

**На правах рукописи**

**Кульков Сергей Сергеевич**

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ  
ПОВЕРХНОСТИ И ОБЪЕМА СПЛАВОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**01.04.07 – физика конденсированного состояния**

**Автореферат**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

**Томск-2008**

Работа выполнена в ГОУ ВПО “Томский государственный университет” на кафедре деформируемого твердого тела

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор  
Скрипняк Владимир Альбертович

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук, профессор  
Попов Валерий Андреевич

доктор физико-математических наук, профессор  
Боев Олег Владимирович

**Ведущая организация:** ГОУ ВПО “Томский государственный  
архитектурно-строительный университет”

Защита состоится “ 23 ” октября 2008 г. В 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212. 267.07 в ГОУ ВПО “Томский государственный университет” по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке ГОУ ВПО “Томский государственный университет” по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 34 а.

Автореферат разослан “ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук  
старший научный сотрудник

И.В. Ивонин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Разработка новых перспективных материалов и технологий требует понимания природы физико-химических и механических свойств материалов и комплексных процессов, происходящих как в объеме, так и на поверхности, на микроскопическом уровне. Большое число явлений и процессов, таких как коррозия, катализ, сорбция-десорбция газов и металлов, происходит на поверхности твердых тел. Эти процессы играют также критическую роль в механическом поведении материалов и имеют ключевое значение для разработки и производства перспективных материалов. Одним из приоритетных направлений в физике конденсированного состояния является исследование атомного и электронного строения и свойств поверхности твердых тел, в том числе металлических поверхностей. Физико-механические свойства низко-размерных структур (поверхность, пленки, границы раздела) могут значительно отличаться от свойств объемных материалов. Возникает необходимость в теоретических исследованиях, которые позволили бы углубить фундаментальные знания о процессах, происходящих в твердом теле на внутренних и внешних границах раздела, чтобы сформулировать принципы создания технологически важных материалов. Микроскопическую природу явлений в объемных и низко-размерных материалах можно исследовать, используя современные вычислительные методы зонной теории, которые позволяют установить связь между структурой материалов и их электронной подсистемой. В последнее десятилетие наблюдается стремительный прогресс, как в экспериментальных, так и в теоретических исследованиях поверхностной электронной структуры (ЭС) различных материалов, в том числе переходных металлов, их сплавов, гидридов и оксидов. Взаимодействие адсорбатов, в частности, водорода с поверхностью сплавов переходных металлов изучалось недостаточно теоретическими методами. Несмотря на экспериментальные исследования переходных металлов, их сплавов, гидридов, роль поверхности в процессах сорбции-десорбции водорода, влияние легирующих добавок на характеристики сорбции, модификация поверхностных электронных свойств и других важных характеристик остаются не до конца изученными. Таким образом, актуальной является задача теоретического исследования природы сорбции водорода в объеме и на низко-индексных поверхностях сплавов переходных металлов, в частности титана и палладия, включающая детальный расчет электронной структуры серий объемных и низко-размерных материалов с учетом релаксации положений атомов металлов и водорода, исследование влияния состава и структуры на взаимодействие металл-водород. Такие исследования представляются важными, как с точки зрения физики поверхности, так и для различных приложений в водородной и ядерной энергетике.

**Цель и задачи работы:** теоретическое систематическое исследование природы взаимодействия металл-водород на низко-индексных поверхностях

сплавов титана и палладия, а также в объемных материалах в зависимости от состава, структуры и наличия дефектов. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить адсорбцию атомарного водорода на низко-индексных (001) и (110) поверхностях в сериях сплавов титана и палладия с учетом релаксации поверхности, возможного магнетизма в поверхностных слоях и их состава.
2. Исследовать микроскопическую природу связи водорода с металлическими поверхностями и установить электронные факторы, влияющие на взаимодействие металл-водород на поверхности на основе анализа особенностей электронного спектра поверхностных состояний, полных и локальных плотностей состояний, распределения электронного поверхностного заряда; определить наиболее предпочтительные окончания и ориентации поверхностей для сорбции водорода.
3. Установить характерные особенности физико-химической природы взаимодействия водорода с металлами в объемных идеальных и дефектных соединениях палладия и титана на основе сравнительного расчета электронной структуры сплавов титана и палладия с 3d-5d элементами.
4. Провести теоретический анализ влияния особенностей атомной и электронной структуры интерметаллических соединений на основе сплавов переходных металлов на сорбцию водорода в объеме, на внутренних и внешних границах раздела и установить основные электронные и структурные факторы, влияющие на сорбцию водорода в сплавах.

**Методы исследований.** Для исследования электронной структурой в сериях сплавов и закономерностей в изменениях физико-химических свойств объемных и низко-размерных материалов под влиянием водорода были использованы современные первопринципные методы расчета: полно-потенциальный линейный метод присоединенных плоских волн (ПП ЛППВ) и псевдопотенциальный подход (ПП).

#### **Научная новизна.**

В работе впервые проведено сравнительное исследование влияния водорода на поверхностную электронную структуру и физико-химические свойства тонких пленок сплавов титана и палладия. Исследовано влияние релаксации поверхности, магнетизма и состава поверхностных слоев на характеристики сорбции водорода. Показано, что магнетизм в поверхностных слоях в сплавах PdFe и TiFe понижает энергию сорбции водорода на 0.2-0.3 эВ. Определены предпочтительные для адсорбции водорода ориентации поверхности и ее окончания. Показано, что водород предпочитает адсорбироваться на поверхности (001) в B2-TiMe сплавах, оканчивающейся титаном, тогда как на поверхности PdTa(001), с танталовым окончанием. В сплавах титана и палладия достигнуто понимание основных электронных факторов, влияющих на характеристики сорбции водорода в объеме и на поверхности. Впервые

исследовано влияние особенностей атомной и электронной структуры Pd  $\Sigma 5$  (210) и TiFe  $\Sigma 5$ (310) на аккумуляцию водорода вблизи границ зерен.

**Научная и практическая ценность** работы определяется, прежде всего, тем, что в результате проведенных исследований достигнуто понимание изменений электронной структуры и механизма связи металл-водород в объеме и на поверхности в зависимости от локального состава, магнетизма и геометрии решетки. Достигнуто понимание основных электронных факторов (энергия связи, электронные состояния, положения  $d$ -зоны металла относительно уровня Ферми, плотность состояний на уровне Ферми и других), влияющих на сорбцию водорода и стабильность гидридов в сплавах палладия и титана, что позволяет целенаправленно изменять состав и структуру сплавов и имеет большое значение для практического применения материалов. Результаты расчетов поверхностей могут быть использованы в дальнейшем при расчетах физико-химических свойств с металлическими адсорбатами, газами или для моделирования свойств сложных гибридных систем, включающих сплавы переходных металлов. Рассчитанные поверхностные электронные структуры могут быть использованы для теоретической интерпретации результатов экспериментальных исследований данных материалов методом сканирующей туннельной микроскопии.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты первопринципных расчетов электронной структуры поверхностей (001) и (110)  $B2$ -сплавов TiMe, где Me=Fe, Co, Ni, Pd, Pt, а также PdFe и PdTa, полученные методом псевдопотенциалов с учетом релаксации поверхности.
2. Результаты расчетов энергии адсорбции и связи водорода на поверхностях низких индексов сплавов титана и палладия с переходными металлами с учетом полной релаксации системы водород-подложка. Анализ изменений электронной структуры при адсорбции водорода и связи металл-водород на низко-индексных поверхностях сплавов переходных металлов в зависимости от состава поверхностных слоев и ориентации поверхности.
3. Особенности физико-химической природы взаимодействия водорода с металлами в объемных соединениях палладия и титана с  $3d$ - $5d$  металлами на основе сравнительного анализа электронной структуры и характеристик абсорбции водорода в рядах соединений, установление основных электронных факторов, влияющих на характеристики сорбции водорода в материалах.
4. Результаты расчетов электронной структуры материалов с учетом границ зерен и характеристик сорбции водорода вблизи границ наклона  $\Sigma 5$ (210) в Pd и  $\Sigma 5$ (310) в  $B2$ -TiFe.

**Достоверность научных выводов и результатов** обусловлена корректностью постановки решаемых задач, выбором современных первопринципных методов, хорошо апробированных для расчета электронной

структуры объемных и низко-размерных структур, взаимным согласием и непротиворечивостью полученных результатов и выводов, а также качественным и количественным согласием полученных результатов с результатами других авторов и экспериментом.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались на Международных конференциях "Psi\_k"(Штутгарт, Германия, 2005 г.), ISOMAT'05 (Шанхай, Китай, 2005 г.), на второй Российско-Китайской школе-семинаре по фундаментальным проблемам современного материаловедения (Бийск, Россия, 2002 г.), на электронной конференции по молекулярному моделированию (IESMD) (США, 2003г.), на Международных конференциях по физической мезомеханике и компьютерному конструированию материалов (Мезо-2004, 2005, Томск), на втором Азиатском консорциуме по вычислительному материаловедению ACCMS-2 (Новосибирск, 2004 г.), на VIII и IX – Международных школах-семинарах “Эволюция дефектных структур в конденсированных средах”, (Барнаул, Россия, 2005, 2006 г.), на V национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем (РСНЭ НАНО-2005) (Москва, Россия, 2005 г.), на Международной школе-конференции молодых ученых “Физика и химия наноматериалов” (Томск, Россия, 2005г.), на Международной научно-технической школе-конференции “Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике” (Москва, Россия, 2006 г.), на II Всероссийской конференции молодых ученых “Физика и химия высокоэнергетических систем” (Томск, Россия, 2006 г.), на V Международной конференции по вычислительным методам в науке и технике (Корфу, Греция, 2007).

**Публикации.** Основное содержание диссертации опубликовано в 13 печатных работах, включая материалы конференций, указанных в конце реферата.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы из 179 библиографических ссылок. Содержание изложено на 192 страницах, включая 99 рисунков, 30 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель исследований, конкретные задачи, перечислены полученные новые результаты, раскрыта их научно-практическая ценность, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, дана краткая характеристика основных разделов диссертации.

**В первой главе** рассматриваются вопросы, связанные с методами расчета электронной структуры материалов. Основное внимание уделяется методам, которые непосредственно используются в диссертационной работе для расчета объемных и низко-размерных структур. В разделе 1.1 кратко излагается

формализм теории функционала электронной плотности и описываются подходы для решения уравнения Шредингера. В разделе 1.2 дается описание линейного метода присоединенных плоских волн, приводятся конкретные расчетные формулы, анализируются приближения, используемые в рамках данного метода. В этом же параграфе обсуждаются практические аспекты реализации ПП ЛППВ метода. В разделе 1.3 рассматривается альтернативная методика расчета электронной структуры материалов с использованием псевдопотенциального подхода. В разделе 1.4 излагаются некоторые аспекты практической реализации метода псевдопотенциалов. В разделе 1.5 обсуждаются результаты проведенных тестовых расчетов адсорбции водорода в высокосимметричных позициях на поверхности Pd(001), выполненные в рамках двух методик. Показано, что результаты расчета энергий адсорбции и связи водорода, релаксации поверхности, работы выхода, полученные обеими методиками, хорошо согласуются между собой, а также с результатами других теоретических расчетов, что позволяет сделать вывод о корректности выбранных подходов для решения, поставленных в работе, задач. В разделе 1.6 сформулированы основные выводы данной главы.

**Вторая глава** посвящена исследованию адсорбции водорода на низкоиндексных (001) и (110) поверхностях B2-TiMe сплавов, где Me=Fe, Co, Ni, Pd, Pt. В разделе 2.1 обсуждаются имеющиеся литературные данные по расчетам адсорбции водорода на низкоиндексных поверхностях металлов и сплавов. В имеющихся единичных теоретических исследованиях водорода на поверхностях сплавов практически не учитывается релаксация поверхности и магнетизм в поверхностных слоях. В этой связи сформулированы основные задачи, поставленные в диссертационной работе. В разделе 2.2 кратко описывается атомная структура исследуемых поверхностей B2-сплавов титана, излагается методика расчета поверхностной электронной структуры сплавов переходных металлов и приводятся основные формулы для оценки энергии адсорбции и связи водорода на металлических поверхностях. Для исследования электронной структуры низкоиндексных поверхностей сплавов переходных металлов использовался подход симметричных многослойных пленок. Проведенные тестовые расчеты показали, что модель пяти и семислойных пленок позволяет корректно описать поверхности (110) и (001), соответственно. В данном параграфе приводятся также основные параметры расчетов для двух использованных в работе методов расчета электронной структуры. В разделе 2.3 приведены результаты расчетов ЭС поверхностей TiMe(001) и (110), анализируются полные и локальные плотности поверхностных электронных состояний, распределения заряда валентных электронов, орбитальный состав поверхностных состояний в симметричных точках двумерной зоны Бриллюэна и другие характеристики. В сплавах получены большие отрицательные значения релаксации поверхностных атомов (от -5 до -20%) в зависимости от типа поверхности и ее окончания. Показано, что эффект релаксации выражен

меньше в случае поверхности (110). Влияние релаксационных эффектов на электронные характеристики наиболее существенно в двух поверхностных слоях. В этом же параграфе обсуждается влияние магнетизма на электронные характеристики и релаксацию поверхности (001), когда она заканчивается магнитными металлами. Показано, что поверхность (001), оканчивающаяся никелем, является немагнитной. Появление магнитного момента в поверхностных слоях для Fe/TiFe(001) способствует существенному уменьшению отрицательной релаксации до -0.45%, что согласуется с результатами для поверхности (001) в чистом железе. В разделе 2.4 обсуждаются результаты исследования адсорбции водорода на поверхностях TiMe(001) и (110), проведенные в рамках ПП ЛППВ и ПП методов. Показано, что энергия адсорбции достаточно чувствительна к поверхностной релаксации. Максимальное изменение энергии адсорбции на 0.24 эВ было получено для поверхности TiFe(001), оканчивающейся Fe (магнетизм также уменьшает энергию адсорбции на ~0.2 эВ). В сплавах титана адсорбция водорода была найдена предпочтительной на поверхности TiMe(001), оканчивающейся Ti (табл.1).

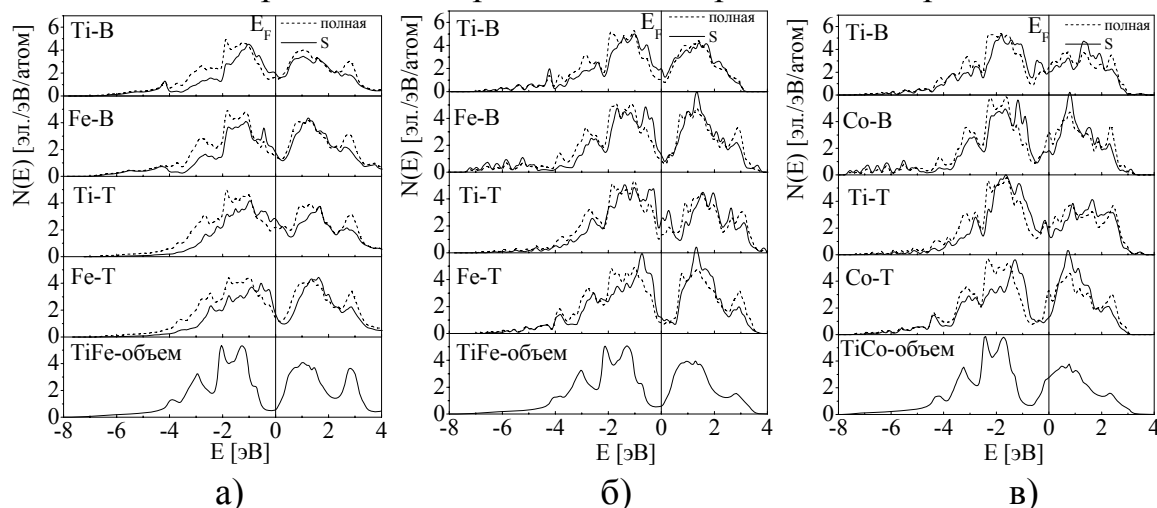
**Таблица 1** – Энергия адсорбции ( $E_{ad}$ ) и связи ( $E_b$ ) в эВ, высота ( $h_0$ ) H над поверхностным слоем в Å, полученные ПП методом (\* – результаты ПП ЛППВ)

|                   | $-E_{ad}$    | $-E_b$       | $h_0$        |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|
| H-Ti/TiFe(001)    | 0.52 (0.75*) | 2.90 (3.12*) | 0.38 (0.48*) |
| H-Fe/TiFe(001)    | 0.50 (0.73*) | 2.88 (3.09*) | 0.56 (0.76*) |
| FM H-Fe/TiFe(001) | 0.43 (0.56*) | 2.81 (2.94*) | 0.45 (0.74*) |
| H-Ti/TiCo(001)    | 0.64         | 3.02         | 0.41         |
| H-Co/TiCo(001)    | 0.24         | 2.60         | 0.64         |
| H-Ti/TiNi(001)    | 0.72         | 3.09         | 0.30         |
| H-Ni/TiNi(001)    | 0.28         | 2.66         | 0.60         |
| H-Ti/TiPd(001)*   | 0.53         | 2.91         | 0.39         |
| H-Pd/TiPd(001)*   | 0.10         | 2.48         | 0.53         |
| H-Ti/TiPt(001)    | 0.30         | 2.68         | 0.68         |
| H-Pt/TiPt(001)    | -0.20        | 2.18         | 0.59         |

Адсорбция водорода на Me/TiMe(001) поверхностях в исследованной серии сплавов становится менее предпочтительной при заполнении  $d$ -зоны поверхностного атома. В целом водород вносит лишь незначительные изменения в структуру поверхностных плотностей электронных состояний (ПЭС). Как и в чистых металлах, связующие H-Me состояния появляются ниже дна  $d$ -зоны металла. Анализ парциальных ПЭС позволил выделить состояния, ответственные за гибридизацию с водородом, именно эти состояния в наибольшей степени обнаруживают сдвиг по сравнению с их положением в чистых пленках, что обусловлено изменениями в заполнениях  $d$ -орбиталей,



особенно тех, которые вовлечены в связь метал-водород. В данном параграфе анализируются также характеристики межатомного взаимодействия, ПЭС, влияние водорода на магнетизм в поверхностных слоях и работу выхода. На поверхности TiMe(110) было рассмотрено несколько возможных позиций адсорбции. Рассматривались вершинные (Т), мостиковые (В) позиции, а также трехкратно координированные ямочные F-позиции в центре треугольников, которые отличаются ближайшими соседями. Полные и поверхностные ПЭС для двух сплавов с водородом в четырех позициях приведены на рис. 1.

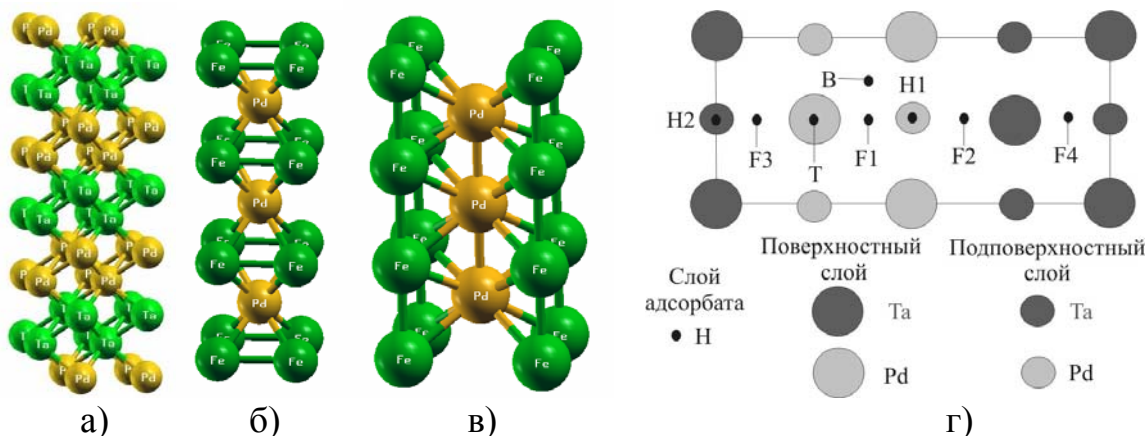


**Рисунок 1** – Эволюция поверхностной (сплошная линия) и полной (пунктир) ПЭС в H-TiFe(110) и H-TiCo(110) для различных положений водорода: (а) результаты ПП ЛППВ метода, (б) и (в) – результаты ПП расчёта.

Видно, что тенденции в их изменении для TiFe(001) согласуются хорошо в рамках двух методик. Среди исследованных положений водорода на поверхности TiMe(110) мостиковая позиция между атомами Me найдена более предпочтительной для адсорбции водорода в начале титановой серии (TiFe, TiCo), однако титановая мостиковая позиция более предпочтительна в случае TiNi, TiPd и TiPt. Изменение геометрии адсорбции в ряду TiNi-TiPd-TiPt обусловлено тем фактом, что сила связи между атомами Me-Me увеличивается в ряду переходных металлов, и водород не может ослабить связи между металлами. На поверхности TiFe(110) энергия адсорбции водорода в F с преобладанием титана выше (-0.53 эВ), чем для мостиковой позиции Fe-B (-0.47 эВ), аналогично, результат получен для TiCo, тогда как в TiNi, значения энергий адсорбции в F и Ti-B позициях равны. На поверхности TiPt(110) водород релаксирует из F позиции в соответствующую Ti-B позицию. В целом, водород предпочитает места на поверхности, которые могут обеспечить приблизительно один электрон для образования связи с неспаренным 1s электроном водорода. В ямочных позициях водород может быть связан с делокализованными электронами *s,p*-типа. Для понимания особенностей связи водорода для разных геометрий адсорбции на поверхности сплавов был

проведен расчет зарядов в сферах, радиус которых равен половине длины связи H-Me, и центр которых находился в точке, равной половине расстояния между поверхностным слоем и водородом. Показано, что для ямочных позиций заряд в сферах действительно меньше 1 электрона, тогда как в вершинных  $\sim 1.85$  электрона. Поскольку в вершинной позиции  $3dz^2$  орбитали практически полностью заняты, то именно этим фактом объясняется меньшая предпочтительность данной позиции для адсорбции водорода на поверхности (110). Расчеты парциальных ПЭС показывают, что сдвиги центров тяжести  $s,p$ -зон в системах с адсорбированным водородом относительно чистых поверхностей для ямочных позиций более существенные, чем сдвиги центров тяжести соответствующих  $d$ -зон ( $3dxy$ ,  $3dx^2-y^2$ ,  $3dxz$ ). В мостиковых позициях связь водорода с металлом устанавливается через взаимодействие с орбиталями  $dxz$ ,  $dyz$ ,  $dx^2-y^2$  типа, а также с делокализованными  $s,p$ -электронами. В разделе 2.5 сформулированы основные результаты, полученные в данной главе.

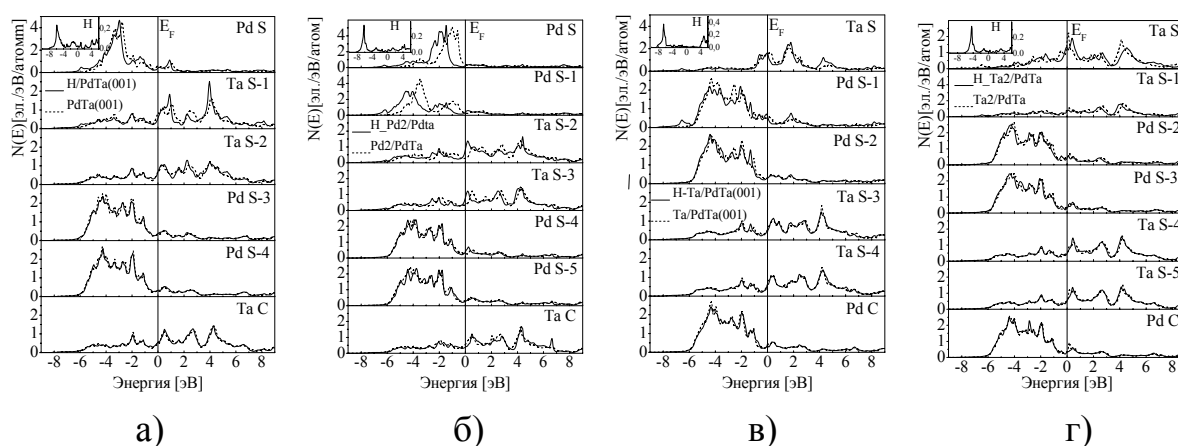
**В третьей главе** излагаются результаты расчета атомной и электронной структуры и адсорбции водорода на поверхностях сплавов палладия. В разделе 3.1 описывается геометрия поверхностей (001) и (110) сплавов PdTa и PdFe. Поверхность PdTa(001) имеет четыре типа окончания – одним или двумя слоями Pd или Ta (рис.2).



**Рисунок 2** – Атомная структура поверхности: а) PdTa(001); б) PdFe(001); в) PdFe(110); г) PdTa(110) (вид сверху), символами указаны позиции адсорбции H.

В случае поверхности PdTa(110) в атомном слое находятся как атомы Pd, так и Ta. Сплав PdFe имеет структуру  $L1_0$ . Обе поверхности PdFe(001) и (110) представляют чередующиеся слои атомов Pd и Fe, поверхностная ячейка во втором случае является прямоугольником (рис.2). В разделе 3.2 приведены результаты расчета поверхностной ЭС всех четырех окончаний поверхности PdTa(001). Наиболее значительные изменения на поверхности наблюдаются, если поверхность (001) оканчивается двумя слоями Pd. В этом случае  $d$  зона поверхностного Pd значительно смещается к уровню Ферми ( $E_F$ ). Для поверхности, оканчивающейся Ta, изменения ПЭС не столь существенны по сравнению с объемом. На рис. 3 приведены локальные ПЭС для различных

окончаний поверхности PdTa(001) с адсорбированным водородом в ямочной позиции. Связь между водородом и металлом в ямочной позиции обусловлена взаимодействиями H  $s$ -состояний с состояниями  $d_{xy}$  поверхностного атома Pd(Ta), а также с орбиталями  $d_{z^2-r^2}$  подповерхностного атома Ta(Pd). Именно для этих состояний сильнее всего сдвигаются центры тяжести  $d$ -зон при адсорбции водорода. Образование связующих состояний металл-водород сопровождается уменьшением числа  $d$ -состояний металла вблизи  $E_F$ . Изменения  $s$ -,  $d$ -состояний в поверхностном слое по сравнению с чистой поверхностью сплава обусловлено взаимодействием металл-водород, которое существенно зависит от положения H на поверхности. Так при адсорбции H в мостиковой или вершинной позиции положение водородной зоны смещается по энергетической шкале к  $E_F$ .



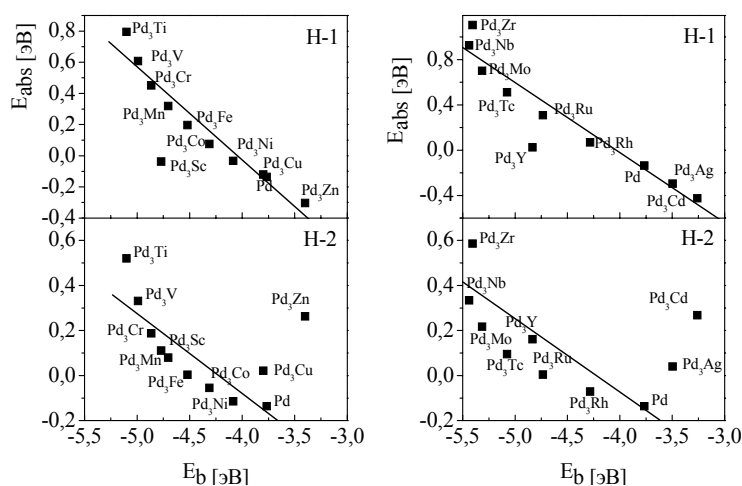
**Рисунок 3** – Изменения в локальных ПЭС PdTa(001) при адсорбции водорода в ямочной позиции для окончаний поверхности одним и двумя слоями Pd (а,б) и Ta (в,г). Локальные ПЭС чистых поверхностей показаны пунктиром.

Адсорбция водорода предпочтительна на поверхности, оканчивающейся танталом (-0.55 эВ). В случае окончания поверхности двумя слоями Pd, энергия адсорбции практически не отличается от результата для чистого Pd (-0.43 эВ), тогда как наличие Ta в подповерхностном слое ведет к резкому уменьшению энергии адсорбции. На поверхности PdTa(110) было рассмотрено несколько возможных позиций для адсорбции H (рис.2). Анализ изменений межслоевых расстояний при релаксации поверхности PdTa(110) показал, что атомы Ta и Pd смещены в поверхностном слое на 0.11 Å, при этом Ta расположен ниже, чем Pd. Показана предпочтительность адсорбции водорода в ямочной H1 позиции с преобладанием атомов Ta в ближайшем окружении ( $E_{ads} = -0.54$  эВ). Был также проведен расчет адсорбции H в четырех трехкратно координированных  $F$  позициях с различным локальным окружением: водород адсорбируется над атомами одного сорта ( $F1$  и  $F4$ ), с преобладанием атомов Pd ( $F2$ ) либо Ta ( $F3$ ). Энергии адсорбции водорода в  $F$  позициях равны или незначительно отличаются от соответствующих значений в ямочных H1 и H2 позициях. В разделе 3.3 обсуждаются результаты расчетов поверхностной структуры и

сорбции водорода на двух окончаниях поверхностей PdFe(001) и (110). Показано, что учет магнетизма существенно влияет на энергию сорбции водорода, особенно когда Fe находится в поверхностном слое (изменение  $\sim 0.25$  эВ). Fe (как и ранее Ta) в подповерхностном слое ухудшает адсорбционные свойства поверхности по сравнению с чистым палладием. Магнетизм существенно уменьшает отрицательную релаксацию первого межплоскостного расстояния (с  $-9.1\%$  до  $-1.6\%$ ) в системе Fe/PdFe(001), а адсорбция водорода ведет к увеличению межплоскостного расстояния на  $3.2\%$ , по сравнению с объемным значением. В разделе 3.4 анализируется влияние палладиевого покрытия на сорбцию водорода на поверхностях (001) и (110) сплавов TiFe и TiNi. Когда поверхностные атомы Ti замещены атомами Pd, изменения ЭС наиболее значительны, поскольку состояния Pd находятся в той же области энергий, где расположены состояния Fe или Ni, что обуславливает предпочтительность таких систем для адсорбции водорода вследствие сдвига центра тяжести  $d$ -зоны металла к  $E_F$ . Если Pd замещает Fe или Ni, то структура ПЭС несущественно отличается от ПЭС для Pd/TiPd(001), что обуславливает практически одинаковые значения энергий адсорбции водорода на данных поверхностях. На поверхности TiMe(110) ситуация сложнее, поскольку Pd может находиться как над атомами Fe, Ni, так и Ti, при этом наблюдается различие в форме локальной ПЭС палладия в зависимости от его положения. Поскольку  $d$ -зоны Pd и Ni расположены в одном энергетическом интервале, то наблюдается конкуренция между состояниями данных металлов, что отсутствует в случае TiFe(110). Показано, что палладиевое покрытие на поверхности TiMe(110) проницаемо для водорода и адсорбционные свойства систем мало отличаются от рассчитанных для чистых поверхностей. В разделе 3.5 обсуждается корреляция между одноэлектронными характеристиками и характеристиками сорбции водорода на поверхностях исследованных сплавов переходных металлов. Наиболее важным параметром, определяющим химическую активность поверхности металлов является положение  $d$ -зоны металла относительно  $E_F$ , поскольку, в целом, он определяет и другие факторы, как величину сдвигов связующих и антисвязующих состояний и степень заполнения антисвязующих состояний, так и величину энергии гибридизации. Проведенный анализ показал, что положение  $d$ -зоны поверхностного металла относительно  $E_F$  лучше коррелирует с энергией адсорбции на поверхностях сплавов, чем положение  $d$ -зоны поверхностного сплава. В последнем разделе 3.6 сформулированы основные результаты и выводы.

**В четвертой главе** излагаются результаты расчета сорбции водорода в объемных сплавах палладия и титана. В разделе 4.1 излагается методика расчета электронной структуры объемных сплавов в рамках двух подходов. Для сплавов Pd<sub>3</sub>Me рассматривалась структура  $L1_2$ , в которой было изучено два высокосимметричных положения для водорода в решетке, когда водород находился в ближайшем окружении шести атомов палладия (H1) или четырех

атомов палладия и двух атомов второго компонента сплава (H2). Аналогичный расчет проводился на основе удвоенной ячейки палладия с 32 атомами. В разделе 4.2 приведены результаты расчетов энергии абсорбции водорода в сплавах палладия с  $3d-5d$  переходными элементами, что позволило выявить корреляции между электронными факторами и характеристиками сорбции водорода. Наблюдается практически линейная зависимость энергии абсорбции от второго элемента сплава  $Pd_3Me$  (или заполнения  $d$ -зоны), когда водород окружен атомами матрицы. Когда невозможно исключить эффект прямого влияния второго элемента сплава на кривой имеется минимум для чистого палладия и его сплавов с никелем и платиной. Элементы, как справа, так и слева от Pd (Ni, Pt), ухудшают характеристики сорбции водорода в сплавах по сравнению с чистым палладием. Получена также практически линейная зависимость энергии абсорбции от положения центра тяжести  $d$ -зоны ( $E_d$ ) сплавов относительно  $E_F$ . Зависимость энергии абсорбции H от энергии связи второго компонента в матрице Pd приведена на рис. 4. Сильная связь второго компонента сплава в матрице палладия препятствует формированию стабильных гидридов (правило “обратной стабильности” Мидемы). Именно этот механизм контролирует взаимодействие H с легирующими металлами в Pd. Зависимость энергии абсорбции от положения водородной зоны является также практически линейной, когда водород находится в положении H1, но отклонение от этой тенденции наблюдается для водорода в положении H2.



**Рисунок 4** – Зависимость между энергией сорбции водорода и энергией связи второго элемента в сплавах палладия.

Проведенные расчеты энергии сорбции и энергии взаимодействия металл-водород в системе  $Pd_{31}Me$  подтвердили найденные выше тенденции. В целом показано, что электронные эффекты очень важны для объяснения связи водорода с металлами, а корреляции между электронными характеристиками и энергией сорбции водорода могут быть использованы при целенаправленном моделировании материалов с высокими характеристиками сорбции водорода. Сравнительный анализ водородной растворимости в рассмотренных

соединениях палладия с *d*-металлами с учетом их магнитного состояния (параграф 4.3) показал, что наличие магнитных свойств может привести как к улучшению, так и ухудшению абсорбции H, последнее зависит от положения позиции адсорбции водорода относительно примеси. В целом присутствие примеси во второй координационной сфере H улучшает сорбцию водорода вследствие размерного эффекта, а прямое взаимодействие водорода и примесного металла приводит к уменьшению магнитных моментов атомов металлов и меньшей деформации решетки. Ухудшение абсорбционных свойств обусловлено большим изменением полной энергии сплавов, чем их гидридов. В разделе 4.4 рассматриваются вопросы, связанные влиянием структуры и локального состава вблизи позиции сорбции водорода в бинарных и многокомпонентных сплавах титана. Анализ ЭС бинарных сплавов (Pd-Ta, Ti-Pd, Ti-Me) показывает, что изменение состава сплава и его кристаллической структуры ведет к изменению электронной гибридизации между орбиталями компонентов сплавов, что влияет на положения центров тяжести заполненной части *d*-зоны сплавов, значение ПЭС на уровне Ферми и другие электронные характеристики, и, как следствие, на водородную сорбцию. В бинарных и многокомпонентных сплавах Ti и Pd определены наиболее вероятные положения водорода в решетке и проведены соответствующие расчеты энергий абсорбции водорода, которые показали сильную зависимость энергии сорбции от локального окружения H, что наряду с особенностями электронной структуры данных сплавов существенно влияет на растворимость водорода в сплавах. Показано, что в многокомпонентных сплавах TiFe сильная связь примеси в матрице препятствует образованию стабильных гидридов. В разделе 4.5 рассматриваются вопросы, связанные с влиянием дефектности сплавов на водородную сорбцию. Показано, что сорбция водорода в палладии улучшается вблизи вакансии (-0.34 эВ), но энергия сорбции имеет значение, как в идеальном кристалле, если вакансия находится на второй координационной сфере водорода (-0.11 эВ). Рассчитана электронная структура Pd с границей зерна  $\Sigma 5(210)$  и B2-TiMe сплавов с границей  $\Sigma 5(310)$ . Энергия сорбции изменяется вблизи границы наклона Pd  $\Sigma 5(210)$  от -0.11 до -0.25 эВ в зависимости от позиции H. Наблюдается существенное изменение ПЭС на зернограничных атомах Pd. Наиболее детально рассмотрена сорбция водорода в TiFe с границей наклона  $\Sigma 5(310)$ . Энергия сорбции в позиции, в которой водород находится в окружении четырех атомов Ti (аналог Fe-мостиковой позиции) равна -0.30 эВ, тогда как в объемоподобной части сплава получено значение, равное 0.034 эВ, что хорошо согласуется с результатом для бездефектного TiFe. Наибольшее значение (-0.52 эВ) получено для позиции с преобладанием четырех атомов железа, расположенных на расстоянии 1.89 Å от H и 2.02 Å от Ti. Расчет сорбции водорода на поверхности TiFe(310) в четырех позициях, соответствующих рассмотренным на границе наклона  $\Sigma 5(310)$ , показал, что значения энергии адсорбции по модулю выше, чем вблизи

границы зерна. Во всех позициях адсорбции на поверхности (310) водород стремится образовать связь с атомами Fe, при этом длина связи Fe-H составляет 1.67 -1.80 Å и практически такая же, как в чистом Fe. Энергия связи водорода в позициях в плоскости границы наклона  $\Sigma 5$  (310) изменяется от -2.67 до -2.89 эВ, тогда как в объеме она равна -2.33 эВ, поэтому водород будет заполнять позиции вблизи границ зерен до тех пор, пока энергия связи по модулю будет больше, чем в позициях внедрения в объеме. Поскольку энергия связи на поверхности изменяется от -3.12 до -3.52 эВ, то есть выше по модулю на ~0.5 эВ энергии связи на границе зерна, то водороду предпочтительнее сегрегировать на поверхности. Полученные результаты и оценки энергетики связи водорода на поверхности и границах раздела могут способствовать пониманию природы водородного охрупчивания в конструкционных материалах. В разделе 4.6 сформулированы основные выводы данной главы.

**В заключении** сформулированы основные выводы, следующие из анализа полученных в работе результатов.

### **Основные результаты и выводы**

1. Проведены систематические первопринципные расчеты электронной структуры  $B2$ -TiMe (001) и (110) поверхностей, где Me=Fe, Co, Ni, Pd, Pt, с учетом релаксационных эффектов. Показано, что релаксационные эффекты выражены значительно в сплавах переходных металлов по сравнению с чистыми металлами и достигают значений от -6% до -20% в зависимости типа поверхности и ее окончания. Влияние релаксационных эффектов на электронные характеристики сплавов наиболее существенно в поверхностном слое. Появление магнитного момента на поверхности TiFe(001), оканчивающейся Fe, является энергетически выгодным и ведет к существенному уменьшению отрицательной релаксации до -0.45%.

2. Впервые проведены расчеты энергии адсорбции водорода на поверхности  $B2$  сплавов титана в зависимости от ее окончания и положения адсорбата с учетом полной релаксации системы водород-подложка. Определены равновесные положения водорода на поверхностях в зависимости от состава поверхностных слоев. Показано:

а) адсорбция водорода более предпочтительна на поверхности  $B2$ -TiMe(001), оканчивающейся титаном;

б) магнетизм в поверхностных слоях уменьшает энергию сорбции по модулю на ~0.2 эВ;

в) релаксационные эффекты изменяют величину энергии адсорбции на ~0.10-0.25 эВ, в зависимости от типа и окончания поверхности;

г) энергия адсорбции водорода понижается по модулю на титановом окончании поверхности (001) при заполнении  $d$ -зоны подповерхностного металла;

д) на поверхности стехиометрического состава  $B2$ -TiMe(110) мостиковая позиция между атомами Me найдена более предпочтительной для адсорбции

водорода в начале титановой серии (TiFe, TiCo), однако титановая мостиковая позиция более предпочтительна в случае TiNi, TiPd и TiPt.

3. Анализ плотностей электронных состояний позволил объяснить микроскопическую природу локальной химической активности металлических поверхностей и специфических взаимодействий между адсорбатом и атомами подложки. Показано, что значительные изменения в поверхностной электронной структуре сплавов  $B2-TiMe$  при наводороживании связаны с образованием сильно гибридизированных  $H-s$  состояний с  $Me$  или  $Ti s-, d-$  связующими состояниями. Наиболее существенные сдвиги центров тяжести зон наблюдаются для тех состояний, которые непосредственно взаимодействуют с водородом. Взаимодействие водород-металл существенно зависит от положения адсорбируемого атома на поверхности. Более предпочтительными позициями для адсорбции на поверхности, являются те, которые могут обеспечить приблизительно один электрон для образования связи с неспаренным  $1s$  электроном водорода.

4. Впервые проведены первопринципные исследования электронной поверхностей PdTa (001), (110) и адсорбции водорода на данных поверхностях. Обнаружено, что сорбция водорода энергетически предпочтительнее на поверхности (001), оканчивающейся одним или двумя слоями тантала. В случае палладиевого окончания поверхности добавление тантала в подповерхностный слой приводит к уменьшению энергии адсорбции и практически в два раза. Добавление второго слоя палладия приводит к значительному изменению электронной структуры поверхностного слоя и смещает центр тяжести  $d$ -зоны палладия к уровню Ферми, что и обеспечивает более высокие адсорбционные свойства данной поверхности. На поверхности PdTa (110) наиболее предпочтительными для адсорбции водорода являются ямочные ( $H$ ) и трехкратно вырожденные ( $F$ ) позиции с преобладанием атомов тантала в ближайшем окружении водорода.

5. Проведенные расчеты адсорбции водорода на низко-индексных поверхностях сплавов титана и палладия и поверхностной электронной структуры позволил выявить корреляции между одноэлектронными характеристиками и химической активностью исследованных металлических поверхностей. Показана существенная зависимость энергетика связи адсорбат-подложка от геометрии адсорбции и значимость положений водородных уровней относительно энергии Ферми и центра тяжести  $d$ -зоны металла. Показано, что наряду с положением центра тяжести  $d$ -зоны относительно энергии Ферми, принципиальное значение имеет значение плотности состояний на уровне Ферми и гибридизации состояний адсорбата и подложки.

6. Проведено систематическое первопринципное исследование влияния легирующих  $3d-5d$  элементов на сорбцию водорода в палладии и энергию взаимодействия водород-металл. Выявлены корреляции между одноэлектронными характеристиками и энергией сорбции водорода в



исследованных системах: чем ближе положение центра тяжести заполненной части  $d$ -зоны металлов к уровню Ферми, тем лучше абсорбция водорода; чем ближе положение  $s$ -зоны водорода к уровню Ферми, тем лучше растворимость водорода в соединении, а также повышение энергии связи легирующего элемента с матрицей палладия ведет к уменьшению энергии абсорбции водорода. Показано, что энергия абсорбции в исследованных системах изменяется линейно с ростом энергии связи примеси в матрице палладия и увеличением числа электронов в  $d$ -зоне легирующего металла. Установлено влияние магнитного состояния примесного металла на растворимость водорода в соединениях палладия. Внедрение водорода в октаэдрический узел решетки Pd, в котором водород непосредственно контактирует с примесным атомом, приводит к уменьшению магнитного момента на  $\sim 0.1-0.3 \mu_B$  и ухудшению растворимости водорода, что обусловлено более значительным изменением полной энергии сплавов при магнитном упорядочении по сравнению с полной энергией их гидридов.

7. Установлено влияние границы наклона  $\Sigma 5$  (210) на электронные свойства палладия и сорбцию водорода вблизи границы зерна. Показано, что энергия сорбции водорода изменяется от  $-0.11$  эВ до  $-0.25$  эВ в зависимости от его положения на границе зерна. Проведена оценка влияния примесей (Ta, Cu, Ni) вблизи границы наклона на энергию сорбции водорода. Показано, что на границе наклона, как и в бездефектном материале, прослеживается тенденция, что сильная связь примеси в матрице палладия ухудшает энергию сорбции водорода.

8. Впервые в рамках двух первопринципных подходов рассчитана электронная структура сплавов  $B2$ -TiMe (Me=Fe, Co, Ni, Pd) с границей наклона  $\Sigma 5$ (310) и проведен анализ изменений локальных электронных характеристик на зернограничных атомах. Рассчитаны рентгеновские спектры эмиссии и абсорбции, спектры характеристических потерь энергии электронами. Показано, что сегрегация водорода на поверхности более предпочтительна, чем на границе наклона. Энергии связи водорода вблизи границы наклона TiFe  $\Sigma 5$ (310) изменяется от  $-2.67$  до  $-2.89$  эВ в зависимости от позиции сорбции, тогда как на поверхности TiFe(310) энергия связи на  $0.5$  эВ выше.

***Основные результаты опубликованы в следующих работах:***

1. Кульков С.С., Скрипняк В.А., Кулькова С.Е. Адсорбция водорода на низкоиндексных поверхностях PdTa и PdFe. // Межд. научно-техническая школа-конференция “Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике”/Сб. научн. тр. –М:МИРЭА, 2006. –Т.1. – С. 80-83.
2. S.E. Kulkova, V.E. Egorushkin, D.I. Bazhanov, S.V. Eremeev, S.S. Kulkov. Theoretical investigation of surface electronic structure and hydrogen adsorption properties in advanced hydrogen storage materials//Computational Materials Science – 2006. – V.36. – P.102-105.

3. S.E. Kulkova, S.S. Kulkov, S.V. Ereemeev, D.I. Bazhanov. Ab-initio Investigation of Surface Electronic Structure and Metal-Hydrogen Interaction in Titanium- and Palladium-Based Alloys//AIP Conf. Proc. of the Int. Conf. of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2007), Corfu, Greece, 25-30 September 2007, AIP:Melville, New York, 2007. – V.2. – P. 363-366.
4. Л.Ю. Загорская, С.С. Кульков, С.Е. Кулькова, Ц.М. Ху, Ю.Ж. Ли. Теоретическое исследование влияния точечных дефектов на электронную структуру и сорбцию водорода в переходных металлах и сплавах//Физика и химия высокоэнергетических систем: Сб. тр. II Всеросс. конф. молодых ученых. – Томск: ТГУ, 2006. – С.408-412.
5. S.E. Kulkova, V.E. Egorushkin, S.V. Ereemeev, S.S. Kulkov. Electronic Structure of Low-Index Surfaces in TiNi and Its Change Under Oxide Layers Growth//Materials Science and Engineering A – 2006. – V. 438-440. – P.476-479.
6. С.Е. Кулькова, С.В. Еремеев, С.С. Кульков, Д.И. Бажанов, Р. Ф. Минибаев. Теоретическое исследование сорбции водорода сплавов на основе палладия и магния//Фундаментальные проблемы современного материаловедения – 2005. –N2. – С.77-80.
7. С.Е. Кулькова, С.В. Еремеев, С.С. Кульков, Д.И. Бажанов, Д. Ш. Шу, К. М. Ху, Ю.Л. Хао. Исследование сорбции водорода в сплавах палладия//Физическая мезомеханика. – 2005, –Т.8 (спецвыпуск). – С. 25-28.
8. С.В. Еремеев, С.С. Кульков, С.Е. Кулькова, Д. Щю, К. Ху. Теоретическое исследование абсорбции водорода в палладиевых сплавах//Сб. материалов международной школы-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов»: Томск: ТГУ, 2005. – С.583-588.
9. S.E. Kulkova, D.V. Chudinov, S.S. Kulkov, I. Yu. Smolin, D.V. Khanin. The interaction of the TiFe surface states with simple adsorbates//Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2004. – N1. – С.69-76.
10. С.Е. Кулькова, В.Е. Егорушкин, С.В. Еремеев, Д.И. Бажанов, С.С. Кульков, Д.В. Чудинов. Теоретическое исследование поверхности материалов перспективных для хранения водорода: поверхностная активность и адсорбционные свойства//Физическая мезомеханика. – 2004. – N7, (Спец. выпуск Ч. 1). – С.225-228.
11. S. Kulkova, D. Chudinov, S. Ereemeev, and S. Kulkov, The Interaction of Simple Adsorbates with TiNi Surfaces//Internet Electron Journal of Molecular Design – 2004. – N3. – 720–727. <http://www.biochempress.com>.
12. S.E. Kulkova, V.E. Egorushkin, S.V. Ereemeev, S.S. Kulkov. The study of surface electronic structure and hydrogen adsorption in Ti-and Pd-based alloys//Abstracts of Psi\_k 2005 Conference. – Schwäbisch-Gmünd, Germany, 2005. – P.228.
13. S.E. Kulkova, D.I. Bazhanov, S.V. Ereemeev, S.S. Kulkov, R.F. Minibaev, I.R. Shein. The study of electronic structure and metal-hydrogen interaction in advanced hydrogen storage materials//Abstracts of Psi\_k 2005 Conference, Schwäbisch-Gmünd, Germany, 2005. – P.510.