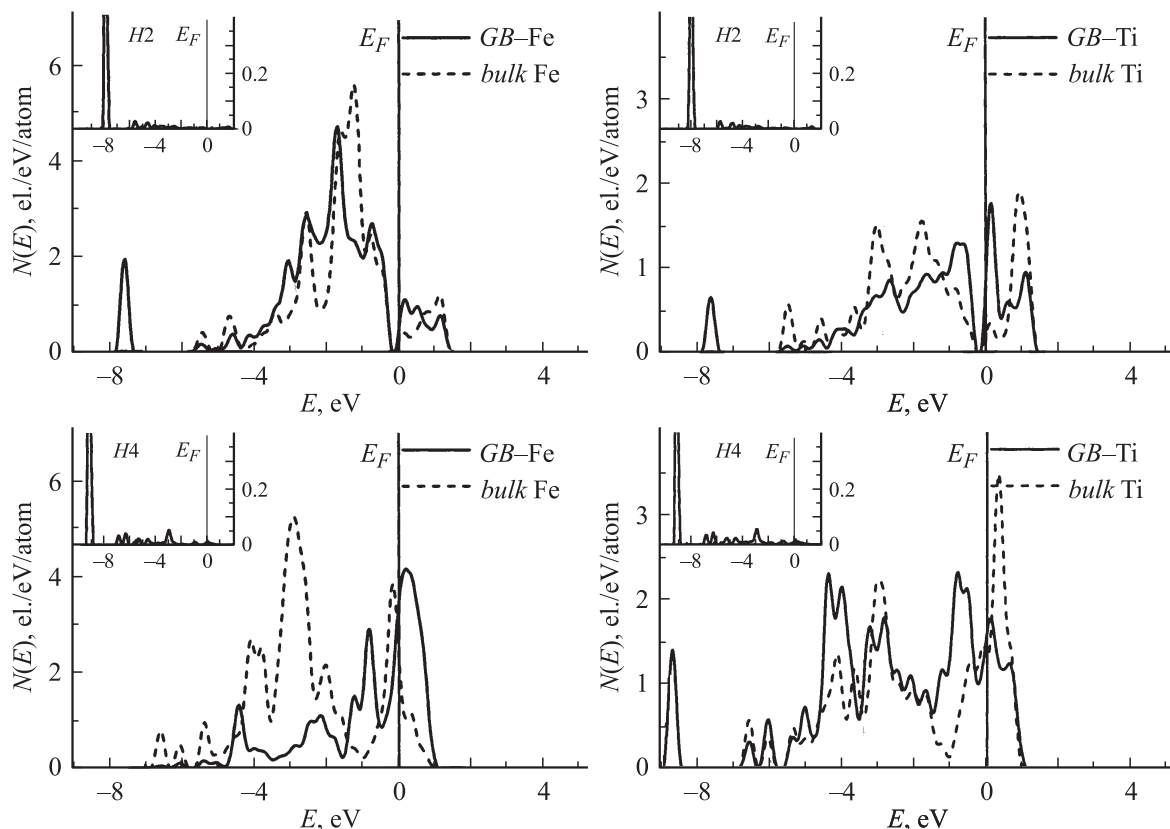


Рис. 6. Локальные ПЭС для железа (слева) и титана (справа) на границе зерна TiFe $\Sigma 5(310)$ в сопоставлении с соответствующими локальными ПЭС в объеме, и с водородом в двух позициях абсорбции в плоскости границы: *H2* (вверху) и *H4* (внизу).

получена разница между соответствующими значениями, равная ~ 0.4 eV. Во всех позициях адсорбции на поверхности TiFe(310) водород стремится образовать связь с атомами железа, при этом длина связи Fe–H (0.167–0.180 nm) практически такая же, как в чистом железе.

Тенденции в изменениях электронной структуры зернограничных атомов в TiFe подобны отмеченным выше для палладия (рис. 6). Как видно из распределения локальных ПЭС, в позиции *H2* водород взаимодействует с ближайшими атомами титана и железа, тогда как в *H4* связь с зернограничным атомом железа менее предпочтительна. Отметим также, что на поверхности для водорода больше позиций адсорбции, чем на границах зерен, где, как и в объеме, число позиций ограничено пространством между атомами матрицы, в которое и внедряется водород. Если водороду энергетически выгоднее находиться на двух поверхностях, то внедрение водорода на границу зерна может приводить к ослаблению связей и разделению материала по границе с образованием двух свободных поверхностей.

В заключение следует подчеркнуть, что, используя экспериментальные значения энергии связи переходных металлов, авторы [19] на примере никеля и железа попытались объяснить predisposition данных материалов с примесями $3d-5d$ на границе зерен к водородному

охрупчиванию. Фактически если пренебречь изменением энергии деформации на границах зерен при внедрении примеси (данный вклад, согласно расчетам [19], невелик), то величина энергии, с которой авторы связывают потенциальную predisposition к водородному охрупчиванию, пропорциональна разности энергий связи атомов примеси и матрицы. Теоретические оценки энергетической связи для материалов с границами зерен могут быть получены из расчетов, подобных проведенным выше.

Заключение

В настоящей работе предоставлены результаты расчетов из первых принципов атомной и электронной структуры Pd и TiFe с $\Sigma 5$ -симметричными границами зерен и сорбции водорода на границах и на соответствующих им свободных поверхностях. Рассмотрено влияние водорода на электронные характеристики зернограничных атомов в зависимости от позиций абсорбции. Полученные значения энергий связи показывают предпочтительность сегрегации водорода на поверхности по сравнению с границей зерна как в палладии, так и в интерметаллическом сплаве TiFe, что может служить предпосылкой к зернограничному охрупчиванию.

Поведение водорода вблизи границ зерен представляет собой достаточно сложный процесс. В настоящей работе затронут лишь микроскопический аспект взаимодействия водорода с металлами на границах зерен и не рассматриваются многие эффекты, в том числе влияние температуры, структурных превращений на границах зерен, внешних напряжений и др. Тем не менее расчеты из первых принципов позволяют достаточно корректно оценивать энергию связи идеальных и дефектных металлов и сплавов, предсказывать не только физико-химические процессы, связанные с сорбцией газов, но их результаты могут быть использованы для описания тенденций механического поведения материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-02-01452), в рамках проекта ИФПМ СО РАН 5.2.1.19.

Список литературы

- [1] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля М.: Мир, 1981. Т.2. 480 с.
- [2] *Guther V., Otto A.* // J. Alloys Comp. 1999. Vol. 293–295. P. 889–892.
- [3] *Fukai Y.* The metal-hydrogen system-basic bulk properties. Berlin: Springer-Verlag, 1993. 309 p.
- [4] *Caputo R., Alavi A.* // Mol. Phys. 2003. Vol. 101. P. 1781–1789.
- [5] *Ke X., Kramer G.J., Lovvik O.M.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. 6267–6277.
- [6] *Fukai Y., Okuma N.* // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 73. P. 1640–1643.
- [7] *Fukai Y.* // J. of Alloys Comp. 2003. Vol. 356–357. P. 263–268.
- [8] *Yukawa H., Nakatsuka Y., Morinaga M.* // Solar Energy Mar. Solar Cells. 2000. Vol. 62. P. 75–80.
- [9] *Morinaga M., Yukawa H.* // Mat. Sci. Engin. A. 2002. Vol. 329–331. P. 268–275.
- [10] *Heller E.M.B., Suyver J.F., Vredenberg A.M., Boerna D.O.* // Appl. Surf. Sci. 1999. Vol. 150. P. 227–234.
- [11] *Sanders J., Tatarchuk B.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1988. Vol. 18. P. L267–70.
- [12] *Lee S.M., Perng T.P.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2000. Vol. 25. P. 831–836.
- [13] *Ma J., Pan H., Wang X., Chen C., Wang Q.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2000. Vol. 25. P. 779–782.
- [14] *Martin M., Gommel C., Borkhart C., Fromm E.* // J. Appl. Comp. 1996. Vol. 238. P. 193–201.
- [15] *Ke X., Kromer G.J., Lovvik O.M.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. 6227–6277.
- [16] *Vegge T., Hedegaard-Jensen L.S., Bonde J., Munter T.R., Nørskov J.K.* // J. Appl. Comp. 2005. Vol. 386. P. 1–7.
- [17] *Кулькова С.Е., Егорушкин В.Е., Еремеев С.В., Бажанов Д.И., Кульков С.С., Чудинов Д.В.* // Физическая мезомеханика. 2004. № 7 (специальный выпуск, ч. 1). P. 225–228.
- [18] *Olson G.B.* // Science. 1997. Vol. 277. P. 1237–1242.
- [19] *Geng W.T., Freeman A.J., Oslon G.B.* // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. P. 165415.
- [20] *Ochs T., Elsasser C., Mrovec M., Viter V., Belak J., Mriarty J.* // Phil. Mag. 2000. Vol. 80. P. 2405–2423.
- [21] *Mrovec M., Ochs T., Elsasser C., Viter V., Nguyen-Manh D., Pettifor D.* // Z. Metallkd. 2003. Bd. 93. S. 1–6.
- [22] *Eremeev S.V., Kulkova S.E., Potapov P.L.* // Comp. Mat. Sci. 2006. Vol. 36. P. 244–248.
- [23] *Hu Q.M., Yang R., Xu D.S., Hao Y.L., Li D.* // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. P. 224203.
- [24] *Shiga M., Yamaguchi M., Kaburaki H.* // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 245402.
- [25] *Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.M., Kvasnicka D., Luitz J.* Wien2k. Austria: Vienna University of Technology, 2001. 161 p.
- [26] *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. P. 558–561.
- [27] *Kress G., Furthmüller J.* // Comput. Mat. Sci. 1996. Vol. 6. P. 15–50.
- [28] *Kress G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 11169–11186.
- [29] *Kress G., Hafner J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. Vol. 6. P. 8245–8258.
- [30] *Perdew J.P., Wang Y.* // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 13244–13249.
- [31] *Кулькова С.Е., Еремеев С.В., Кульков С.С., Бажанов Д.И., Шу Д.Ш., Ху К.М., Хао Ю.Л.* // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8 (специальный выпуск). С. 25–28.
- [32] *Li Y.J., Kulkova S.E., Hu Q.M., Bazhanov D.I., Xu D.S., Hao Y.L., Yang R.* // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. P. 064110.