

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ВОДОРОДА В СПЛАВАХ ТИТАНА С СИММЕТРИЧНОЙ ГРАНИЦЕЙ НАКЛОНА $\Sigma 5(310)$ И ПОВЕРХНОСТЬЮ (310)

*С. Е. Кулькова<sup>a,b\*</sup>, А. В. Бакулин<sup>b</sup>, С. С. Кульков<sup>a</sup>, С. Хокер<sup>c\*\*</sup>, З. Шмаудер<sup>c\*\*</sup>*

*<sup>a</sup> Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук  
634021, Томск, Россия*

*<sup>b</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, Томск, Россия*

*<sup>c</sup> Институт тестирования материалов, материаловедения и физики прочности Университета г. Штутгарт  
70569, Штутгарт, Германия*

Поступила в редакцию 19 ноября 2011 г.  
после переработки 27 марта 2012 г.

Методами теории функционала плотности проведено теоретическое изучение сорбции водорода в интерметаллических сплавах В2-TiMe (Me = Ni, Co, Pd) с симметричной границей наклона  $\Sigma 5(310)$  и поверхностью (310). Анализируется влияние водорода на электронные характеристики сплавов в зависимости от позиции сорбции на границах раздела. Показано, что энергия сорбции водорода зависит от его локального окружения, но в целом водород на границах раздела предпочитает позиции, обогащенные титаном, тогда как энергия сорбции водорода в позициях, обогащенных металлом, уменьшается с заполнением электронами *d*-оболочки второго компонента сплава. Проведены расчеты зернограничных и поверхностных энергий, а также энергий сегрегации водорода к границам раздела. Показано, что сорбция водорода в сплавах титана приводит к уменьшению работы Гриффитса и способствует хрупкому разрушению по границам наклона.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Поведение водорода в металлах является предметом интенсивного исследования как экспериментаторов, так и теоретиков на протяжении всего последнего столетия [1]. Интерес к водороду обусловлен возможностью его использования в качестве альтернативного экологически чистого источника энергии. Известно, что водородонакопительные элементы на основе металлов и сплавов, обладающих высоким уровнем химического сродства с водородом, уже используются для практического применения [2]. В то же время даже в небольших концентрациях водород сильно влияет на механические свойства переходных металлов и их сплавов из-за их охрупчивания вследствие сорбции водорода, поскольку он является естественным элементом окружающей сре-

ды. Это существенно ограничивает возможное технологическое применение данных материалов. Напомним, что под сорбцией понимается поглощение водорода материалом, однако по характеру поглощения сорбционные явления можно разделить на адсорбцию, когда водород аккумулируется на поверхности, и абсорбцию, при которой происходит растворение водорода в объеме. Фактически термин «сорбция» охватывает оба процесса. Явление водородного охрупчивания сплавов остается актуальной проблемой, так как микроскопическая природа этого явления до конца не ясна. Неоднократно предпринимались попытки объяснить его механизм на основе теоретических моделей, предложенных в работах [3–9].

Для понимания поведения водорода в металлах и сплавах, а также его влияния на физические и механические свойства необходимо принимать во внимание реальную поликристаллическую структуру материалов. Одним из наиболее важных внутренних интерфейсов в кристаллах являются границы зе-

\*E-mail: kulkova@ispms.tsc.ru

\*\*S. Hocker, S. Schmauder

рен, которые могут быть причиной ухудшения механических свойств материалов [3]. Границы зерен образуются, если два по-разному ориентированных кристалла имеют общую плоскую поверхность. Если различие в ориентации кристаллов мало, то такие границы раздела называют малоугловыми границами наклона. Большинство металлов и сплавов содержит разноориентированные зерна, в том числе разделенные малоугловыми границами. В общем случае границы зерен не проявляют периодичности, однако в кристаллах с кубической симметрией наблюдаются границы зерен с периодической структурой [10]. Атомная структура симметричных границ наклона интенсивно изучалась в литературе. Было показано, что границы наклона отличаются существенно от объемной структуры в узкой области порядка нескольких параметров решетки, однако именно в этой области наблюдаются интересные интерфейсные явления [11].

Выделяют несколько промежуточных процессов, когда рассматривается сорбция водорода в металлах или сплавах. На первом этапе наблюдается физическая сорбция водородных молекул, которые впоследствии, диссоциируя на металлических поверхностях, образуют устойчивые связи с поверхностью [12] и могут даже внедряться в приповерхностные слои. Водород также способен проникать в глубь материала [1, 13], при этом возможна диффузия водородных атомов с использованием различных механизмов (по междоузлиям, через вакансии и др.). В реальных поликристаллических материалах наблюдается диффузия примесей по границам зерен, а также их сегрегация к границам зерен. В результате данного процесса водород, накапливаясь на границах зерен, может способствовать разрушению материала по границе зерна. Зернограничная диффузия контролирует кинетику многих микроструктурных изменений, фазовых превращений и других важных процессов в материалах, которые являются критическими с точки зрения их производства и технологического применения [14].

В настоящее время изучение атомной и электронной структур материалов с границами зерен привлекает все большее внимание исследователей, однако лишь в отдельных работах [10, 15–25] изучаются электронные свойства материалов, содержащих симметричные границы наклона методами теории функционала плотности (density functional theory, DFT). Еще меньше работ [21–25], в которых на основе анализа электронной структуры обсуждается влияние дефектов и сегрегации примесей к границам зерен на сорбцию водорода и механические свойства

материалов. Считается, что понижение химической связи на границах раздела является результатом более слабой гибридизации орбиталей зернограничных атомов по сравнению с гибридизацией орбиталей атомов в объеме. Присутствие сегрегированной примеси (в том числе водорода) на внутренних интерфейсах может привести как к повышению, так и к понижению химической связи на границах зерен [7, 22]. Как показано в работе [22], сегрегация водорода к границе наклона  $\Sigma 5(210)$ , обогащенной никелем, в сплаве  $Ni_3Al$  приводит к уменьшению энергии, необходимой для процесса зернограничного разрушения, а сегрегация бора, напротив, способствует повышению химической связи на границах зерен.

В переходных металлах и их сплавах могут формироваться разные типы границ наклона, и практически все из них имеют различную прочность к разрушению. В интерметаллических сплавах границы наклона обладают интересными свойствами [7, 17, 24]. В частности, наблюдаются дефекты связи и большие решеточные искажения вблизи границ наклона. При отклонении состава сплавов от стехиометрического может иметь место сегрегация одного из компонентов сплава к границам зерен, что влияет на атомную структуру границ наклона и их прочность [24].

Ранее нами были изучены атомная и электронная структуры палладия с симметричной границей наклона  $\Sigma 5(210)$  [25]. Было показано, что энергия абсорбции водорода в палладии вблизи границы наклона более чем в два раза больше, чем в объеме, хотя и остается меньше энергии адсорбции водорода на соответствующей поверхности (210) для наиболее предпочтительных позиций адсорбата. Кроме того, было установлено, что сегрегация металлических примесей на границу раздела существенно влияет на характеристики сорбции водорода, однако и сам водород может влиять на сегрегацию металлических примесей. Были изучены сегрегационные профили для ряда примесей  $3d$ -металлов в палладии. В целом было установлено, что механизм, контролирующий взаимодействие водород–примесь в объемном палладии [26, 27], может быть применим и для объяснения поведения водорода в материале с симметричной границей наклона.

В интерметаллических сплавах переходных металлов природа связи водород–металл гораздо сложнее, чем в металлах, из-за конкуренции компонентов, составляющих сплав, при взаимодействии с водородом [17, 22]. Известно, что бинарные сплавы титана с металлами (TiMe) обладают уникальными

физическими и механическими свойствами. Например, в сплаве TiNi наблюдаются интересные мартенситные превращения, эффект памяти формы, сверхпластичность, биологическая совместимость с тканями живого организма, что обуславливает широкий спектр его применений от инженерии до медицины. Замена никеля на изоэлектронный ему палладий приводит к существенному повышению температуры мартенситного превращения в TiPd, а также к изменению структуры мартенситной фазы. Использование палладиевого покрытия для предотвращения формирования поверхностных оксидных пленок на TiFe [28, 29] может приводить к формированию поверхностных сплавов TiPd [30, 31]. Согласно критериям, предложенным в работе [32], сплавы TiFe, TiNi и TiCo считаются перспективными для водородной энергетики.

Методы теории функционала плотности позволяют не только продвинуться в понимании механизмов сорбции водорода на внутренних и внешних границах раздела на микроскопическом уровне, но и рассчитать характеристики, которые количественно определяют энергию, необходимую для разделения кристалла вдоль границ наклона, а также вскрыть роль водорода в процессе хрупкого разрушения материала. В основном в упомянутых выше работах [10, 15–24] обсуждались такие свойства электронной структуры, как плотности электронных состояний, зарядовые плотности, которые лишь косвенно могут быть связаны с процессом разрушения. Только в единичных работах [22] рассчитывалась такая характеристика, как работа Гриффитса, т. е. работа, которую необходимо совершить для разделения кристалла по границе зерна, а также оценивалось ее изменение вследствие сорбции водорода. Напомним, что работа Гриффитса определяется через разность между поверхностной и зернограничной энергиями кристалла. Таким образом, чтобы количественно оценить влияние водорода на работу Гриффитса, необходимо корректно рассчитать энергетические характеристики границ зерен и соответствующих им свободных поверхностей. Необходимая высокая точность соответствующих расчетов может быть достигнута при использовании современных программ зонной теории материалов и высокопроизводительных компьютеров. В этой связи настоящая работа направлена на более детальное понимание роли электронной структуры в процессе хрупкого разрушения материалов.

В нашей работе [33] изучалась адсорбция водорода на низкоиндексных поверхностях (001) и (110) в сплавах B2-TiMe (Me = Fe, Co, Ni, Pd, Pt), что

позволило установить ряд особенностей энергетики связи водорода на поверхности, обусловленных изменением второго компонента сплава (Me). Было также продемонстрировано, что методы теории функционала плотности позволяют корректно рассчитывать энергетику связи водорода на низкоиндексных поверхностях титановых сплавов, а анализ плотностей электронных состояний позволяет выявить электронные состояния, ответственные за взаимодействие с водородом в зависимости от его позиции и ориентации поверхности. Аналогичный подход может быть полезен и при изучении сорбции водорода в материалах, содержащих внутренние границы раздела.

Таким образом, целью данной работы является теоретическое изучение влияния сорбции атомов водорода на энергетические характеристики симметричной границы наклона TiMe  $\Sigma 5(310)$  и соответствующей свободной поверхности TiMe(310), а также на работу Гриффитса.

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА

Для моделирования границ раздела используются как методы теории функционала плотности, такие как полнопотенциальные линейные методы соединенных плоских волн и МТ-орбиталей, так и полуэмпирические методы, например, метод погруженного атома. Хотя последний метод позволяет гораздо быстрее рассчитывать атомную структуру кристаллов с границами зерен и широко используется для расчетов металлических систем [21], его точность ограничена по сравнению с методами в рамках теории функционала плотности, что связано с проблемой определения в методе погруженного атома параметров межатомного взаимодействия. Кроме того, методы, основанные на теории функционала электронной плотности, применимы к более широкому спектру металлических систем по сравнению с методом погруженного атома.

В этой связи для расчетов атомной и электронной структур симметричных границ наклона TiMe  $\Sigma 5(310)$  и свободной поверхности TiMe(310) был выбран метод псевдопотенциала, реализованный программным кодом VASP [34–37]. В отличие от упомянутых выше полнопотенциальных методов, псевдопотенциальный подход позволяет более эффективно проводить оптимизацию положений атомов вблизи границ раздела, что принципиально важно в данных расчетах. Для обменно-корреляционного функционала использовалось обобщен-

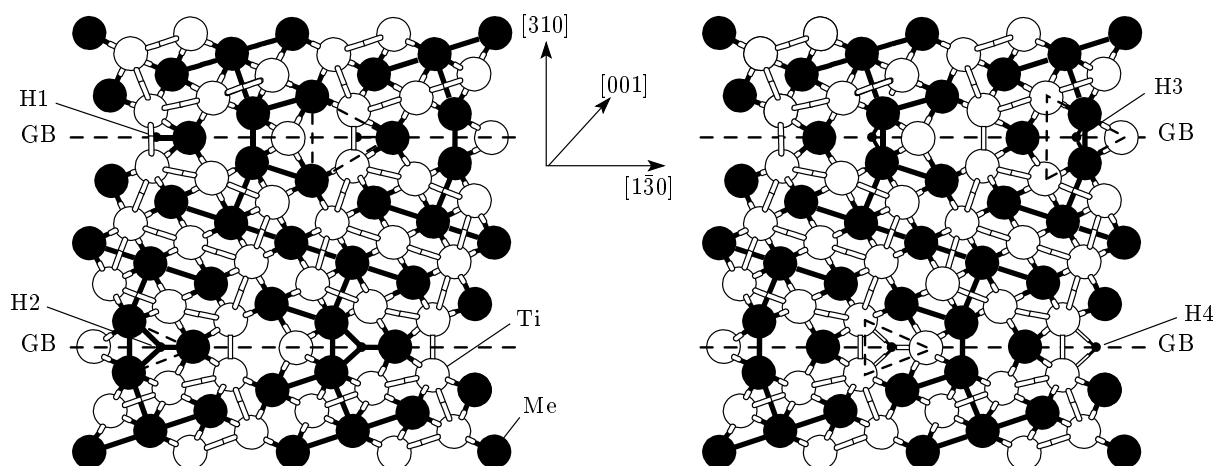


Рис. 1. Атомные структуры сплавов TiMe с симметричной границей наклона  $\Sigma 5(310)$  и водородом в четырех позициях сорбции: H1 и H2 в центре большого и маленького треугольников металла, H3 и H4 в центре большого и маленького треугольников титана. Атомы Me, Ti и H показаны соответственно большими темными, светлыми шариками и маленькими шариками; штриховые линии GB — границы зерен

ное градиентное приближение GGA91 [38]. Отметим, что нами была выбрана одна из наиболее простых, но характерных границ наклона для сплавов с данным типом симметрии. Кроме того, в структуре данной границы наклона (рис. 1) имеются естественные пустоты, различающиеся составом элементов, ближайших к границе наклона, в которых может накапливаться водород.

Расчетная ячейка B2-TiMe-сплава содержала 40 атомов и две идентичные границы наклона  $\Sigma 5(310)$ , разделенные девятью атомными слоями, что исключало взаимодействие между ними. Поверхность TiMe(310) моделировалась 11-слойными симметричными пленками, разделенными промежутком вакуума не менее  $10 \text{ \AA}$ . В случае границ наклона допускалось изменение как формы кристалла, так и положений атомов. Релаксация атомных позиций проводилась как в направлении нормали к границе наклона или поверхности, так и в планарных направлениях. При расчетах свободной поверхности фиксировались параметры двумерной поверхностной решетки, а также положения атомов трех центральных слоев, тогда как положения атомов других слоев оптимизировались. Межплоскостное расстояние в центральных слоях было равно соответствующему расстоянию в объеме. Оптимизация структур проводилась до достижения сил  $0.025 \text{ эВ/\AA}$  на атомах зернограничных или поверхностных слоев. Энергия обрезания кинетической энергии была равна  $350 \text{ эВ}$ . Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке  $4 \times 9 \times 2$  для симметричных границ наклона и

$4 \times 9 \times 1$  для поверхности (310). Как и ожидалось, релаксационные эффекты были наиболее выражены вблизи плоскости границы наклона или поверхности, однако в рамках данной работы мы не останавливаемся на этом вопросе, поскольку он неоднократно обсуждался в литературе [17, 21, 24].

Напомним, что энергия связи  $E_b$  водорода в сплаве TiMe определяется как разность между полной энергией связанного состояния системы (сплав-водород) и энергией состояния, в котором водород и сплав бесконечно удалены друг от друга. Энергия связи атома водорода на границе наклона или на поверхности вычислялась по формуле

$$E_b = -\frac{1}{2} (E_{\text{H-TiMe}} - E_{\text{TiMe}} - 2E_{\text{H}}), \quad (1)$$

где  $E_{\text{H-TiMe}}$  — полная энергия системы сплав-водород, содержащей две границы наклона или две свободные поверхности, а  $E_{\text{TiMe}}$  и  $E_{\text{H}}$  — соответственно полные энергии сплава с границами зерен или со свободными поверхностями и атома водорода. Множитель  $1/2$  отражает тот факт, что в ячейке имеются две границы наклона или две поверхности, на каждой из которых находится по одному атому водорода (множитель «два» в скобках).

Энергия сорбции (абсорбции или адсорбции) определяется практически аналогично; при этом учитывается тот факт, что материалом поглощается молекула водорода  $\text{H}_2$ :

$$E_{\text{abs/ads}} = -\frac{1}{2} (E_{\text{H-TiMe}} - E_{\text{TiMe}} - E_{\text{H}_2}), \quad (2)$$

где  $E_{H_2}$  — полная энергия молекулы водорода. Энергия связи и энергия сорбции различаются на энергию связи молекулы водорода. Формулы, используемые для расчета других энергетических характеристик, даны в следующем разделе, в котором проводится их детальное обсуждение.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Абсорбция водорода на границах наклона В2-TiMe $\Sigma 5(310)$

На границе наклона  $\Sigma 5(310)$  в сплавах В2-TiMe имеются два типа пустот, в которые первоначально помещался атом водорода. Они показаны схематично на рис. 1 треугольниками (большим и маленьким), которые образованы атомами титана или металла. Две позиции водорода (Н1 и Н2) находятся в плоскости, проходящей через металл, а другие две другие позиции (Н3 и Н4) — в плоскости, проходящей через титан. Как видно из рис. 1, данные позиции различаются своим элементным составом. Так, в искаженной октаэдрической Н1-позиции, в которую водород смещается при релаксации, преобладает титан, а в Н3-позиции в окружении водорода находится преимущественно металл. В двух других позициях (Н2 и Н4) ближайшими соседями водорода являются соответственно атомы металла и атомы титана, но вблизи данных позиций находятся также по четыре атома титана или металла, расположенных в соседних плоскостях.

Рассчитанные значения энергии абсорбции водорода в четырех позициях на границе наклона TiMe  $\Sigma 5(310)$  приведены в табл. 1. Отметим, что для изученного нами ранее сплава TiFe [39] максимальная энергия сорбции водорода на границе наклона была получена для позиции Н1 (0.32 эВ), а значение в позиции Н3 было лишь незначительно меньше (0.28 эВ). Такое поведение коррелирует с результатами, полученными при рассмотрении сорбции водорода в центре квадратной решетки над подповерхностными атомами железа или титана на поверхности TiFe(001). В этом случае значения энергий сорбции также различались незначительно (соответственно 0.52 и 0.50 эВ [33]). Согласно определению (2), большее положительное значение энергии сорбции означает лучшую растворимость водорода в сплаве. Отметим, что локальное окружение водорода на границе наклона в позициях Н1 и Н3 подобно его окружению на поверхности TiMe(001).

Из табл. 1 видно, что на границе наклона энергии абсорбции водорода для изученной серии сплавов в позициях Н1, Н2 и Н4 практически одинаковые. На-

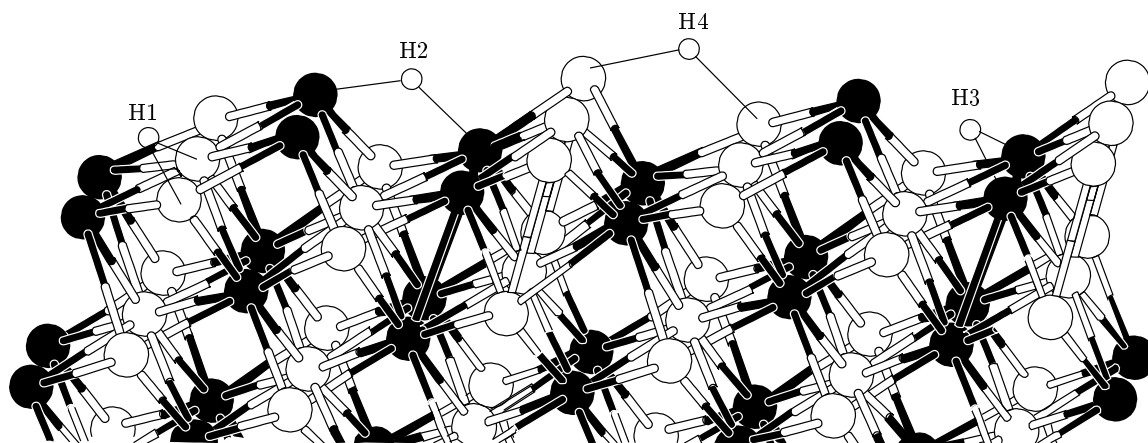
блюдается слабая зависимость энергии абсорбции от второго компонента сплава. В то же время настоящие расчеты показали, что абсорбция водорода менее предпочтительна в Н3-позиции, обогащенной металлом. Подобное поведение характеристик сорбции наблюдалось при рассмотрении водорода в ямочной позиции на поверхности TiMe(001) [33], оканчивающейся металлом. Отметим, что Н3-позиция аналогична ямочной позиции на поверхности локальным окружением атома водорода. Кроме того, в работе [32] также подчеркивалось, что в бинарных сплавах титана с усилением связи между металлами тетраэдрические позиции в кластерах, обогащенных металлом, становятся менее предпочтительными для сорбции водорода. Отметим, что проведенные нейтроноструктурные исследования в сплаве TiFe [40] показали преимущественную аккумуляцию дейтерия на границах зерен в позициях, обогащенных титаном.

#### 3.2. Адсорбция водорода на поверхности TiMe(310)

На ступенчатой поверхности TiMe(310) водород помещался в позиции (рис. 2), аналогичные позициям, рассмотренным на границе наклона  $\Sigma 5(310)$ . Результаты расчета энергий адсорбции в серии сплавов также приведены в табл. 1. Видно, что в целом энергии сорбции водорода на поверхности TiMe(310) выше, чем на границе наклона, т. е. водороду более предпочтительно адсорбироваться на свободной поверхности. Отметим, что на поверхности TiFe(310) наибольшая энергия адсорбции (0.91 эВ) была получена для позиции Н1. Кроме того, расчеты [39] показали, что тенденция в изменении энергии сорбции в зависимости от позиции водорода подобна на обеих границах раздела. Водород в позиции Н1 адсорбируется над треугольником, обогащенным титаном, тогда как в позиции Н3 водород адсорбируется над треугольником, обогащенным металлом. Аналогичные позиции на поверхности TiMe(110) [33] назывались трехкратно координированными ямочными  $F$ -позициями. В этом случае энергия адсорбции на поверхности TiMe(110) также была больше в  $F$ -позиции, обогащенной титаном. Для сплавов TiCo и TiNi энергия адсорбции в позиции Н1 лишь незначительно меньше, чем в позиции Н4, которая соответствует мостиковой позиции между двумя атомами титана. В TiPd получена максимальная разница в энергиях для этих двух позиций (0.18 эВ). Для этого же сплава по сравнению с TiCo и TiNi энергия адсорбции существенно меньше в позиции Н3. Таким образом, на поверхности TiMe(310) для

**Таблица 1.** Энергии абсорбции и адсорбции водорода и межатомные расстояния  $d$  между водородом и компонентами сплавов в позициях в плоскости границы наклона  $\text{TiMe}\Sigma 5(310)$ , а также на поверхности  $\text{TiMe}(310)$

Позиции водорода	$E_{abs}$ , эВ		
	TiCo	TiNi	TiPd
H1	0.31	0.35	0.31
H2	0.36	0.37	0.33
H3	0.10	0.08	0.04
H4	0.32	0.35	0.31
	$d_{\text{H-Me}}, \text{Å} / d_{\text{H-Ti}}, \text{Å}$		
H1	1.73 (1.99)	1.73 (1.97)	1.89 (1.99)
H2	1.73 (2.08)	1.69–2.25 (2.18)	1.84–2.02 (2.06)
H3	1.89 (2.10)	1.94 (2.16)	1.90 (2.04)
H4	2.82–3.09 (1.77)	2.75 (1.75–1.78)	2.75 (1.75–1.78)
	$E_{ads}$ , эВ		
	TiCo	TiNi	TiPd
H1	0.72	0.64	0.58
H2	0.57	0.43	0.25
H3	0.46	0.35	0.09
H4	0.73	0.66	0.76
	$d_{\text{H-Me}}, \text{Å} / d_{\text{H-Ti}}, \text{Å}$		
H1	1.72 (2.02)	1.70 (2.01)	1.73 (1.97)
H2	1.67–1.82 (2.12)	1.68–1.77 (2.09)	1.70–2.24 (2.18)
H3	1.76 (2.15)	1.74 (2.15)	1.94 (2.15)
H4	3.14 (1.88–1.89)	3.09 (1.86)	3.23 (1.86–1.87)



**Рис. 2.** Атомная структура ступенчатой поверхности  $\text{TiMe}(310)$  с водородом в четырех позициях адсорбции, соответствующих позициям H1–H4 на границе наклона (см. рис. 1)

всех рассмотренных сплавов более предпочтительными для адсорбции атомарного водорода являются те позиции, которые обогащены титаном, как и на поверхностях TiMe(001) и (110).

Поскольку на поверхности TiMe(310) имеется большее разнообразие позиций адсорбции для водорода, нами были проведены соответствующие расчеты для ряда позиций на террасах и краях ступеней. В целом энергии адсорбции, полученные, например, для TiCo, находятся в интервале от 0.40 до 0.65 эВ. Из позиций над краем ступени, когда водород помещался над самыми верхними атомами металла или титана на данной поверхности, он релаксировал в мостиковую позицию H2 или H4. Согласно полученным результатам, водород предпочитает адсорбироваться в позициях на террасах, а не на краях ступеней. Подчеркнем, что для наиболее предпочтительных позиций адсорбции на поверхности водород стремится образовать связь одновременно с атомами металла и титана, при этом длины связи практически равны соответствующим длинам на границе наклона (см. табл. 1). Кроме того, рассчитанные длины связей Me–H и Ti–H на поверхности (310) хорошо согласуются с результатами [33] для подобных позиций на поверхностях (110) и (001). Практически такие же длины связи были получены при рассмотрении адсорбции на низкоиндексных поверхностях в чистых металлах. Например, длина связи Ni–H на поверхностях (111), (110) и (001) изменяется в пределах 1.66–1.81 Å [41], а длина связи Pd–H на поверхности (110) равна 1.81 Å [42].

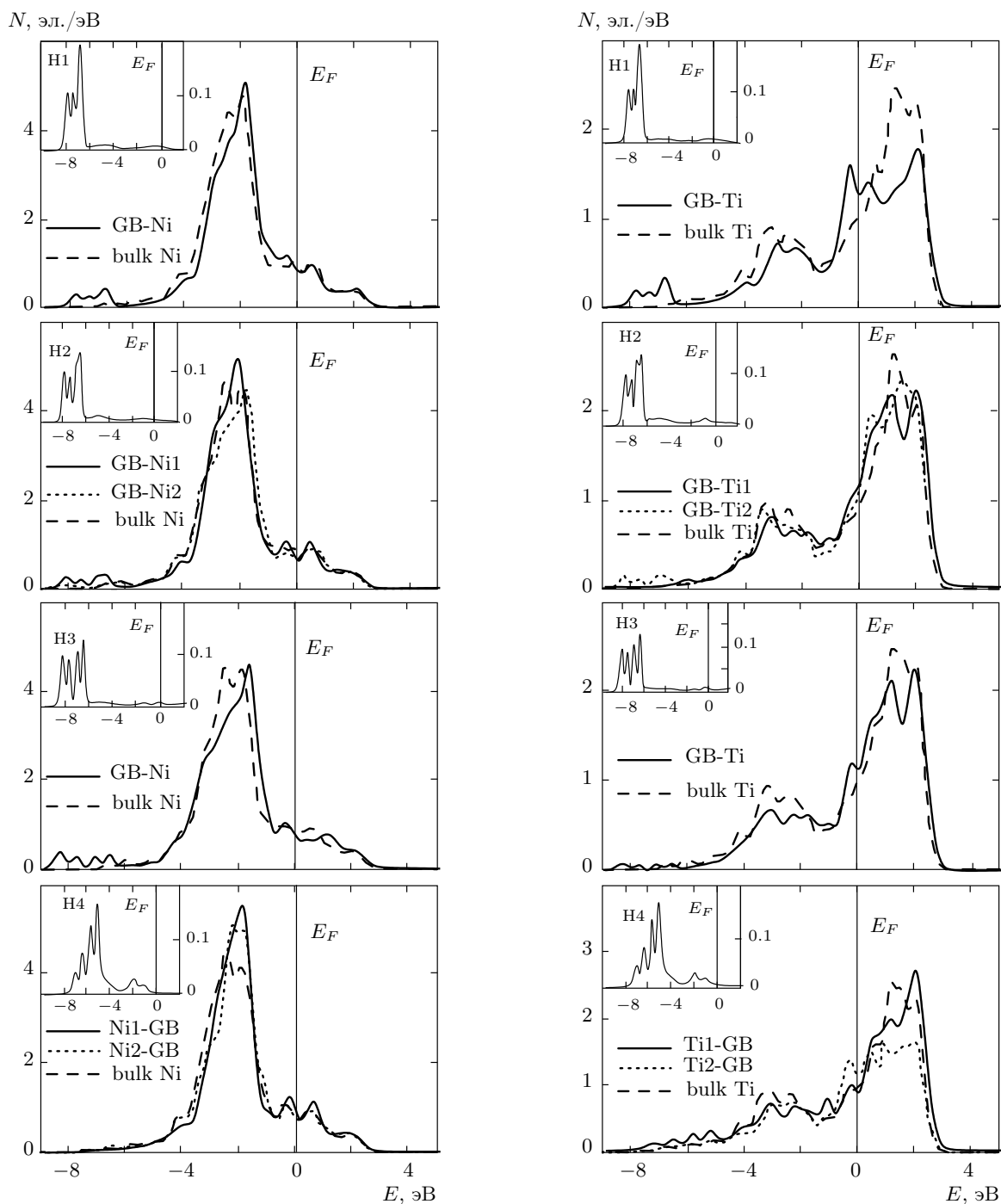
Отметим, что в настоящих расчетах не учитывалось магнитное состояние металлов, поскольку исследованные сплавы являются немагнитными. Однако, как показано в работах [33, 43, 44], возможно появление магнитного момента на поверхностных атомах железа, кобальта и никеля. Такое же поведение в принципе возможно и на границах раздела, обогащенных этими металлами. Известно, что магнетизм ухудшает характеристики сорбции, если магнитные металлы являются первыми соседями водорода, но они могут способствовать сорбции водорода из-за размерного эффекта, если находятся в позициях вторых соседей водорода. Магнетизм также влияет на релаксацию атомов; при этом увеличивается объем ячейки, что и способствует сорбции водорода.

### 3.3. Плотность электронных состояний

Проанализируем влияние водорода на электронные характеристики на границе наклона на примере TiNi. На рис. 3 представлены локальные плот-

ности электронных состояний ближайших к водороду зернограничных атомов, а также соответствующие плотности состояний атомов титана и никеля в объеме. Видно, что для зернограничных атомов титана увеличивается плотность электронных состояний на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , по сравнению с соответствующей характеристикой атомов в объеме материала. В позициях H2 и H4 водород взаимодействует как с атомами, лежащими в плоскости границы, так и с атомами, находящимися вблизи этой плоскости. При этом величина  $N(E_F)$  для атомов в плоскости границы несколько больше, чем для атомов, расположенных вблизи границы наклона. Это может свидетельствовать о большей химической активности атомов, находящихся в плоскости границы. Видно, что водородная зона расположена ниже дна валентных зон никеля и титана, при этом резкий пик плотности состояний водорода находится в интервале энергий от  $-4$  до  $-9$  эВ в зависимости от позиции водорода на границе наклона. Хотя электронные состояния титана являются практически незанятыми и расположены выше уровня Ферми, во всех рассмотренных случаях имеется небольшая электронная плотность титана в области энергий водородной зоны.

Анализ характера распределения плотностей электронных состояний показывает, что наблюдается конкуренция между атомами никеля и титана за взаимодействие с водородом в позициях H1 и H3. В этих случаях оба металла являются ближайшими соседями водорода. Несмотря на большее сродство водорода к титану, его состояния расположены ближе к  $d$ -зоне никеля, поэтому водород сильнее взаимодействует в позиции H1 с данным металлом. Аналогичная ситуация наблюдается в объемном TiNiH, где водород, находясь в искаженной октаэдрической позиции, образованной двумя атомами никеля и четырьмя атомами титана, предпочитает также взаимодействовать сильнее с никелем. Заметим, что, в TiNiH длина связи Ni–H (1.55 Å [45]) значительно меньше, чем связи Ti–H (2.19 Å). Как видно из табл. 1, в позиции H1 длина связи Ti–H на 0.2 Å меньше, чем в гидриде и в позиции H3, в то же время длина связи Ni–H увеличивается по сравнению с объемным гидридом. Взаимодействуя с обоими металлами, водород индуцирует небольшие пики на соответствующих локальных плотностях состояний атомов в интервале энергий его валентной зоны. Водород влияет на состояния атомов, следующих от позиции сорбции слоев, лишь косвенно, через гибридизацию  $s$ -орбитали с  $s$ -,  $d$ -орбиталями ближайших соседей. Именно

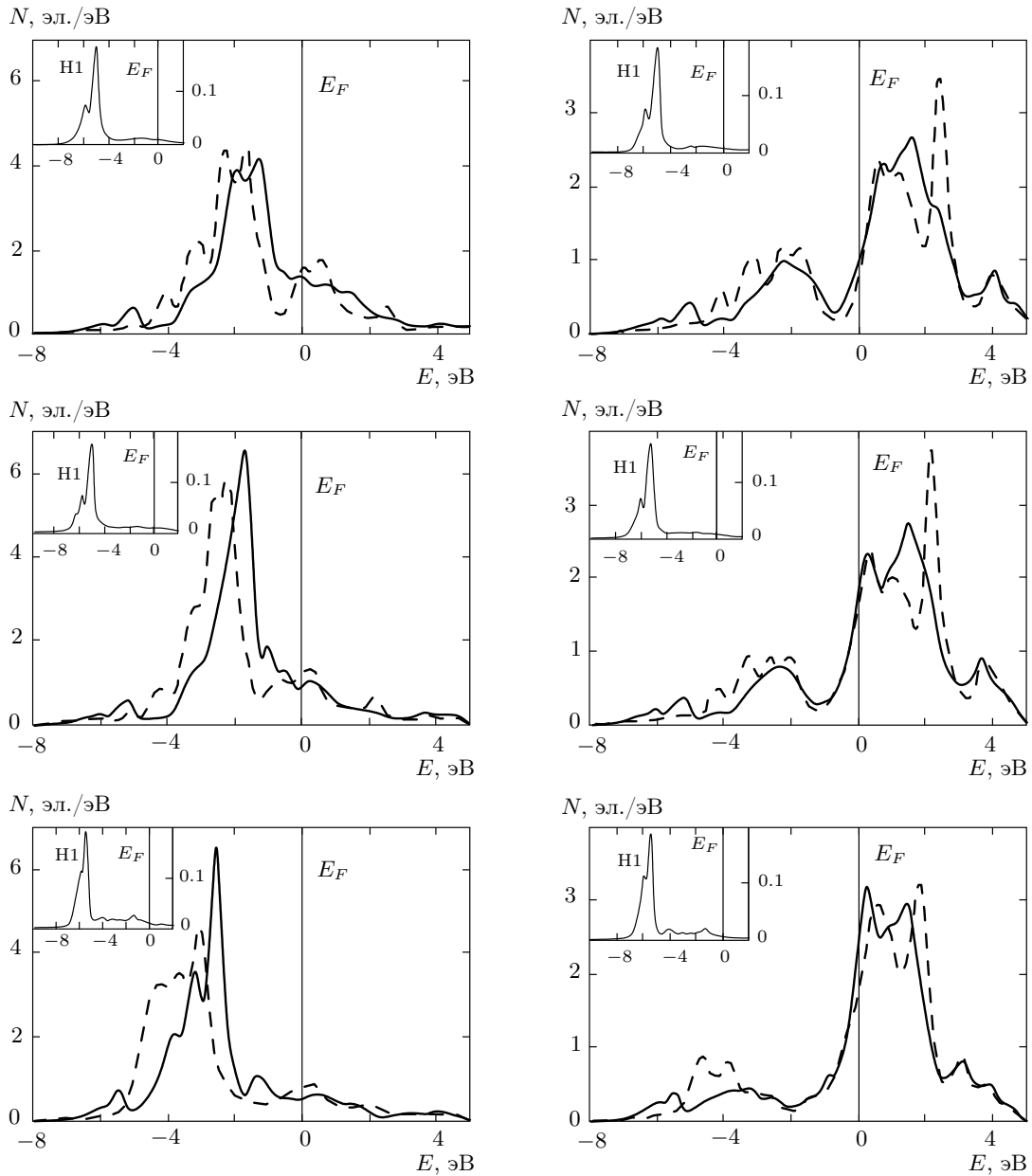


**Рис. 3.** Локальные плотности электронных состояний для никеля (слева) и титана (справа) на границе наклона  $TiNi\Sigma 5(310)$  в сопоставлении с аналогичными характеристиками для атомов в объеме (штриховые кривые) и для водорода в четырех изученных позициях в плоскости границы наклона (на вставках)

поэтому наибольшие изменения металлических зон наблюдаются лишь для тех состояний, которые непосредственно вовлечены в образование связи с водородом.

На рис. 4, 5 приведены локальные плотности состояний атомов водорода и металлов в случае водородной адсорбции в позициях H1 и H4 на поверхности  $TiMe(310)$ . Тенденции, отмеченные выше для





**Рис. 4.** Локальные плотности электронных состояний атомов металла (слева) и титана (справа), ближайших к водороду в позиции Н1, на поверхности (310) в серии сплавов TiCo–TiNi–TiPd (сплошные линии). Аналогичные характеристики для атомов в объеме показаны штриховыми линиями. На вставках приведены плотности электронных состояний водорода

позиций на границе наклона, остаются справедливыми и в этом случае. В отличие от зернограничных атомов, поверхностные атомы являются еще более химически активными, что подтверждается сдвигом центров тяжести их зон к энергии Ферми, ростом величины  $N(E_F)$ , а также небольшим уменьшением расстояний водород–металл на данной поверхно-

сти. В случае адсорбции в позиции Н1, как видно из рис. 4, сильнее изменяются плотности электронных состояний поверхностных атомов металла, тогда как для позиции Н4 больше изменяются плотности состояний атомов титана (рис. 5). Видно, что плотности электронных состояний атомов металла в позиции Н4 лишь несущественно отличаются от соот-

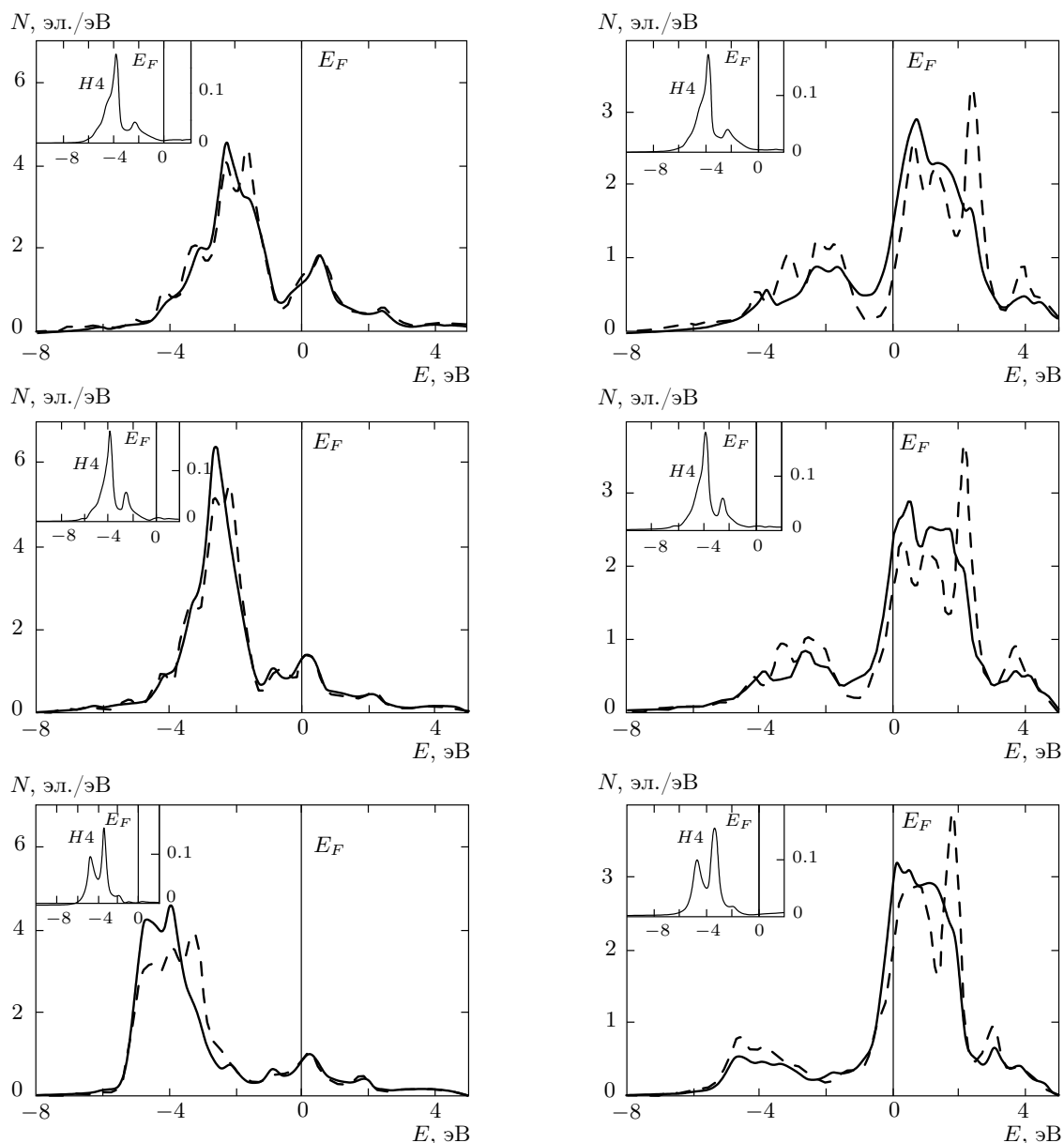


Рис. 5. То же, что на рис. 4, но водород находится в позиции H4

ветствующих характеристик объемных атомов. Хотя энергии адсорбции водорода в данных позициях практически одинаковые, механизм взаимодействия водорода с поверхностью существенно различается. В целом более предпочтительными позициями для адсорбции на поверхности являются те, которые могут обеспечить приблизительно один электрон для образования связи с  $1s$ -электроном водорода.

Для понимания особенностей связи водорода для разных геометрий сорбции на поверхностях (310) чистых сплавов (т. е. без водорода) были рассчитаны

заряды в сферах, центр которых находился на расстоянии соответствующей длины связи между поверхностным атомом и водородом в системах с водородом. Поскольку в вершинной позиции (край ступени)  $3dz^2$ -орбитали металлов полностью заняты, именно с этим фактом может быть связана меньшая предпочтительность данной позиции на поверхности всех изученных сплавов. В то же время ямочные позиции, где водород может быть связан с делокализованными электронами  $s$ -,  $p$ -типа нескольких атомов, являются более предпочтительными для сорб-

ции водорода. Наши расчеты парциальных плотностей электронных состояний [33] показали, что сдвиги центров тяжести  $s$ -,  $p$ -зон в системах с адсорбированным водородом в ямочных позициях относительно их положений для чистых поверхностей более существенны, чем сдвиги центров тяжести соответствующих  $d$ -зон ( $3dxy$ ,  $3dx^2 - y^2$ ,  $3dxz$ ), участвующих в образовании связи с водородом. Поскольку в чистом виде ямочных позиций на данном типе поверхности нет, их аналогами, как упоминалось ранее, могут служить позиции Н1 и Н3. Интегрирование заряда показало, что, например, в случае TiNi в сферах находится 0.6–1.0 электрона для изученных позиций сорбции. Необходимо подчеркнуть, что заряд сильно зависит от радиуса сферы. Нами приведены данные по интегрированию в сфере радиусом 1 Å. Изменение геометрии адсорбции в серии сплавов TiMe обусловлено тем фактом, что сила связи между атомами Me увеличивается как при заполнении электронами  $d$ -зоны, так и в ряду металлов, изоэлектронных никелю, поэтому водороду становится сложнее внедриться в позиции, координированные металлом.

### 3.4. Энергия связи водорода на границах раздела

Расчеты энергии связи водорода на границах раздела с использованием формулы (1) показали, что в сплаве TiNi в позициях в плоскости границы наклона величина  $E_b$  изменяется от 2.46 до 2.75 эВ, тогда как на поверхности — от 2.73 до 3.04 эВ. Подобная тенденция прослеживается и в других сплавах. Согласно данным работы [46], энергия связи водорода с  $3d$ -металлами порядка 3 эВ и слабо изменяется по периоду. Разница между максимальными энергиями связи на границах раздела составляет 0.27 эВ (TiCo), 0.29 эВ (TiNi) и 0.43 эВ (TiPd). Следует отметить, что практически такое же значение (0.27 эВ) было получено для Ni с границей наклона  $\Sigma 5(210)$  и поверхностью (210) [22]. Напомним, что структура границ наклона  $\Sigma 5(310)$  в В2-сплавах титана подобна структуре границы  $\Sigma 5(210)$  в ГЦК-металлах. Поскольку энергия связи зависит от позиций сорбции водорода на границах раздела, водород прежде всего будет заполнять позиции с наибольшей энергией связи, т. е. водород будет находить позиции вблизи границ зерен до тех пор, пока его энергия связи будет больше, чем в позициях внедрения в объеме.

Известно, что внедрение водорода в матрицу металла приводит к ослаблению межатомных связей. Подобное поведение наблюдается и на границах на-

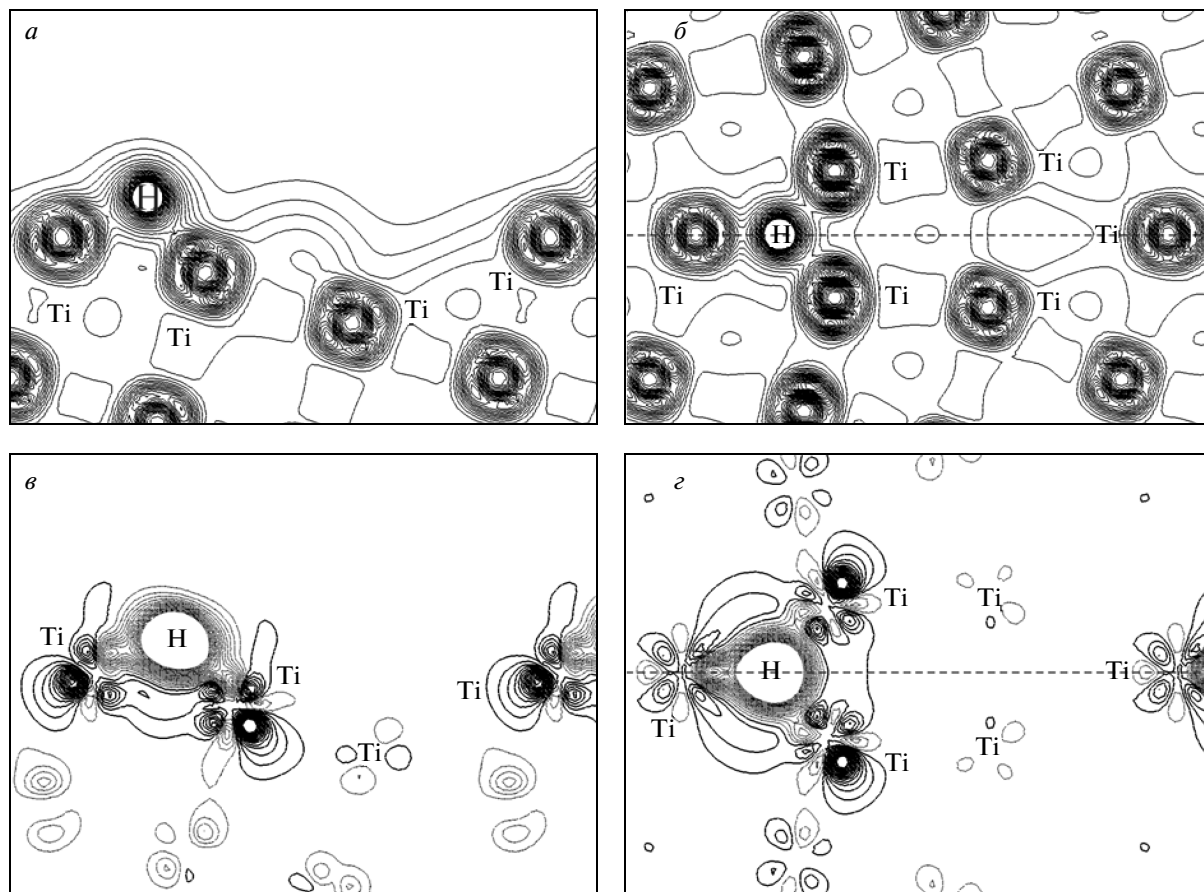
клона [7, 17]. Например, в TiNi наибольший эффект наблюдается при внедрении водорода в позиции Н1 и Н4. В этом случае межатомные расстояния между зернограничными атомами титана увеличиваются примерно на 0.2 Å, тогда как между атомами никеля только на 0.03 Å. Отметим, что при внедрении водорода в искаженную октаэдрическую позицию Н3, обогащенную никелем, эффект ослабления связи Ni–Ni выражен также достаточно слабо. Межатомное расстояние между атомами никеля увеличивается лишь на 0.05 Å.

Хотя в данной работе не ставилась цель конкретизировать тип образующихся связей, наши ранние расчеты [31–33] и анализ распределений зарядовых плотностей показывают, что для данных сплавов в основном характерен металлический тип связи. Этот тип связи практически не меняется при сорбции водорода на границах раздела, что наглядно видно из рис. 6. Гибридизация орбиталей водорода и зернограничных атомов титана способствует уменьшению взаимодействия между атомами титана, что может быть продемонстрировано пространственным распределением разности зарядовой плотности

$$\Delta\rho = \rho_{\text{TiMe}} + \rho_{\text{H}} - \rho_{\text{H-TiMe}}, \quad (3)$$

где  $\rho_{\text{TiMe}}$  и  $\rho_{\text{H}}$  — зарядовые плотности соответственно сплава и водорода, а  $\rho_{\text{H-TiMe}}$  — полная зарядовая плотность системы водород–сплав. Области с отрицательными значениями  $\Delta\rho$  (рис. 6*в,г*) соответствуют аккумуляции электронного заряда. Видно, что небольшой заряд аккумулируется около водорода, тогда как на границе наклона между атомами титана наблюдается область положительной зарядовой плотности. Другими словами, заряд уходит из этой области, что и способствует ослаблению межатомных связей на границе наклона. Подчеркнем также, что эффект ослабления межатомных связей выражен сильнее в сплавах TiFe и TiCo, чем в сплаве TiPd. В работе [47] указывается на то, что, например, в железе водород взаимодействует на границе наклона и на поверхности как электронный акцептор, при этом зарядовый перенос соответственно равен 0.07 и 0.11 электрона. Такой же заряд, примерно 0.1 электрона, получен нами для позиции Н4. Поскольку интегрирование заряда в сфере сильно зависит от ее радиуса, оценку зарядового переноса нельзя считать однозначной.

Необходимо подчеркнуть, что на поверхности для водорода больше позиций сорбции, чем на границах наклона. Более того, водороду в целом энергетически выгоднее находиться на свободной поверх-



**Рис. 6.** Распределения полной зарядовой плотности  $\rho(r)$  (*a, б*) и разности зарядовой плотности  $\Delta\rho$  (*в, г*) в плоскости, проходящей через атомы титана и перпендикулярной границам раздела, при сорбции водорода в позиции Н4: *a, в* — водород на поверхности TiNi(310); *б, г* — водород на границе наклона TiNiΣ5(310). Расстояние между изолиниями равно 0.04 эл./Å<sup>3</sup> на верхних рисунках и 0.008 эл./Å<sup>3</sup> на нижних. Отрицательные и положительные значения  $\Delta\rho$  показаны пунктирными и сплошными линиями

ности. Поэтому аккумуляция водорода на границах зерен может способствовать хрупкому разрушению материала по границе раздела с образованием двух свободных поверхностей. Характеристикой, напрямую связанной с разрушением материала, является работа Гриффитса.

### 3.5. Работа Гриффитса

Чтобы продемонстрировать влияние водорода на работу Гриффитса вследствие внедрения водорода в сплавы, необходимо вычислить ряд энергетических характеристик, таких как зернограничную  $E_{GB}$  и поверхностную  $E_{FS}$  энергии, а также их изменение при сорбции водорода. Для этого используем определения, как и в работе [22]. Так, зернограничная энергия сплава есть разность полной энергии  $N$ -атомной

ячейки с двумя границами наклона,  $E_{2GB}(N)$ , и энергии ячейки, содержащей то же число атомов, но в объемном окружении,  $E(N)$ , т. е. без соответствующего дефекта. Данная характеристика рассчитывается на единицу площади  $S$  зернограничной плоскости по формуле

$$E_{GB} = \frac{1}{2S} [E_{2GB}(N) - E(N)]. \quad (4)$$

Для сплава с атомом водорода в рассмотренных позициях на границе наклона будем использовать следующую формулу:

$$E_{GB}^H = \frac{1}{2S} [E_{2GB}(N + 2H) - E(N + 2H)], \quad (5)$$

где  $E_{2GB}(N + 2H)$  — полная энергия сплава с водородом на границах наклона, а  $E(N + 2H)$  — полная энергия сплава с водородом в объемном окружении.

Напомним, что наша модель содержит две симметричные границы наклона, что отражает делитель «два», а также в ячейке находятся два атома водорода. Тогда энергия сегрегации водорода к границе наклона равна

$$\Delta E_{GB}^H = \frac{1}{2S} \{ [E_{2GB}(N + 2H) + E(N)] - [E(N + 2H) + E_{2GB}(N)] \}. \quad (6)$$

Соответствующие формулы для поверхностной энергии сплава с водородом ( $E_{FS}^H$ ) и без него ( $E_{FS}$ ), а также для энергии сегрегации водорода на поверхности ( $\Delta E_{FS}^H$ ) приведены в работе [22]. Таким образом, энергия сегрегации водорода к границам раздела (границе наклона,  $\Delta E_{GB}^H$ , или поверхности,  $\Delta E_{FS}^H$ ) выражается через разность соответствующих зернограничных или поверхностных энергий для сплава с водородом и без него.

Работа Гриффитса  $E_G$  сплава, не содержащего водород на границе наклона, может быть рассчитана по формуле

$$E_G = 2E_{FS} - E_{GB}, \quad (7)$$

а в присутствии водорода — по формуле

$$E_G^H = E_{FS}^H + E_{FS} - E_{GB}^H, \quad (8)$$

где  $E_G^H$ ,  $E_{GB}^H$  и  $E_{FS}^H$  — соответственно работа Гриффитса, зернограничная и поверхностная энергии для сплава с водородом в одной из рассмотренных позиций. В последнем случае учитывается тот факт, что при разделе кристалла по границе наклона водород будет находиться только на одной из двух образованных поверхностей.

Изменение работы Гриффитса ( $\Delta E_G^H$ ) вследствие внедрения водорода в сплав может быть рассчитано как

$$\Delta E_G^H = E_G^H - E_G, \quad (9)$$

или

$$\Delta E_G^H = \Delta E_{FS}^H - \Delta E_{GB}^H. \quad (10)$$

Рассчитанные энергетические характеристики для серии изученных сплавов с водородом в позиции Н1 приведены в табл. 2. Видно, что работа Гриффитса уменьшается для всех изученных сплавов в присутствии водорода, но с увеличением заряда второго компонента сплава ее изменение становится меньше. Подобная тенденция выявлена для всех предпочтительных позиций сорбции водорода на границах раздела. Водород более существенно

изменяет поверхностную энергию сплавов, чем зернограничную. Исключение составляет сплав TiNi, у которого поверхностная энергия практически не изменяется в присутствии водорода. В целом отрицательное значение  $\Delta E_G^H$  согласно формуле (10) указывает, что водород предпочитает сегрегировать на поверхность (310). В свою очередь, уменьшение работы Гриффитса свидетельствует о понижении прочности границы наклона  $\Sigma 5(310)$  и означает, что процесс зернограничного разрушения в присутствии водорода идет более эффективно. Таким образом, именно сегрегационное поведение водорода приводит к уменьшению работы Гриффитса в изученной серии интерметаллических сплавов титана.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты расчетов методом псевдопотенциала сорбции водорода вблизи симметричной границы наклона  $\Sigma 5(310)$  и на ступенчатой поверхности (310) в серии интерметаллических сплавов В2-TiMe. Рассмотрено влияние водорода на локальные электронные характеристики зернограничных и поверхностных атомов в зависимости от позиций сорбции водорода. Определены наиболее стабильные положения водорода на границах раздела. Показано, что энергия сорбции водорода зависит от его локального окружения, но в целом в изученной серии сплавов водород предпочитает позиции, которые обогащены титаном. Кроме того, для водорода наиболее предпочтительны те позиции, которые обеспечивают ему приблизительно один электрон для образования связи с его 1s-электроном. Показано, что на границе наклона TiMe  $\Sigma 5(310)$  абсорбция водорода менее предпочтительна в позиции Н3, обогащенной металлом. Энергия абсорбции водорода уменьшается в данной позиции с увеличением заряда второго компонента сплава, что обусловлено увеличением энергии связи Me–Me в серии сплавов. На поверхности TiMe(310) энергетически предпочтительна адсорбция водорода в позицию титанового моста (Н4). Энергия адсорбции в позиции Н1, обогащенной титаном, существенно выше, чем в позиции Н3, обогащенной металлом. В целом адсорбция водорода в позициях на террасах предпочтительнее, чем на краях ступеней. Обнаруженные тенденции адсорбции водорода на поверхности TiMe(310) в зависимости от второго элемента коррелируют с тенденциями, установленными ранее на поверхностях TiMe(001) и (110).

**Таблица 2.** Зернограничная  $E_{GB}$  и поверхностная  $E_{FS}$  энергии идеального сплава и сплава с водородом (соответственно  $E_{GB}^H$  и  $E_{FS}^H$ ), энергии сегрегации водорода  $\Delta E_{GB}^H$  к границе наклона TiMe  $\Sigma 5(310)$  и  $\Delta E_{FS}^H$  к поверхности (310), а также значения работы Гриффитса  $E_G$  и ее изменение  $\Delta E_G^H$  вследствие сорбции водорода в позиции H1. Все характеристики приведены в Дж/м<sup>2</sup>

TiMe	$E_{GB}$	$E_{FS}$	$E_{GB}^H$	$E_{FS}^H$	$\Delta E_{GB}^H$	$\Delta E_{FS}^H$	$E_G$	$E_G^H$	$\Delta E_G^H$
TiFe	1.61	2.88	1.38	2.35	-0.23	-0.53	4.15	3.85	-0.30
TiCo	0.74	2.35	0.73	2.11	-0.01	-0.24	3.96	3.73	-0.23
TiNi	0.18	2.18	0.34	2.17	0.16	-0.01	4.18	4.01	-0.17
TiPd	-0.22	1.79	-1.11	0.76	-0.89	-1.03	3.80	3.66	-0.14

Анализ плотностей электронных состояний позволил вскрыть микроскопическую природу локальной химической активности границы наклона  $\Sigma 5(310)$  и соответствующей свободной поверхности, а также специфических взаимодействий между водородом и металлами. Наиболее существенные изменения локальных плотностей состояний наблюдаются для тех состояний, которые непосредственно взаимодействуют с водородом. Рассчитанные энергетические характеристики показали, что водород существенней влияет на поверхностную энергию, чем на зернограничную, и предпочитает сегрегировать на свободную поверхность. Такое поведение водорода приводит к уменьшению работы Гриффитса и может способствовать разрушению по границам зерен. Другими словами, можно сказать, что аккумуляция водорода на границе наклона приводит к уменьшению энергии, необходимой для зернограничного разрушения кристалла.

Для повышения химической связи на границах зерен необходимо исследовать влияние сегрегации примесей на сорбцию водорода, поскольку, занимая предпочтительные для водорода позиции на границах наклона, они тем самым могут блокировать его сорбцию. Так, в работе [22] было показано, что примесь бора в сплаве Ni<sub>3</sub>Al увеличивает работу Гриффитса, а сами атомы бора и водорода испытывают взаимное отталкивание вследствие специфики их электронного строения. Влияние бора и углерода на внедрение водорода в сплав TiFe рассматривалось в работе [48], в которой экспериментально было установлено, что сплавы с примесями не нуждаются в предварительной активации. Можно предположить, что примесь бора в сплавах титана будет также способствовать как повышению химической связи на границах зерен, так и аккумуляции водорода в объеме материала.

Таким образом, предложенный подход к решению сложной интерфейсной проблемы позволяет продвинуться в понимании роли электронной структуры для описания взаимодействия металл-водород на внутренних и внешних границах раздела, а также ее связи с проблемой хрупкого разрушения материала.

Работа выполнена в рамках проекта ИФПМ СО РАН (грант № III.20.2.1) и при частичной финансовой поддержке DGF (Schm 746/111-1). Расчеты проводились на вычислительном кластере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете. Авторы выражают благодарность Ц. Ху (Институт исследования металлов Китайской академии наук, Шеньян, Китай) за обсуждение полученных результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Водород в металлах*, под ред. Г. Алефельда и И. Фёлькиля, Мир, Москва (1981).
2. V. Guthier and A. Otto, *J. Alloys Comp.* **293–295**, 889 (1999).
3. J. R. Rice and J. S. Wang, *Mater. Sci. Eng. A* **107**, 23 (1989).
4. W. Zhong, Y. Cai, and D. Tomanek, *Phys. Rev. B* **46**, 8099 (1992).
5. W. Zhong, Y. Cai, and D. Tomanek, *Nature* **362**, 435 (1993).
6. M. Iwamoto and Y. Fukai, *Mater. Trans. JIM* **40**, 606 (1999).
7. W. T. Geng, A. J. Freeman, R. Wu et al., *Phys. Rev. B* **60**, 7149 (1999).

8. W. T. Geng, A. J. Freeman, and G. B. Olson, *Phys. Rev. B* **63**, 165415 (2001).
9. G. B. Olson, *Science* **277**, 1237 (1997).
10. M. Mrovec, T. Ochs, C. Elsasser et al., *Z. Metallkd.* **93**, 1 (2003).
11. W. Bolman, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Springer-Verlag, Berlin (1970).
12. A. Eichler, J. Hafner, and G. Kresse, *J. Phys.: Condens. Matter.* **8**, 7659 (1996).
13. D. E. Jiang and E. A. Carter, *Phys. Rev. B* **70**, 064102 (2004).
14. D. Gupta, *Interface Sci.* **11**, 7 (2003).
15. T. Ochs, C. Elsasser, M. Mrovec et al., *Phil. Mag.* **80**, 2405 (2000).
16. M. Needels, A. M. Rappe, P. D. Bristowe et al., *Phys. Rev. B* **46**, 9768 (1992).
17. G. Lu, N. Kioussis, and R. Wu, *Phys. Rev. B* **59**, 891 (1999).
18. J. X. Shang and C. Y. Wang, *Phys. Rev. B* **66**, 184105 (2002).
19. S. V. Eremeev, S. E. Kulkova, and P. L. Potapov, *Comp. Mat. Sci.* **36**, 244 (2006).
20. J. R. Alvares and P. Rez, *Acta Mat.* **49**, 795 (2001).
21. M. Shiga, M. Yamaguchi, and H. Kaburaki, *Phys. Rev. B* **68**, 24502 (2003).
22. Q. M. Hu, R. Yang, D. S. Xu et al., *Phys. Rev. B* **67**, 224203 (2003).
23. W. T. Geng, A. J. Freeman, R. Wu et al., *Phys. Rev. B* **62**, 6208 (2000).
24. R. Besson, A. Legris, and J. Morillo, *Phys. Rev. B* **64**, 174105 (2001).
25. С. В. Еремеев, С. С. Кульков, С. Е. Кулькова, *Физическая мезомеханика* **13**, 81 (2010).
26. С. Е. Кулькова, С. В. Еремеев, С. С. Кульков и др., *Физическая мезомеханика* **8** (спецвыпуск), 25 (2005).
27. Y. J. Li, S. E. Kulkova, Q. M. Hu et al., *Phys. Rev. B* **76**, 064110 (2007).
28. E. M. B. Heller, J. F. Suyver, A. M. Vredenberg, and D. O. Boerna, *Appl. Surf. Sci.* **150**, 227 (1999).
29. J. Sanders and B. Tatarchuk, *J. Phys. F* **18**, L267 (1988).
30. S. E. Kulkova, S. V. Eremeev, V. E. Egorushkin et al., *Sol. St. Comm.* **126**, 405 (2003).
31. J. S. Kim, S. Y. Oh, G. Lee et al., *Int. J. Hydrogen Energy* **29**, 87 (2004).
32. H. Yukawa, K. Nakatsuka, and M. Morinaga, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **62**, 75 (2000).
33. С. С. Кульков, С. В. Еремеев, С. Е. Кулькова, *ФТТ* **51**, 1207 (2009).
34. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
35. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comp. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
36. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
37. G. Kresse and J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 8245 (1994).
38. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
39. S. E. Kulkova, S. S. Kulkov, A. V. Bakulin et al., *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 6666 (2012).
40. K. Itoh, H. Sasaki, H. T. Takeshita et al., *J. Alloys Comp.* **404–406**, 95 (2005).
41. G. Kresse and J. Hafner, *Surf. Sci.* **459**, 287 (2000).
42. W. Dong, V. Ledentu, P. Saute et al., *Surf. Sci.* **377–379**, 287 (2000).
43. G. Lee, J. S. Kim, Y. M. Koo et al., *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 403 (2002).
44. S. E. Kulkova, D. V. Valujsky, J. S. Kim et al., *Phys. Rev. B* **65**, 85410 (2002).
45. M. Gupta and E. Rodriguez, *J. Alloys Comp.* **219**, 6 (1995).
46. C. M. Varma and A. J. Wilson, *Phys. Rev. B* **22**, 3795 (1980).
47. W. Zhong, R. Wu, A. J. Freeman, and G. Olson, *Phys. Rev. B* **62**, 13938 (2000).
48. S. M. Lee and T. P. Perng, *Int. J. Hydrogen Energy* **25**, 831 (2000).