Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Сыздыкова Айгерим

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ С СИЛЬНЫМИ ЭФФЕКТАМИ РЕШЕТОЧНОГО АНГАРМОНИЗМА

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Кандидат физико-математических наук,
доцент, ведущий научный сотрудник
Смирнова Екатерина Александровна

Москва, 2020

Оглавление

Введение..... 4
Глава 1 Литературный обзор исследуемых систем с сильным ангармонизмом……. 9
1.1 Система Pd-H……..... 9
1.1.1 Колебательные состояния атома водорода в подрешетке палладия…….. 9
1.1.2 Экспериментальные исследования энергии колебания водорода…….. 13
1.1.3 Теоретические исследования фононного спектра PdH…… 20
1.2 Система FeRh……... 21
1.2.1 Метамагнитный переход в FeRh …….. 22
1.2.2 Динамика решетки B2-FeRh……... 22
1.2.3 Изменение энтропии при переходе из АФМ в ФМ фазу B2-FeRh……. 27
1.3 α - и β - фазы олова…….……... 31
1.3.1 β → α переход…….. 31
1.3.2 Получение кристаллов серого олова (α-Sn)…….. 34
1.3.3 Фононные дисперсии α- и β- фаз олова…… 35
1.3.4 Теплоемкость серого олова (α-Sn)……. 36
1.3.5 Теплоемкость белого олова (β-Sn)……. 37
1.3.6 Энергия α → β перехода……. 39
Глава 2 Методы исследования 40
2.1 Теория функционала плотности……. 41
2.1.1 Функционал полной энергии Кона-Шама……. 41
2.1.2 Теоремы Хоэнберга-Кона……... 42
2.1.3 Самосогласованные уравнения Кона-Шама……. 42
2.2 Обменно-корелляционный функционал…… 44
2.2.1 Приближение локальной плотности (LDA)…….. 44
2.2.2 Приближение обобщённого градиента (GGA)……. 46
2.2.3 Строго ограниченный и соответствующим образом нормированный функционал (SCAN MGGA)…… 46
2.3 Теорема Блоха…….. 48
2.4 Базисный набор плоских волн. Энергия обрезания……. 48
2.5 Метод псевдопотенциала. Метод проекторно-присоединённых волн (PAW)…….. 49
2.6 Теорема Гелмана-Фейнмана……... 53
2.7 Методы структурной релаксации……... 54

2.8 Метод молекулярной динамики……. 56
2.9 Динамика решетки……... 58
2.9.1 Потенциальная энергия и межатомные силовые константы. Гармоническое приближение ……..…….. 58
2.9.2 Расчет термодинамических свойств. Квазигармоническое приближение ……. 60
2.9.3 Современные методы расчета динамики решетки в рамках теории функционала плотности……... 62
2.9.3.1 Метод малых смещений……. 63
2.9.3.2 Метод возмущенного функционала электронной плотности……. 64
2.9.3.3 Метод температурно-зависимого эффективного потенциала и учет ангармонизма……... 65
2.10 Уравнения состояния твёрдых тел …….. 67
Глава 3 Исследование системы Pd-H……... 69
3.1 Детали расчёта……. 69
3.2 Равновесные параметры решетки при наводораживании палладия…….. 71
3.3 Потенциалы взаимодействия водорода с подрешеткой палладия…….. 73
3.4 Ангармоническое поведение водорода в подрешетке палладия……. 78
3.5 Фононный спектр PdH……... 83
Глава 4 Исследование системы FeRh……... 85
4.1 Детали расчёта……. 85
4.2 Равновесные параметры решетки и локальные магнитные моменты атомов Fe и Rh 86
4.3 Динамика решетки АФМ и ФМ фаз FeRh……. 87
Глава 5 α- и β - фазы олова……... 92
5.1 Детали расчёта……. 92
5.2 Равновесные параметры основного состояния α и β-фаз олова..... 93
5.3 Потенциальный барьер на пути перехода между α - и β-фазами олова……. 97
5.4 Динамика решетки α- и β- фаз олова…… 98
5.5 Теплоемкость α- и β- фаз олова…….. 101
Выводы по поставленным задачам ……. 105
Список литературы…… 106

Введение

Актуальность работы. Сегодня *первопринципные* исследования (*ab initio*) фактически определяют одно из направлений современной теоретической физики твёрдого тела, поскольку являются достаточно точными методами описания электронного газа и ионного взаимодействия с учётом квантовых эффектов. Большинство твердых тел с кристаллической структурой достаточно хорошо описываются в гармоническом приближении, но существуют системы, в которых эффекты ангармонизма существенны и, следовательно, требуют должного учета данных эффектов при их теоретическом описании. Такие системы с наличием ангармонизма исследуются в данной работе, а именно: гидрид палладия с различной концентрацией водорода Pd_nH, магнитные фазы FeRh и α- и β - фазы олова. Все эти материалы давно известны, но до сих пор не было проведено детального анализа фазовых переходов и динамической стабильности этих материалов.

Исследования системы палладий-водород начались более столетия назад, и, хотя эта система принадлежит к числу наиболее подробно изученных металл-водородных систем, она продолжает привлекать внимание исследователей и сегодня. Система палладий-водород обладает многими необычными свойствами, включая сильную ангармоничность поведения водорода и возникновение сверхпроводимости. Палладий известен своей замечательной способностью вмещать в себя большой объем атомов водорода, что делает его эффективным и надежным хранилищем водорода и его изотопов. Сами гидриды металлов представляют большой интерес как материал и с научной и с прикладной точки зрения. Этот интерес обусловлен широким использованием этих соединений в различных областях современной техники и существенным влиянием водорода на свойства металлов и сплавов. Например, одним из возможных решений проблемы возобновляемых источников является водородная энергетика, то есть использование водорода в качестве компактного энергоносителя. Одним из путей увеличения эффективности водородных аккумуляторов является использование гидридов с большой водородной ёмкостью.

Также в работе исследуется технологически важный материал FeRh с кристаллической структурой типа CsCl, в котором наблюдается изоструктурный метамагнитный фазовый переход первого рода из антиферромагнитной (АФМ) фазы в ферромагнитную (ФМ) фазу при температуре порядка комнатной. Этот функциональный материал известен давно и обладает колоссальным магнитосопротивлением и сильной магнитострикцией. Эти свойства выделяют данный материал для ряда технологических применений, таких как тепловая магнитная запись информации и антиферромагнитная спинтроника. Кроме того, наблюдение большого

магнитокалорического эффекта, сопровождающегося выделением или поглощением тепла при постоянной температуре, является весьма многообещающим свойством, например, для магнитного охлаждения. До сих пор открыт вопрос о том, что является движущей силой данного фазового перехода. Задача последовательной теоретической оценки различных вкладов энтропий остается весьма актуальной.

Олово широко используемый материал в электротехнике, оно используется в припоях, в качестве отделки поверхности для печатных плат и в качестве покрытия для соединителей. Основные аллотропные формы олова: серое или α-олово (низкотемпературная фаза) и металлическое или белое β-олово (высокотемпературная фаза). Явление «оловянной чумы» («tin pest» или «tin disease») известное уже давно, происходит при переходе из β- фазы олова в α-фазу, вследствие чего образуется структурно слабый и легко крошащийся порошок, неприемлемый для электронных систем, которые должны быть надежными при низких температурах. Тем не менее, как оказалось, серое олово очень сложно получить из чистого образца металлической фазы в лабораторных условиях. Это довольно сложный процесс, совмещающий в себе особенные условия изготовления и хранения, а также очень длительное время фазового перехода. Поэтому исследование данного фазового перехода методами первопринципных расчетов составляет особый интерес. Несмотря на свою давнюю известность и историческую популярность, в научной литературе до сих пор отсутствуют полные данные о многих динамических и термодинамических параметрах чистого олова. Результаты данной работы частично закрывают пробелы в этих данных.

Цель работы: с помощью методов первопринципного моделирования исследовать колебания решетки кристаллических структур технологически важных материалов. На основе полученных результатов оценить стабильность структур и их термодинамические свойства. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать потенциалы взаимодействия атома водорода в подрешетке палладия при различных концентрациях водорода. Оценить величину ангармонизма колебаний решетки гидрида палладия.
2. Исследовать динамику решетки и динамическую стабильность магнитных фаз FeRh при различных температурах. Оценить вклад колебательной энтропии в метамагнитный переход в соединении FeRh.
3. Исследовать динамику решетки и динамическую стабильность α- и β- фаз олова. Рассчитать термодинамические свойства α- и β- фаз олова.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования данной работы является динамика решетки и стабильность кристаллических структур, демонстрирующих решеточный ангармонизм, а также термодинамические свойства, связанные с динамикой решетки.

Предметами исследования являются гидриды палладия с различной концентрацией водорода Pd_nH (n = 1, 4, 32), магнитные фазы интерметаллида FeRh, а также α- и β- фазы чистого олова.

Разработанность темы. Данные о форме потенциала колебания атома водорода в подрешетке палладия были получены в экспериментальных работах по неупругому нейтронному рассеянию на образце околостехиометрического PdH [1, 2]. Эти результаты согласуется с предсказаниями теоретической работы [3], где форма колебательного потенциала в центре зоны Бриллюэна (ЗБ), для гидридов состава PdH и Pd_4H была рассчитана "из первых принципов". Факт зависимости частоты колебания водорода в палладии от концентрации водорода подтверждается экспериментальными данными [4] и теоретическими расчетами [3].

Фононные спектры серого и белого олова были получены в экспериментальных работах по неупругому нейтронному рассеянию при температурах 90 К для α-фазы [5] и 110 К для β-фазы олова [6]. Экспериментальные и теоретические данные по термодинамическим свойствам фаз скудны.

Оценка колебательного вклада в изменение полной энтропии в FeRh при метамагнитном фазовом переходе проводилась в работе [7]. Было обнаружено, что это значение намного меньше, чем полное изменение энтропии. В экспериментальной работе [8] вклад решетки в полное изменение энтропии во время перехода был получен из низкотемпературных измерений удельной теплоемкости, и он оказался сильно отрицательным $\Delta S_{latt} = -33 \pm 9$ (Дж/кг/К), из чего следует, что изменение энтропии решетки должно препятствовать фазовому переходу.

Методы исследования. В данной работе все расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием пакета программ VASP (Vienna ab initio simulation package). Для описания электрон-ионного взаимодействия был использован метод псевдопотенциала PAW (*projector-augmented wave*) [9]. Расчет динамики решетки в гармоническом приближении при нулевой температуре осуществлялся методом малых смещений, реализованного в коде Phonopy. Пакет программ QuantumESPRESSO (QE) был использован для расчета гармоничного фононного спектра PdH при T=0 K в рамках возмущенного функционала электронной плотности (DFPT). Квазигармоническое приближение было использовано для расчета некоторых термодинамических свойств, связанных с динамикой решетки. При расчете фононных спектров при конечных температурах и с учетом нулевых колебаний использовался метод температурно-зависимого эффективного потенциала (TDEP).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Обнаружен сильный ангармонизм и анизотропия колебаний водорода в гидриде палладия, а также сильная зависимость частот колебаний водородной подрешетки от концентрации водорода. Показано, что изменение потенциалов колебания атомов водорода в подрешетке палладия не может быть объяснено только увеличением параметра решетки.

2. Динамическая нестабильность кубической B2 АФМ фазы FeRh исчезает при конечных температурах. Динамика решетки магнитных фаз сильно зависит от температуры и вклад ангармонизма в фазах различен. Вклад колебательных степеней свободы в полное изменение энтропии при метамагнитном переходе является доминирующим.

3. Показано, что низкая скорость фазового α↔β превращения объясняется очень большим энергетическим барьером между двумя фазами. Динамика решетки α- фазы хорошо описывается в гармоническом приближении, в то же время использование гармонического приближения в β- фазе приводит к появлению мнимых частот на фононом спектре при T=0K, т.е. динамической нестабильности структуры. Показано, что учет нулевых колебаний в эффективном потенциале стабилизирует колебательный спектр бета олова на T=0K.

Научная новизна. Получена зависимость колебательных потенциалов гидридов палладия от концентрации водорода. Показано наличие сильного ангармонизма и анизотропии колебаний водорода. Получена зависимость частоты колебания оптической ветви в центре ЗБ.

Получена зависимость динамики решетки магнитных фаз FeRh от температуры. Показано, что динамическая неустойчивость кубической B2 АФМ фазы FeRh исчезает при температуре ниже фазового перехода. Показано, что основной вклад в полное изменение энтропии при метамагнитном переходе в FeRh вносят колебательные степени свободы.

Для α- и β- фаз олова были получены полные термодинамические данные в широком интервале температур, в частности получены новые данные по теплоемкости серого и белого олова. Смоделирован фазовый α↔β переход, вдоль которого посчитан энергетический барьер. Показано, что нулевые колебания стабилизируют β- фазу олова.

Научная и практическая значимость. Для исследуемых технологически важных материалов получены новые данные, объясняющие их свойства. Результаты, полученные в диссертационной работе, вносят вклад в фундаментальное понимание свойств систем с сильным эффектом решеточного ангармонизма.

Степень достоверности. Результаты первопринципных расчетов, выполненных в рамках теории функционала электронной плотности (ТФП), подробным образом сравнивались с результатами экспериментальных работ и теоретических работ других авторов.

Все расчеты проводились с использованием современных методов и программных пакетов, которые весьма успешно и широко применяются в области первопринципных исследований и являются общепризнанными.

Личный вклад. Автором были реализованы первопринципные вычисления свойств основного состояния, динамики решетки и термодинамических свойств исследуемых материалов.

Вклад соавторов. Работы по теме диссертации опубликованы в соавторстве с к.ф.-м.н. Беловым М.П., профессором, д.ф.-м.н. И.А. Абрикосовым и профессором Векиловым Ю.Х. Белов М.П. частично проводил расчеты динамики решетки, касающиеся высоких температур. Экспериментальные исследования α- и β- фаз олова проводились группой исследователей под руководством к.т.н. Хван А.В.

Публикации. Результаты, вошедшие в диссертационную работу, представлены в двух печатных изданиях [10, 11], рекомендованных ВАК (см. список литературы).

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях:

1. Сыздыкова А.Б., Белов М.П. Взаимодействие решетки палладия с атомами водорода // Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014, Москва, Россия, 2014.
2. Syzdykova A.B., Belov M.P., Ponomareva A.V., Smirnova E.A., Abrikosov I.A. Lattice dynamic of antiferro- and ferro-magnetic phases of FeRh // Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, Russia, 2017.
3. Syzdykova A.B., Belov M.P., Ponomareva A.V., Smirnova E.A., Abrikosov I.A. Dynamic stability of cubic antiferromagnetic phase of FeRh // 3rd International Conference-School “Electronic Structure Theory for Accelerated Materials Design: New Tool for Materials Science”, Moscow, Russia, 2017.
4. Сыздыкова А.Б., Белов М.П., Абрикосов И.А. Термодинамические свойства серого и белого олова // XV Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15), Москва, Россия, 2018.
5. Khvan A.V., Dinsdale A.T., Babkina T., Uspenskaya I.A., Druzhinina A.I., Belov M.P., Syzdykova A., Abrikosov I.A. Experimental and theoretical investigation and critical assessment of thermodynamic data for pure tin and indium from 0K // Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry (CALPHAD XLVIII), Singapore, 2019.
6. Syzdykova A.B., Belov M.P., Abrikosov I.A. Equilibrium and thermodynamic properties of the gray and white tin // European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2019), Sweden, Stockholm, 2019.
7. Syzdykova A.B., Belov M.P., Abrikosov I.A. Equilibrium and thermodynamic properties of tin // Data and Computation for Materials Science and Innovation (DACOMSIN 2019). Moscow, Russia, 2019.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, основного материала, изложенного в пяти главах, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 122 страницах, содержит 49 рисунка и 6 таблиц. Список используемой литературы включает 242 наименования.

Глава1

Литературный обзор исследуемых систем с сильным ангармонизмом

1.1 Система Pd−H

Исследования системы палладий–водород начались более столетия назад и, хотя эта система принадлежит к числу наиболее подробно изученных металл-водородных систем, она продолжает привлекать внимание исследователей и сегодня [12, 13]. Интерес к этой системе, как было уже сказано во введении, определялся высокой растворимостью и подвижностью водорода в ГЦК-решетке палладия, в которой водород занимает позиции в октопорах. Затем было обнаружено, что система Pd−H становится сверхпроводящей при концентрации водорода выше x ~ 0.84 [14], при этом сам по себе чистый палладий свойством сверхпроводимости не обладает. Температура сверхпроводящего перехода околостехиометрического PdH составляет T_C = 8−9 K, если заменить водород на более тяжелый дейтерий, то температура увеличивается до T_C = 10−11 K [15, 16], то есть наблюдается нехарактерный для обычных сверхпроводящих материалов обратный изотопический эффект, который может быть объяснен сильным ангармонизмом колебаний атомов водорода в палладии.

Наиболее прямым экспериментальным методом получения информации о форме потенциала колебания атомов водорода является метод неупругого рассеяния нейтронов (НРН). Данные о потенциале колебания водорода имеют фундаментальное значение для исследования сверхпроводимости [17], а также диффузии водорода в гидридах [18]. Так, в работах по некогерентному неупругому рассеянию нейтронов на образце околостехиометрического PdH [1,2] наблюдалась сильная анизотропия высокоэнергетической части спектра. Эти результаты, которые будут описаны поподробнее, согласуется с предсказаниями теоретических работ [3,19], где форма потенциала, соответствующая колебаниям атомов водорода в центре зоны Бриллюэна (ЗБ), в гидридах состава PdH и Pd_4H была рассчитана напрямую “из первых принципов”.

1.1.1 Колебательные состояния атома водорода в подрешетке палладия

Теоретическое исследование колебательных состояний водорода в PdH_x представлено в статье [3]. Колебательные потенциалы изотопов водорода в структурах PdH и Pd_4H были определены из первопринципных расчетов полной энергии, с использованием приближения

локальной плотности (LDA) для учета обмена и корреляции в электронном газе. Структуры PdH и $PdH_{0,25}$ были выбраны для представления двух сосуществующих фаз в реальном образце PdH_x (где x – концентрация водорода): в β - фазе водород и палладий представляют структуру NaCl, а в α–фазе водород распределен по решетке палладия. Для PdH использовалась ГЦК решетка с одним атомом водорода и одним атомом палладия. Приводится расчетный равновесный параметр решетки с атомом H в центре октопоры a_0 = 4,07 Å, который близок к экспериментальному a_{expt} = 4,09 Å для β–PdH_1 [20]. Структура $PdH_{0.25}$ была промоделирована элементарной ячейкой Pd_4H, где четыре атома палладия формируют ГЦК решетку и один атом водорода внедрен в нее. Для этой структуры также приводятся равновесные параметры решетки: расчетный a_0 = 3,94 Å и экспериментальный a_{expt} = 3,95 Å [20].

Для получения колебательных состояний водорода в обеих структурах атом H смещался вдоль нескольких направлений в области стабильной октопоры, и метастабильной области тетрапоры (рисунок 1.1). Зависимость энергии от смещения водорода показана на рисунке 1.2.

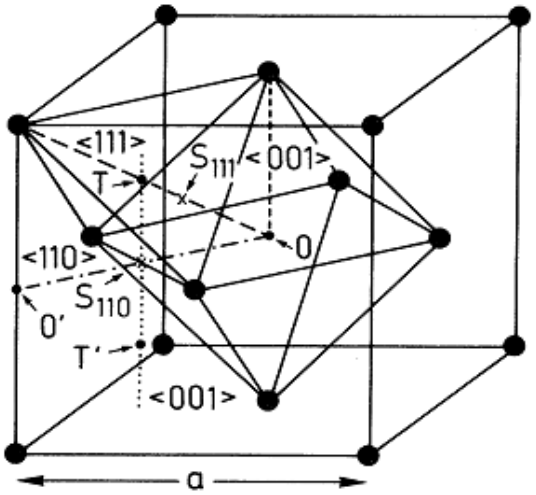


Рисунок 1.1 – Междоузлие ГЦК решетки палладия. O, O’ – области центров октопор; T, T’– области центров тетрапор; S_{110} – середина ребра октопоры; S_{111} – середина плоскости, разделяющей область октопоры от тетрапоры; <*hkl*> – направления ГЦК решетки.

Полученные данные для потенциалов в области октопоры и тетрапоры аппроксимировались аналитической функцией $V(x, y, z)$:

$$V(x,y,z) = c_2(x^2 + y^2 + z^2) + c_3xyz + c_4(x^4 + y^4 + z^4) + c_{22}(x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2),$$

где $c_3 = 0$ для октопоры.

Для определения коэффициентов было использовано от 7 до 9 расчетных точек (рис.1.2).

Рассчитанный потенциал использовался для определения соответствующих энергий возбуждения оптических колебаний атома водорода в Г-точке как в гармоническом приближении, так и в рамках теории возмущений, где ангармонизм потенциала учитывался поправками до второго порядка, а также при помощи численного решения уравнения Шредингера с этим потенциалом, где ангармонизм был учтен полностью. Оказалось, что энергии колебаний атома H в области октопоры с релаксированными по объему структурами PdH и Pd_4H, не согласуются с экспериментальными данными по неупругому нейтронному рассеянию (таблица 1.1).

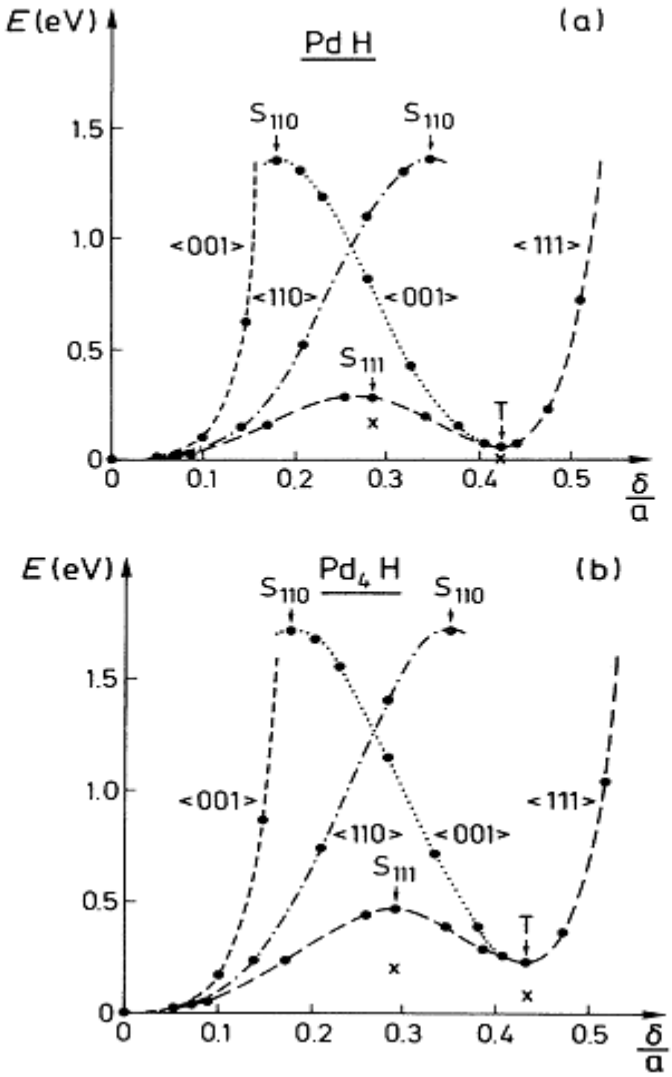


Рисунок 1.2 – Зависимость энергии от смещения атома водорода в: (a) PdH a = 4,07 Å, (b) Pd_4H a = 3,94 Å. O – минимум октопоры; T – минимум тетрапоры; S_{110} – середина ребра октопоры; S_{111} – середина плоскости, разделяющей область октопоры от тетрапоры; точки –данные первопринципных расчетов; × – данные, включающие релаксацию решетки. Смещение дано в единицах параметра решетки.

Энергии, рассчитанные в гармоническом приближении (таблица 1.1-a) слишком занижены. Беря в расчет ангармоничность, теория возмущений (таблица 1.1-b) дает слишком завышенные энергии. Результаты работы свидетельствуют о том, что причина таких расхождений кроется в сильной анизотропии и в ангармонизме адиабатического потенциала PdH, поэтому гармоническое приближение и теория возмущений не могут быть применены для адекватного описания этой системы. В противоположность этим результатам, энергии колебания, рассчитанные с использованием численного решения уравнения Шредингера, лучше согласуются с доступными экспериментальными данными по неупругому рассеянию нейтронов (НРН).

Таблица 1.1 – Экспериментальные и расчетные энергии возбуждения изотопа водорода в области октопоры. (a) гармоническое приближение, (b) теория возмущения и (c) численное решение в уравнения Шредингера. Экспериментальные данные по неупругому нейтронному рассеянию взяты из [6] (α- и β- фазы представляют образцы $PdH_{0,14}$ и $PdH_{0,63}$ соответственно).

E (мэВ)	PdH		Pd_4H
Расчет	(a)	34	53
	(b)	126	113
	(c)	62	83
Эксперимент	α	60	60
	β	69,0 ± 0,5	69,0 ± 0,5

Отметим, что такая трудность в описании динамики решетки свойственна не всем гидридам. Так, например, в работе [21] было показано, что термодинамические свойства гидридов NiH и CoH могут быть успешно рассчитаны в квазигармоническом приближении с использованием гармонических фононных спектров и плотностей фононных состояний, что лишний раз указывает на необычность свойств системы Pd−H.

Еще одна интересная особенность, которую стоит отметить, это зависимость частоты колебания водорода в подрешетке палладия от концентрации водорода. Этот факт нашел как экспериментальное [4], так и теоретическое подтверждение [3]. Обычно, это объясняется только расширением решетки Pd с увеличением концентрации водорода и, как следствие, ослаблением связи Pd−H, однако экспериментальные или теоретические работы, подтверждающие это предположение, отсутствуют.

1.1.2 Экспериментальные исследования энергии колебания водорода

В эксперименте по неупругому рассеянию нейтронов (НРН) [22], были получены спектры гидрида палладия $PdH_{0,99}$. Образец или пластина толщиной 0,3 мм синтезировался под высоким водородным давлением. Позиция первого пика обобщенной колебательной плотности состояния (generalized vibrational density of states, GVDS) для $PdH_{0,99}$ при температурах 15 и 200 К равна 56 мэВ, что соответствует 450,9 $см^{-1}$ (рисунок 1.3).

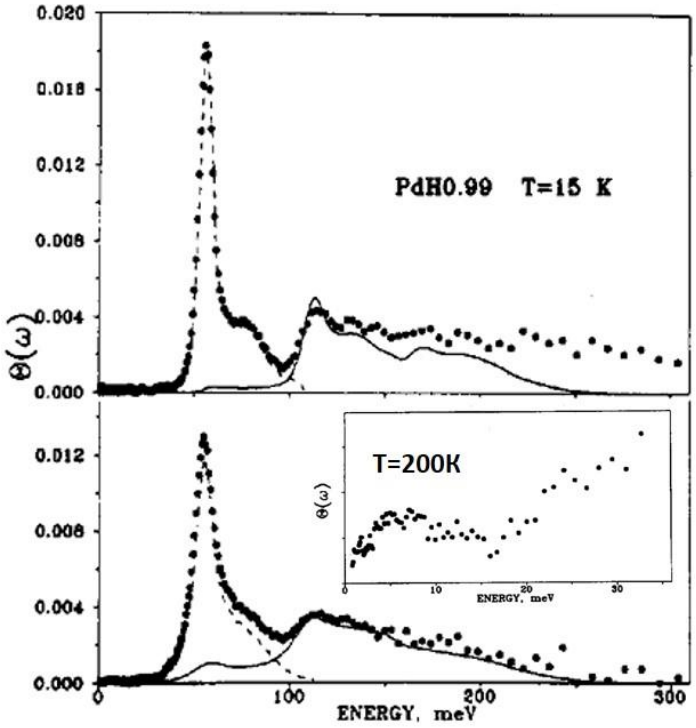


Рисунок 1.3 – Позиции главных оптических пиков для структуры $PdH_{0,99}$. Точки – экспериментальные колебательные плотности состояния; пунктирные линии – однофононный вклад, сплошные линии – многофононный вклад нейтронного рассеяния в спектр гидрида палладия.

Результаты [22] показывают, что решеточный спектр палладия становится мягче после насыщения водородом. Более того, в случае $PdH_{0,99}$, обращается внимание на присутствие недебаевской плотности состояний при малых энергиях в области от 2-9 мэВ (вставка на рисунке 1.3).

Положение и интенсивность пиков в высоко энергетических частях спектров хорошо описываются вкладом многофононного рассеяния нейтронов в гармоническом приближении (сплошные линии – рисунок 1.3). Авторы работы приходят к выводу о том, что гармоническое

приближение оказывается достаточно хорошим, следовательно, может рассматриваться как простой и полезный способ для анализа спектров НРН для различных гидридов.

Фононные плотности состояний систем металл-водород Pd–H были изучены при помощи рамановского рассеяния при температуре равной 50 K в работе [23]. Образцы из поликристаллической пластины палладия чистотой 99,9%, были отожжены при вакууме 10^{-6} торр и температуре 1000°C, затем их электрополировали и заполнили водородом под высоким давлением до концентрации $PdH_{0,79}$. При температуре 51 K пику оптической моды соответствует частота 472 $см^{-1}$ или 58,5 мэВ, а в плече наблюдается 630 $см^{-1}$ или 78,2 мэВ (рисунок 1.4). Эти значения энергий спектра согласуется с экспериментами по неупругому нейтронному рассеянию, в котором пики расположены при энергиях 56-58 мэВ [24-27]. Спектр при температуре 16 K имеет идентичный пик при 472 $см^{-1}$, но появляется некая структура при 610 $см^{-1}$, которая до этого не была видна.

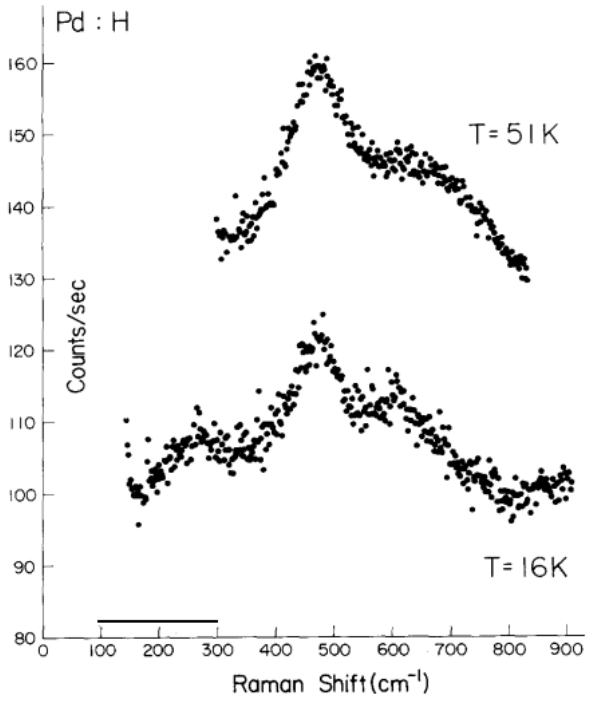


Рисунок 1.4 – Температурная зависимость спектра $PdH_{0,79}$.

Динамика стехиометрического гидрида палладия $PdH_{0,99}$ (с параметром решетки 4,095 Å при 100 K) была исследована методом НРН при высоком разрешении [1], эксперимент проводился при температуре 25 K для двух одинаковых образцов гидрида палладия. Чтобы изучить возможность анизотропии колебаний водорода, измерения на пластинах PdH были осуществлены для двух различных ориентаций образца, где углы между входящим направлением пучка нейтронов и перпендикулярном направлении поверхности образца были равны 0 ° и 45 °, соответственно. На рисунке 1.5 показаны динамические структурные факторы

S (Q, ω) для образца PdH, как для порошка, так и для пластин с двумя различными ориентациями.

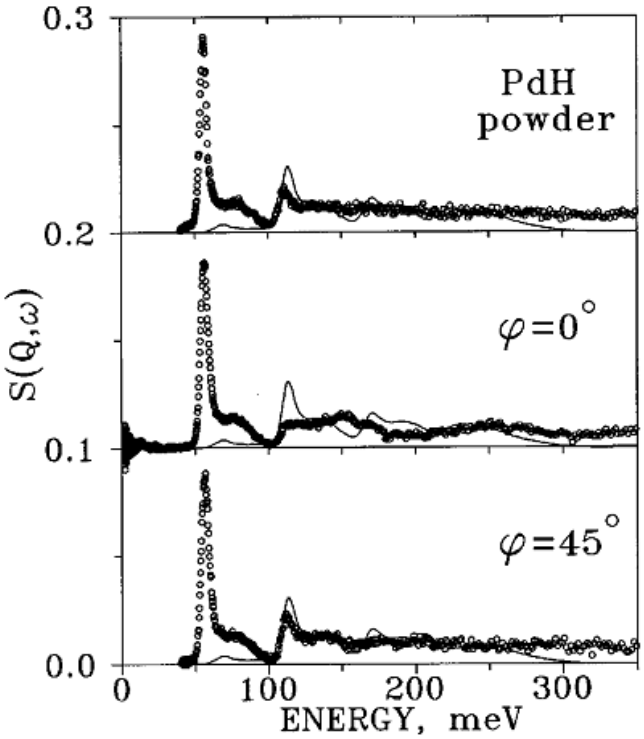


Рисунок 1.5 – Динамический структурный фактор S (Q, ω) для образцов PdH, измеренный для разных ориентаций, при 25 K. Точки – экспериментальные данные; линии – рассчитанные многофононные вклады. Верхняя часть для порошкового образца, средняя и нижняя части для тонких пластин PdH с ориентациями φ = 0 и 45 градусов.

На рисунке 1.6 представлены расчетные данные положения основного оптического пика для порошкообразного PdH, который смещен в сторону более низких энергий. Наблюдается хорошее согласие между рассчитанной и измеренной шириной основного оптического пика, а также отношениями интенсивности основного оптического пика (поперечные моды) к высокоэнергетическому плечу (продольные моды). Наблюдаемая энергия пика составляет 55,8 мэВ, также наблюдается сильная анизотропия спектра в области высоких энергий. Это та энергия, которую можно оценить путем экстраполяции положений пиков, измеренных при более низких концентрациях. Сплошная кривая (рисунок 1.6) это расчет распределения частот, полученных из аппроксимации функций силовых констант по модели Борна – фон Кармана для $PdD_{0.63}$ [28].

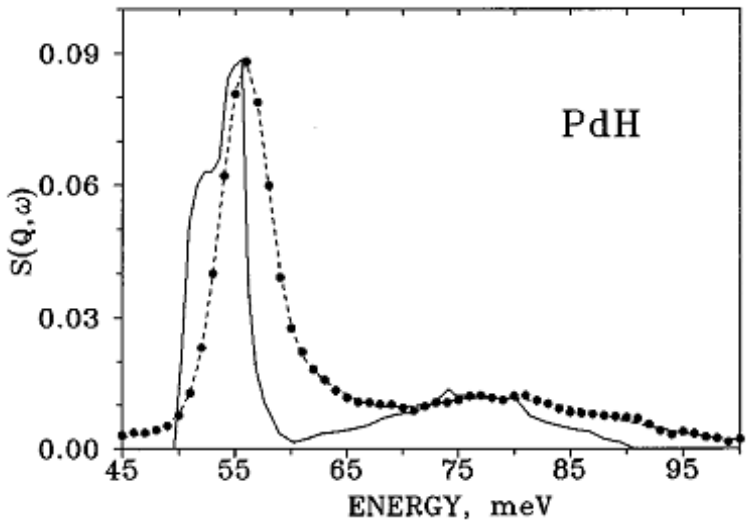


Рисунок 1.6 – Динамический структурный фактор S (Q, ω) для порошкообразного PdH после многофононной поправки (точки) и рассчитанное распределение частоты для $PdH_{0.63}$ (сплошная кривая). Пунктиром показана аппроксимация экспериментальных данных.

Эксперимент по изучению колебательных мод водорода в β-фазе гидрида палладия с концентрацией водорода равной 0,68 методом НРН приводится в [24]. Эксперимент проводился при разных температурах, при 295 K пику соответствует энергия 56±2 мэВ, при 80 K и 30 K энергия пика 57±2 мэВ.

Еще один эксперимент по НРН был проведен в работе [29]. На рисунке 1.7 показаны НРН спектры в диапазоне оптического колебания водорода для поликристаллических гидридов VI-VIII групп переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Rh and Pd) с максимальной концентрацией водорода. Энергия главного оптического пика H, полученная из спектра, показывает сильное монотонное возрастание как функцию от расстояния между ближайшими атомами водорода и металла, и соответствует 55,3 мэВ, на второй пик приходится энергия 111 мэВ.

Первому пику обычно приписывают поперечные оптические моды, а возникающие вторые пики (плечи) предположительно относят к продольным оптическим модам, которые демонстрируют значительную дисперсию из-за отталкивающего взаимодействия H – H на больших расстояниях [26, 28].

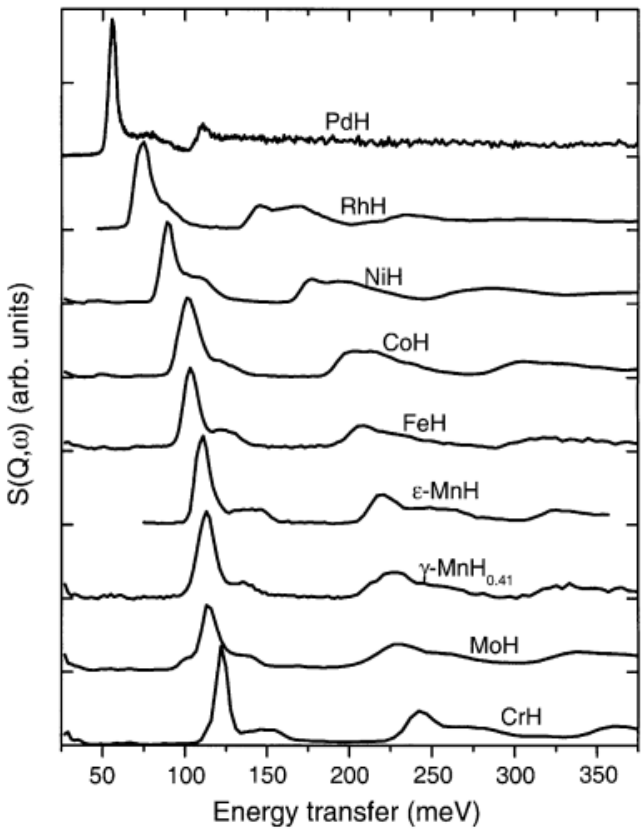


Рисунок 1.7 – Динамический структурный фактор как функция потери энергии неупруго-рассеянных нейтронов для моногидридов 3d-металлов.

Расчет электронной структуры системы Pd–H, в работе [30] проводился методом полного потенциала (full-potential linearized-augmented-plane-wave, LAPW) [31-35] с учетом приближения локальной плотности для обмена и корреляции, а также с учетом статичности решетки и смещением водорода в направлениях [100], [110], [111]. Частота оптической моды PdH с равновесным параметром решетки a = 4,09 Å, при аппроксимации потенциала многочленом четвертого порядка равна 51,14 мэВ, а при аппроксимации шестого порядка 51,82мэВ; при параметре a = 4,048 Å, аппроксимация четвертого порядка дает энергию в 58,46мэВ, шестого порядка 58,61 мэВ. Несколько экспериментальных работ дают значения частоты оптической моды около 56,0 мэВ при параметре решетки a = 4,048 Å [4, 26, 28, 36].

В работе [4] были проведены эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов над образцами гидрида палладия в α–фазе с концентрациями водорода x_1 = H/Pd = 0,002 (рисунок 1.8-a), x_2 = H/Pd = 0,005 (рисунок 1.8-b), x_3= H/Pd = 0,014 (рисунок 1.8-c). Эксперимент проведен при температуре в 295 K, образцами служили тонкие пластины палладия, с внедренным водородом. Пик, возникающий при переходах из основного состояния в первое возбужденное состояние, приходится на 69±0,5 мэВ и не меняется с увеличением концентрации водорода от 0,002 до 0,014.

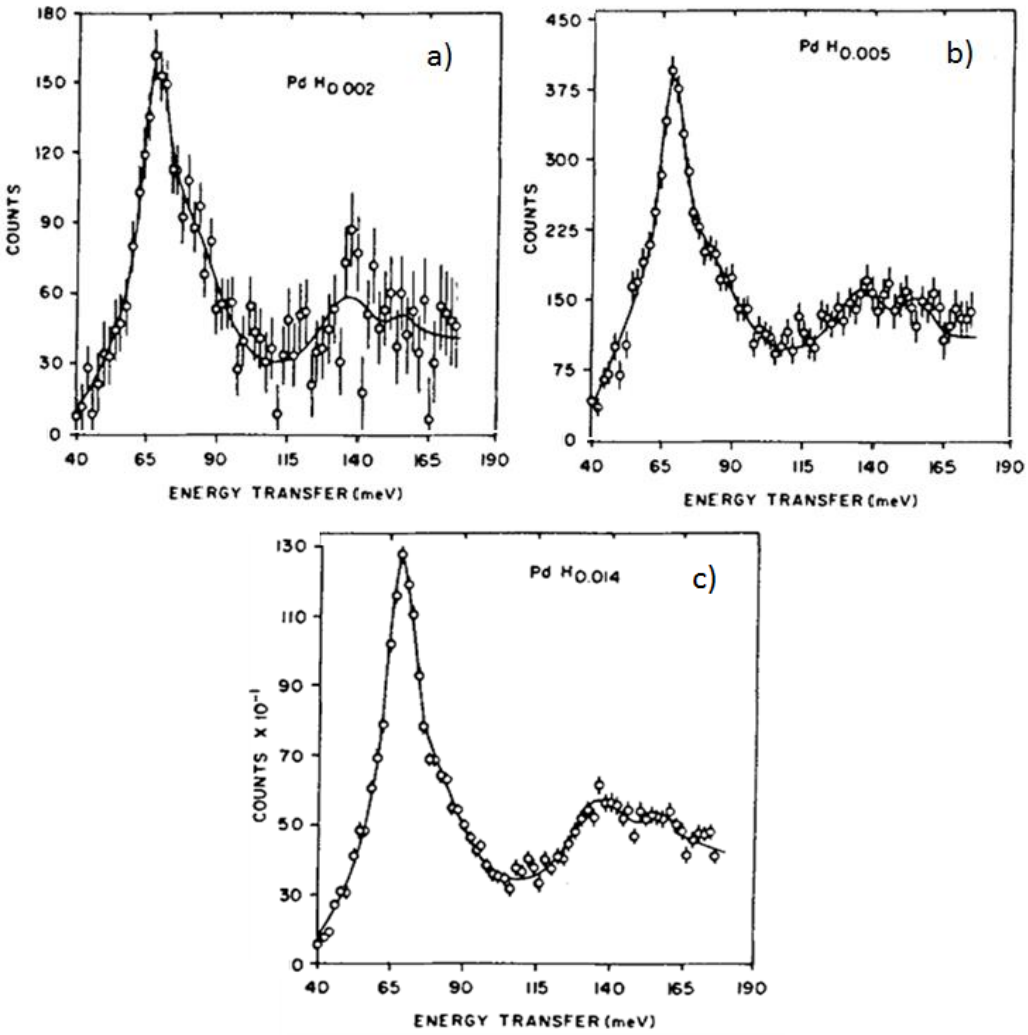


Рисунок 1.8 – Измеренный спектр для α – PdH_x

Экспериментальный спектр энергий [37] для трех высокосимметричных направлений [100], [110], [111] представлен на рисунке 1.9. В эксперименте использовался цилиндрический кристалл Pd (3 мм диаметр×10 мм длины) чистотой 99,9 процентов с осями, ориентированными по направлениям [100] и [110]. Затем кристалл заполнили водородом при температуре выше критической T=350ºC, при медленном пошаговом увеличении давления до 107 Па. Конечная концентрация водорода $PdH_{0,85}$. Экспериментально полученному пику соответствует энергия в 57 мэВ, расчетам соответствует пик с энергией в 62 мэВ.

Значения, энергии основного состояния системы Pd–H с различной концентрацией водорода, полученных экспериментально в таблице 1.2.

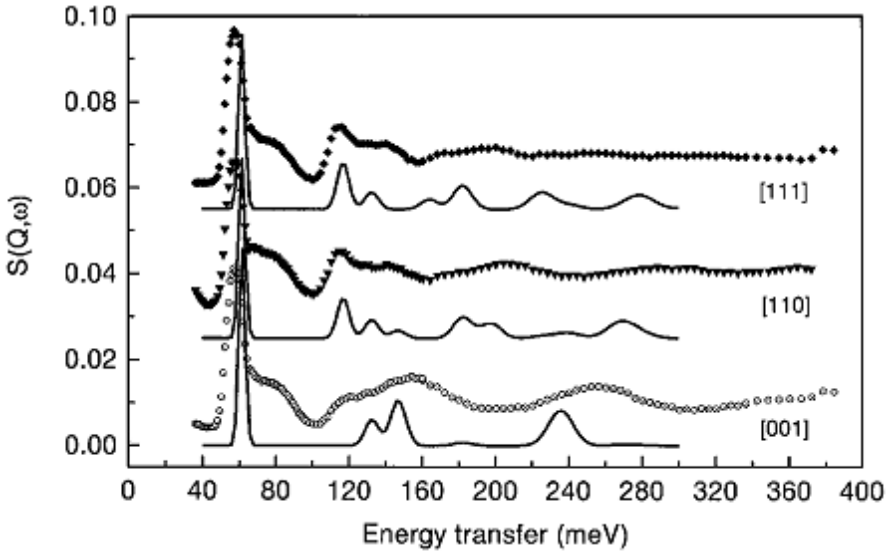


Рисунок 1.9 – Экспериментальные и теоретические зависимости структурного фактора для $PdH_{0,85}$ от энергии переноса. Точки – экспериментальные данные; линии – теоретические вычисления.

Таблица 1.2 – Теоретические и экспериментальные частоты колебания водорода в гидриде палладия с различной концентрацией водорода *x*.

PdH_x	**E, мэВ**	
	Теория	**Эксперимент**
1	34 [3], 58.46 [26, 28], 51.8 [30], 58.61 [4, 36]	55.3 [29]
0.99	–	55,8 [1], 56 [22]
0.85	62 [37]	57 [37]
0.79	–	58,5 [23]
0.68	–	56±2 [24]
0.63	–	60 [4]
0.25	53 [3]	–
0.002, 0.005, 0.014	–	69±0,05 [4]

1.1.3 Теоретические исследования фононного спектра PdH

В [13] методами первопринципных расчетов были получены гармонический и ангармонический спектры для структуры PdH, для равновесного объема при температуре 0 К, которые представлены на рисунке 1.10. Расчет с учетом ангармонизма проводился с помощью метода стохастического самосогласованного гармонического приближения (SCHA) [12, 13]. В центре зоны Брюллиэна, в Г-точке, оптические моды PdH в ангармоническом приближении вырождаются при частоте равной 488 $см^{-1}$, что соответствует 60,59 мэВ.

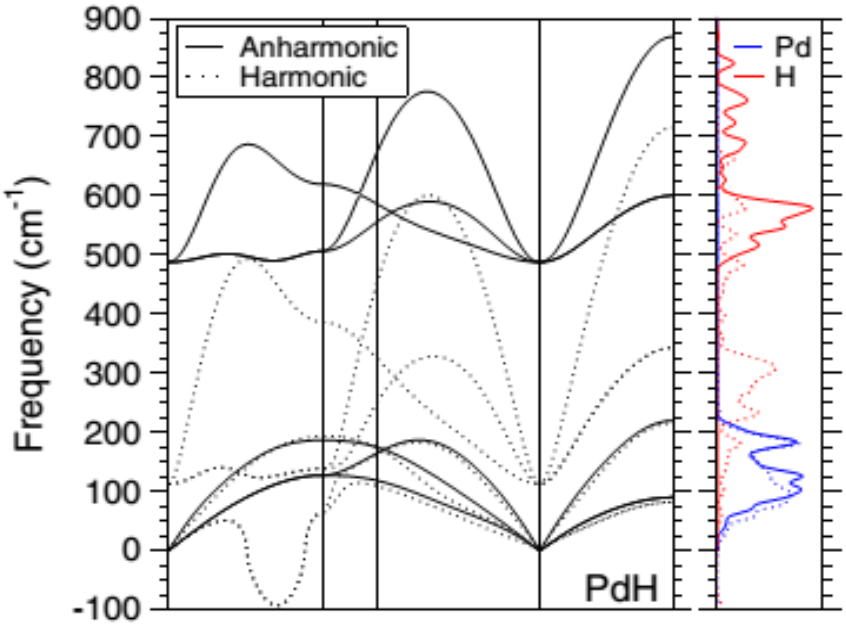


Рисунок 1.10 – Гармонический и ангармонический фононные спектры, рассчитанные для PdH при равновесных объемах и T=0K (из работы [13]).

Тем же модам в гармоническом приближении соответствует частота равная 109 $см^{-1}$ или 13,53 мэВ. Полученные частоты в ангармоническом приближении хорошо согласуются с результатами по НРН и Рамановским экспериментом в работах [1, 22, 23. 24], где частоты варьируются в диапазоне 450–472 $см^{-1}$ при разных температурах и концентрации водорода.

1.2 Система FeRh

Соединение FeRh представляет собой функциональный материал, который был открыт более семи десятилетий назад [38-41] и обладает такими свойствами как колоссальное магнитосопротивление [42] и сильная магнитострикция [43], что делает это соединение интересным для ряда технологических применений, таких как тепловая магнитная запись информации (heat-assisted magnetic recording, HAMR) [44-46] и антиферромагнитная спинтроника [47-49]. Кроме того, наличие магнитокалорического эффекта [50], сопровождающегося выделением или поглощением тепла при постоянной температуре, является весьма многообещающим, например, для магнитного охлаждения [51, 52].

Предполагается, что магнитная запись информации (HAMR) станет технологией будущего в области магнитной записи. Этот метод представляет собой гибридную технологию записи информации, которая комбинируют как магнитное чтение, так и магнитооптическую запись. Принцип работы устройств, на основе этой технологии, состоит в локальном нагревании лазером и перемагничивании в процессе записи поверхности пластины жесткого диска. Нагрев поверхности снижает коэрцитивность материала поверхности или, другими словами, уменьшает значение напряжённости магнитного поля, что позволяет значительно уменьшить размеры магнитной области, хранящей один бит информации, и увеличить плотность ее записи [44]. Нагрев области записи происходит с помощью лазеров, которые фокусируются датчиками ближнего поля (near-field transducers -NFC). Эти датчики используют высокоанизотропные носители записи информации, такие как соединение FePt, обладающее переходом второго порядка [53, 54], но из-за высокой температуры Кюри у данного соединения, в датчиках появляется ряд проблем, связанных с ошибочной записью информации из-за сильно возбужденных состояний, с низкой намагниченностью насыщения, а также ограниченным временем жизни. Поэтому автором Тиеле и его коллегами [45] было предложено заменить переход второго рода в FePt переходом первого в FeRh. Преимущество заключается в том, что фазовый переход первого рода можно адаптировать к температуре значительно ниже температуры Кюри в FePt, что снимает проблему долговечности датчиков, кроме того, из-за достаточно высокого магнитного момента у FeRh преодолевается проблема термически записанных ошибок [55].

1.2.1 Метамагнитный переход в FeRh

Интерметаллическое соединение FeRh это материал, обладающий изоструктурным метамагнитным фазовым переходом первого рода. При температуре выше комнатной, около 350 K структура переходит из антиферромагнитной (АФМ) фазы в ферромагнитную (ФМ) фазу [39, 56-59]. Экспериментально установлено, что соединение FeRh имеет кубическую структуру типа CsCl (B2) [57, 60-62] (рисунок 1.11). Низкотемпературное состояние АФМ фазы имеет магнитную структуру II типа [58, 63], это означает что антиферромагнитная связь образуется между атомами железа в плоскости [111] (рисунок 1.11 -a). Это состояние с АФМ конфигурацией характеризуется магнитными моментами около 3 $\mu_Б$ на узлах атомов железа (Fe) и незначительными либо нулевыми моментами на узлах атома родия (Rh). Состояние ФМ фазы (рисунок 1.11 - b) показывает несколько большие магнитные моменты – около 3,3 $\mu_Б$ на узлах атомов Fe, а атом Rh приобретает магнитный момент около 1$\mu_Б$ [41]. Фазовый переход сопровождается увеличением объема примерно на 1% и большим падением удельного сопротивления [57].

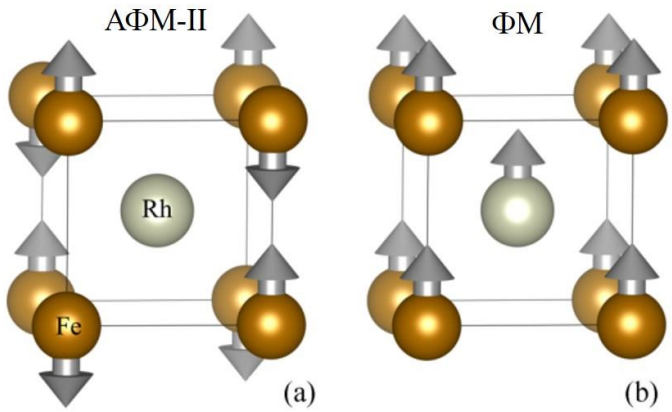


Рисунок 1.11 – Магнитные фазы B2-FeRh: (a) антиферромагнитная (АФМ-II) и (b) ферромагнитная (ФМ).

1.2.2 Динамика решетки B2-FeRh

Динамика решетки АФМ и ФМ фаз кубического B2-FeRh при нулевой температуре была исследована в недавних теоретических работах авторов Уоллока (Wolloch M.) [64], Эшауэра (Aschauer U.) [65] и Кима (Kim J.) [66], в рамках теории функционала плотности (ТФП).

На рисунке 1.13 представлены фононные спектры АФМ и ФМ фаз [64], полученные в рамках теории функционала плотности и гармонического приближения. Эти спектры

построены в соответствии с полным путем обхода по высокосимметричным направлениям зоны Бриллюэна для ГЦК решетки (рисунок 1.12). В данной работе электрон-ионное взаимодействие было учтено посредством псевдопотенциала PAW [9, 67], а для учета обмена и корреляции в электронном газе использовалось приближение обобщенного градиента электронной плотности (GGA) в параметризации PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [68].

Теоретические расчеты [64] предсказали нестабильность кубической АФМ фазы из-за наличия мнимых фононных частот на границе зоны Бриллюэна (ЗБ). В то время как фононная дисперсия ФМ фазы стабильна во всей ЗБ. Область вокруг точки X в структуре фононного спектра АФМ фазы показывает мнимые частоты (изображенные как отрицательные), причем для всех размеров суперячеек (рисунок 1.13 – красные, светло-серые и темно-серые кривые). Это указывает на динамическую нестабильность системы и предполагает, что при смещении ионов в соответствии с волновым вектором в точке X, в системе не возникает возвращающей силы, которая приводит систему в положение равновесия, также смещение ведет к снижению полной энергии. Волновой вектор в точке X, который направлен вдоль направления одной из кубических осей, описывает дважды вырожденный поперечный оптический фонон с периодичностью 2a (АФМ-фазы) [64].

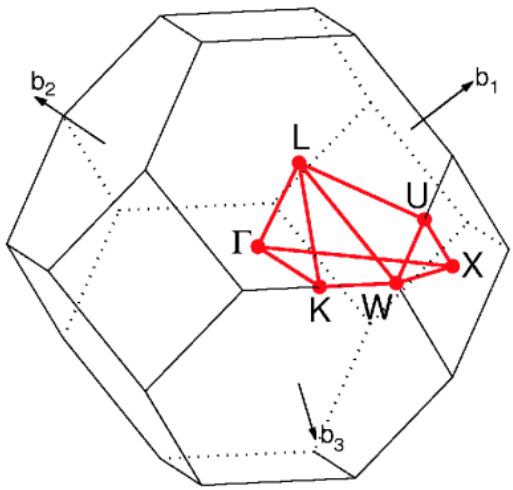


Рисунок 1.12 – Зона Бриллюэна для ГЦК решетки. Полный путь обхода по высокосимметричным точкам края зоны Бриллюэна: Γ-X-W-K-Γ-LU-W-L-K | U-X. [69].

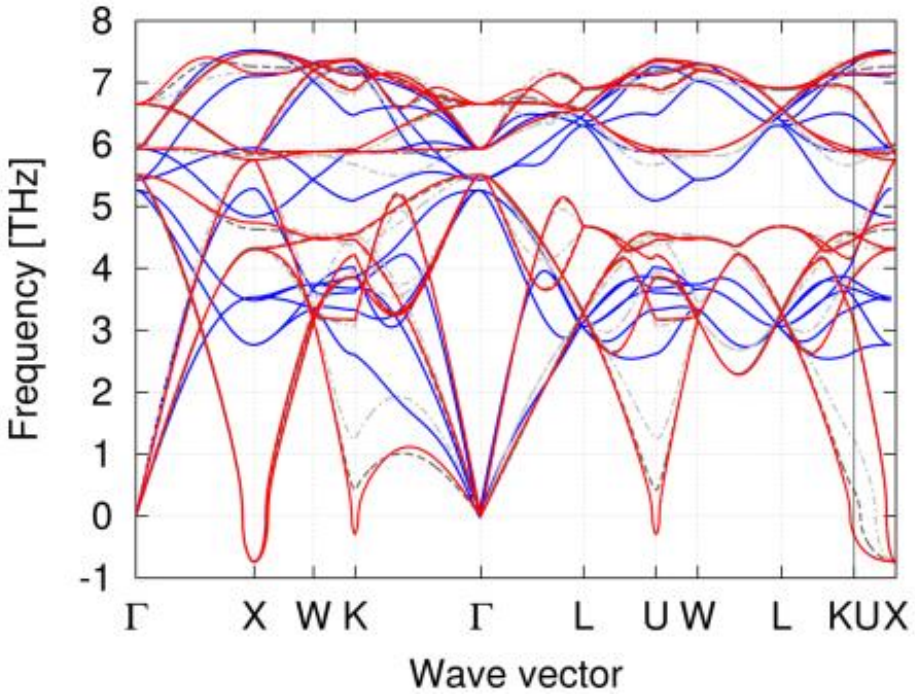


Рисунок 1.13 – Фононные спектры для АФМ (сплошные красные кривые) и ФМ фаз (сплошные синие кривые) B2-FeRh, суперячейки размером 4 × 4 × 4 [64]. Светло-серые пунктирные линии – результаты для суперячейки размером 2 × 2 × 2, темно-серые пунктирные линии – 3 × 3 × 3 суперячейки АФМ фазы. Мнимые частоты изображены как отрицательные.

Авторы в работе [64] выбрали ось ***c*** в качестве направления волнового вектора. Направление ионных смещений, вызванных этим волновым вектором, показано на вставке к рисунку 1.14. Угол смещения ионов относительно кубических осей ячейки составил примерно 17º, и атомы Rh были смещены примерно на 16% меньше, чем атомы железа. Далее пошагово смещая атомы, не допуская релаксации ячейки или атомов, наблюдалось небольшое снижение полной энергии и минимум при амплитуде около 0,05 А (рисунок 1.14).

Еще одна интересная работа посвящена исследованию структуры интерметаллического сплава FeRh в условиях эпитаксиальной деформации [65]. Расчеты были выполнены в рамках теории функционала плотности в приближении GGA.

На рисунке 1.15-a показана эволюция фононного спектра в АФМ фазе в зависимости от деформации. Видно, что при отсутствии деформации, в точках вырождения M и R существует нестабильность решетки, которая проявляется как мнимая фононная частота. Деформация сжатия снимает вырождение точек M и R и быстро подавляет нестабильность в точке M (волновой вектор в плоскости сжимаемой деформации рисунок 1.15-c], в то время как в точке R (волновой вектор с компонентом вдоль вытянутой оси вне плоскости) нестабильность усиливается. На рисунке 1.15-b показана эволюция частоты колебания в точке R с

деформацией. Нестабильность первоначально усиливается вплоть до деформации сжатия от 3% до 4%, а затем быстро подавляется и исчезает при деформации сжатия чуть меньше 7%.

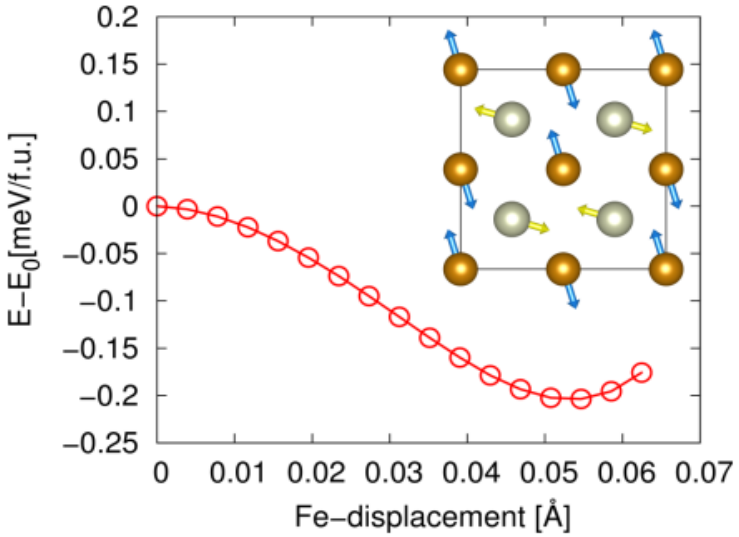


Рисунок 1.14 – Расчет замороженных фононов, соответствующий нестабильному фонону на волновом векторе X. Энергия отсчитана от энергии неискаженной ячейки с нулевыми смещениями атомов (идеальная структура B2). Смещение дано только для атомов Fe, поскольку оно не эквивалентно для Fe и Rh. На вставке показана ячейка кубического размера и направление смещений ионов в соответствии с динамической нестабильностью в точке X. Стрелки указывают направление смещения, атом Fe выделен золотым цветом, Rh серебряным.

На рисунке 1.15-d показан фононный спектр ФМ фазы со структурным искажением, которое также вызывает нестабильность. Максимальное снижение ветви и снижение энергии наблюдается при 5%-ом напряжении сжатия. При этом значении деформации искажение приводит к снижению энергии на 10,8 мэВ на структурную единицу в FeRh. В недеформированной кубической ОЦК-структуре уменьшение энергии происходит примерно на два порядка меньше, всего на 0,125 мэВ на структурную единицу. Такое небольшое значение энергии предполагает, что возникновение такой структуры (модулированной, рисунок 1.15 - d) должно быть ограничено очень низкими температурами, что согласуется с тем, что эта структура еще не наблюдалась в эксперименте.

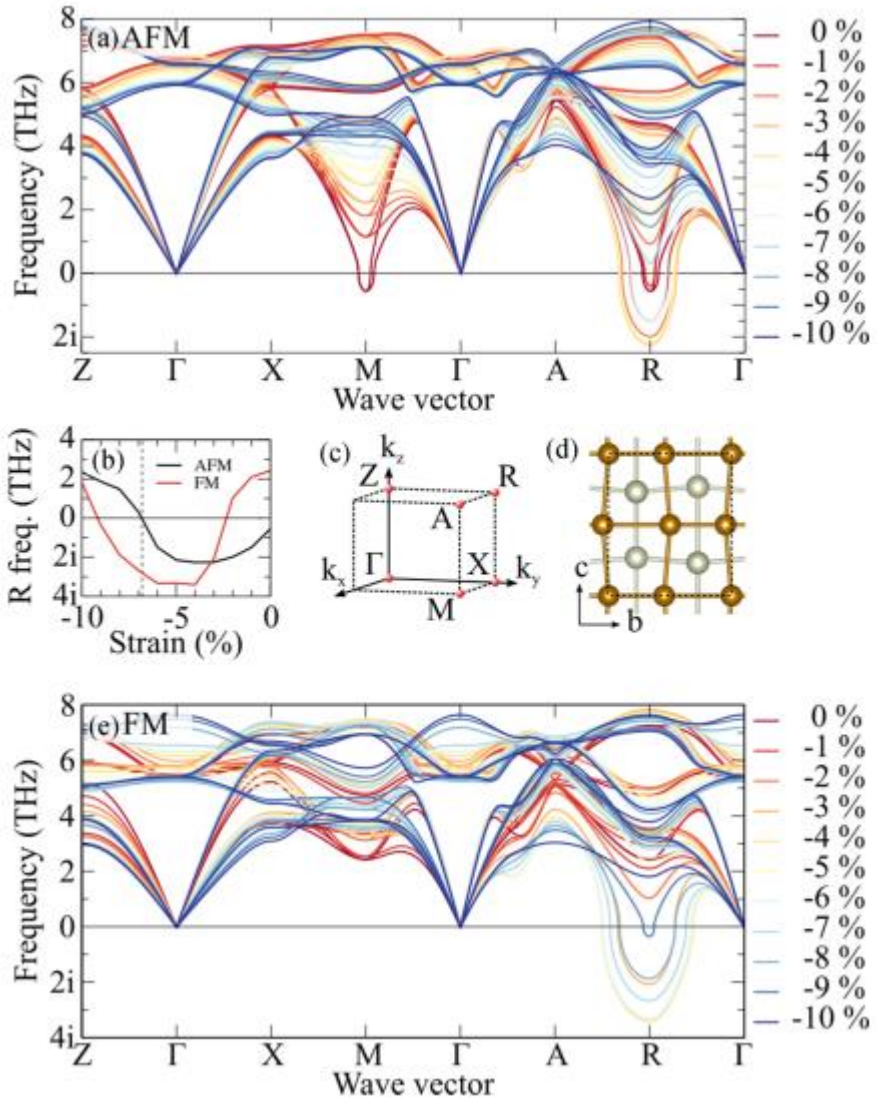


Рисунок 1.15 – (a) Зависимость дисперсии фононов от деформации сжатия в АФМ фазы FeRh, рассчитанная в приближении GGA; (b) показана эволюция частоты как функции деформации в неустойчивой точке R; (c) и (d) показаны точки высокой симметрии в тетрагональной зоне Бриллюэна и полученное структурное искажение, соответственно; (e) показана эволюция дисперсии фононов в ФМ фазе FeRh в зависимости от деформации сжатия. (Рисунок из работы [65])

Расчеты электронной структуры из первых принципов в работе [66] показывают, что тетрагональные искажения оказывают значительное влияние на относительную стабильность различных магнитных структур (C-, A-, G-, A-АФМ и ФМ) FeRh (рисунок 1.16), вызывая широкий спектр новых стабильных /метастабильных структур и магнитно-фазовые переходы между этими состояниями. Авторы работы предсказывают, что кубическая структура G-AFM (c/a = 1), которая до сих пор считалась основным состоянием, является метастабильной и что тетрагонально расширенная G-AFM (c/a = 1,235) является стабильной структурой.

Низкоэнергетический барьер, разделяющий эти состояния, предполагает фазовое сосуществование при комнатной температуре. Также авторы работы предлагают A-AFM (*c/a* = 1,257) фазу в качестве глобального основного состояния среди всех магнитных фаз, которая возникает в результате деформационных преобразований обменных взаимодействий.

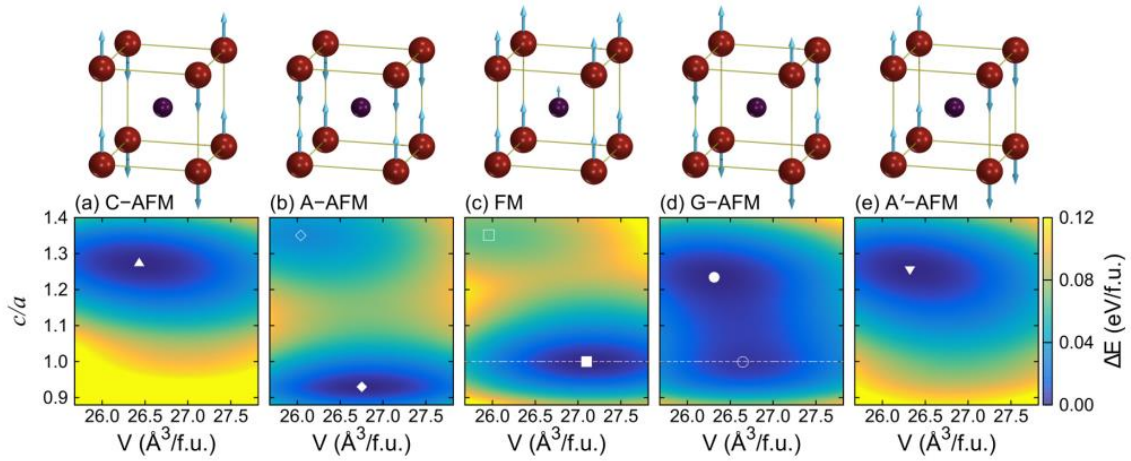


Рисунок 1.16 – Контурные графики относительного энергетического ландшафта $\Delta E_i = E_i - E_i^{min}$ в пространстве параметров *c/a* в зависимости от объема i-й фазы = C-АФМ, A-АФМ, ФМ, G-АФМ и A-АФМ фаз FeRh, структуры которых показаны в верхней части рисунка соответственно. Большие (маленькие) сферы обозначают атомы Fe (Rh), стрелки – локальные магнитные моменты, а E_i^{min} – глобальный минимум энергии для i-й фазы, обозначенный закрашенными символами, а незакрашенные символы обозначают локальный минимум энергии. (Рисунок из работы [66])

1.2.3 Изменение энтропии при переходе из АФМ в ФМ фазу B2-FeRh

Магнитный фазовый переход в FeRh сопровождается сильным изменением полной энтропии системы. Величина изменения полной энтропии, полученная в различных измерениях, проведенных для переходов, вызванных под действием поля, давления и температуры, колеблется от 12 до 19 (Дж/кг/К) [7, 8, 59, 62, 64, 70-73]. Полное изменение энтропии принято разделять на электронный, решеточный и магнитный вклады. Ранние модели предполагали, что магнитному переходу способствует изменение электронной энтропии ΔS_{el} [74-76]. Недавние работы [42] также подтвердили, что причина выделения энтропии при переходе имеет электронное происхождение. Однако этот вывод противоречит измерениям электронной удельной теплоемкости, которые показали, что электронный вклад мал по сравнению с полным изменением энтропии [8, 77]. Таким образом, более поздние модели в

основном фокусировались на магнитном вкладе в изменение энтропии ΔS_{magn} [78-80]. Относительно недавние эксперименты по рентгеновскому магнитному круговому дихроизму (XMCD) [81] в сочетании с экспериментами по дифракции рентгеновских лучей и магнитооптическому эффекту Керра [82, 83], позволили предположить, что магнитные и структурные изменения при переходе происходят одновременно.

Решеточный или колебательный вклад в изменение энтропии был оценен в работе [7], где было обнаружено, что этот вклад значительно меньше, нежели полное изменение энтропии системы. С другой стороны, в экспериментальной работе Кука и его коллег [8] решеточный вклад в изменение полной энтропии $\Delta S = 17 \pm 3$ (Дж/кг/К) был получен из низкотемпературных измерений удельной теплоемкости при температурах ниже 20 К (вставка на рисунке 1.17). Было получено большое отрицательное значение изменения решеточной энтропии $\Delta S_{latt} = -33 \pm 9$ (Дж/кг/К) что и вовсе должно препятствовать фазовому переходу.

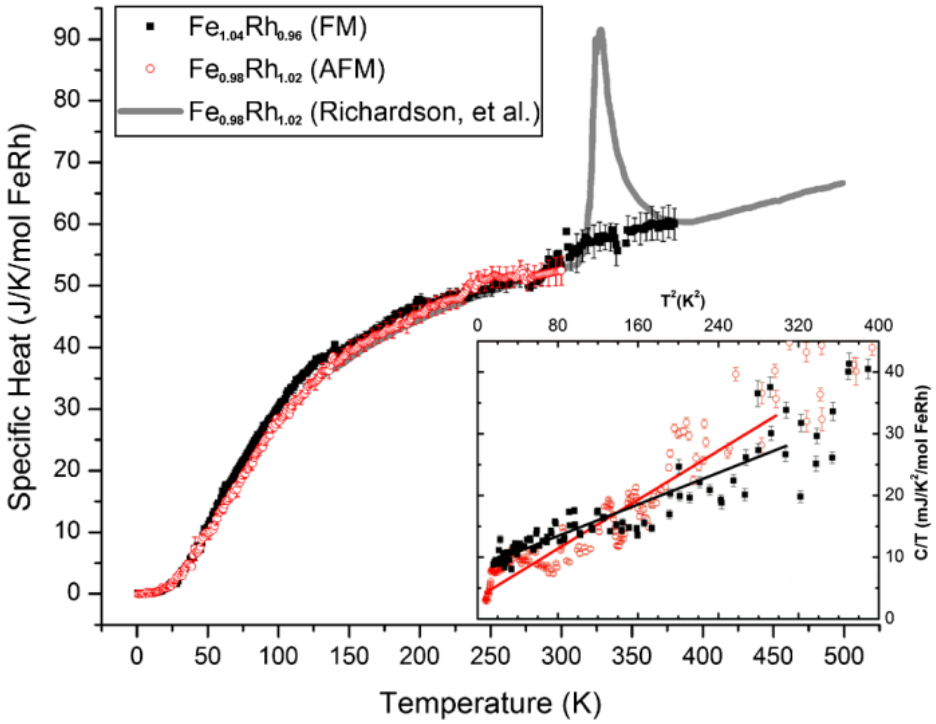


Рисунок 1.17 – Удельные теплоемкости для образцов $Fe_{1,04}Rh_{0,96}$ (закрашенные черные квадраты) и $Fe_{0,98}Rh_{1,02}$ (полые красные кружки), которые перекрываются с данными для $Fe_{0,98}Rh_{1,02}$ из литературы (серая линия) [71]. На вставке показаны данные C/T для двух сплавов Fe-Rh в зависимости от T^2. Сплошная черная линия через черные квадраты на вставке соответствует данным $Fe_{1,04}Rh_{0,96}$ (ФМ) с $\gamma = 8,3 \pm 0,5$ (мДж/моль/$К^2$) и $\Theta_D = 393 \pm 20$ К. Сплошная красная линия через красные кружки на вставке соответствует данным $Fe_{0,98}Rh_{1,02}$ (АФМ) с $\gamma = 3,5 \pm 0,4$ (мДж/моль/$К^2$) и $\Theta_D = 340 \pm 13$ К.

Значения решеточных и электронных вкладов в термодинамическую устойчивость ФМ и АФМ фаз B2-FeRh были количественно оценены в работе [64]. В случае динамически нестабильной кубической АФМ фазы расчет энтропии проводился на усеченных фононных спектрах без их мнимой части. Для этого из первых принципов в квазигармоническом приближении были вычислены свободные энергии и из них получены зависимости $V(T)$, Cp(T) и $S(T)$, которые можно напрямую сравнить с экспериментами.

На рисунке 1.18 показаны зависимости различных вкладов (смотреть описание к рисунку 1.18) в энтропию системы от температуры. При комнатной температуре, начиная приблизительно от 100 К, сумма решеточной и электронной энтропии S^{vib+el} ФМ фазы превышает энтропию S^{vib+el} АФМ фазы. Это различие связано в основном с энтропийными вкладами составляющего элемента Rh: решеточного (синяя пунктирная линия) и электронного S^{el} (тонкая сплошная синяя линия, увеличенные в 5 раз), которая с ростом температуры только увеличивается. Решеточная энтропия у атома родия больше, чем у атома железа, объясняется наличием более низких частот колебания в фононном спектре, в силу более тяжелой массы атома Rh по сравнению с атомом Fe. Колебательная энтропия атома железа почти совпадает для АФМ и ФМ фаз.

Вставка на рисунке 1.18 отображает низкотемпературное поведение полной и решеточной энтропии. Примерно ниже T = 70 K суммарная энтропия АФМ фазы превышает энтропию ФМ фазы. Такая перестановка кривых при низких температурах была предсказана в раннем феноменологическом анализе Рикодо и Мелвилла [84], а позднее обнаружена в экспериментах Кука и его коллег [8] с тонкими пленками. Такой переход в суммарной энтропии S^{vib+el} объясняют тем, что при низких температурах преобладают низкочастотные фононные моды, а в АФМ фазе наблюдаются мягкие низколежащие фононные ветви (рисунок 1.13 – сплошные красные линии).

В итоге в работе [64] при температуре T=350 К, которая соответствует температуре метамагнитного перехода получили разность энтропий фаз ΔS^{vib+el} (ФМ – АФМ) = 0.268 ($k_Б$/струк.ед.) = 11.7 (Дж/кг/К), что укладывается в диапазон экспериментальных значений. Далее приводятся теоретические оценки магнитной составляющей S^{mag} в энтропию системы: 6 (Дж/кг/К) [78] и 8 (Дж/кг/К) [85], полученные из эмпирических расчетов спиновой модели; 14 (Дж/кг/К), полученное из плотности состояний магнонов [79]. Сравнивая полученные значения ΔS^{vib+el} с модельной составляющей магнитной энтропии, авторы приходят к выводу о том, что решеточные, электронные и магнитные степени свободы вносят примерно одинаковый вклад в метамагнитный переход.

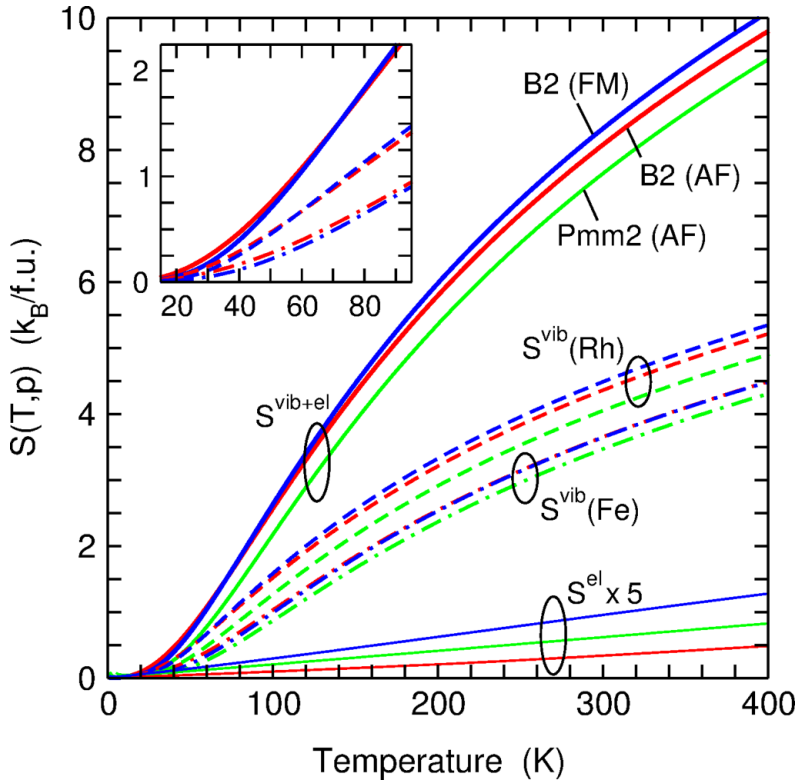


Рисунок 1.18 – Вклады в энтропию S (T, p) при нулевом давлении для B2-FeRh ФМ фазы (синие линии), АФМ фазы (красны линии) и для орторомбической структуры с точечной симметрией Pmm2 (зеленые линии): электронные вклады (сплошные тонкие линии, увеличенные в 5 раз); вклады решеточных степеней свободы отдельных составляющих элементов (пунктирные – Rh, штрих пунктирные – Fe); суммарный вклад решеточной и электронной степеней свобод (толстые сплошные линии) [64].

Из анализа представленных данных следует что, вопрос о том, какой из энтропийных вкладов более существенен при магнитно-фазовом переходе в FeRh, все еще остается источником активных дискуссий, и задача последовательной теоретической оценки решеточного вклада (ΔS_{latt}) остается весьма актуальной. В данной работе эта задача была решена.

1.3 α - и β - фазы олова

Олово является одним из наиболее распространенных материалов, используемых в электронике. Структурные, электронные и термодинамические свойства олова представляют значительный интерес для научного сообщества как для экспериментаторов, так и для теоретических кругов. Связано это в основном с чувствительностью его свойств к изменениям температуры и давления, которые в свою очередь можно объяснить интересным расположением Sn в периодической таблице. Олово принадлежит к IV группе периодической таблицы вместе с такими элементами как C, Si, Ge и Pb. Выше Sn элементы C, Si и Ge имеют тенденцию образовывать алмазную структуру с сильными ковалентными связями, в то время как ниже Sn стабильная фаза для Pb является металлической с ГЦК структурой решетки. И олово является своеобразной границей между ковалентной и металлической связью. Такое поведение проявляется на фазовой диаграмме олова: при атмосферном давлении ниже 286 K оно кристаллизуется в серый материал с кубической структурой алмаза α-Sn (пространственная группа 227; $Fd\bar{3}m$) [86] с нулевой шириной запрещенной зоны [86-88] или полупроводник с очень малой шириной запрещенной зоны [90]; выше 286 K α-фаза переходит в β-фазу или в белое олово, которое является металлом и кристаллизуется в структуру с тетрагональной кристаллической решеткой (пространственная группа $I4_1/amd$) [90-92] с относительно низкой температурой плавления 505 K.

1.3.1 β → α переход

Явление “оловянной чумы” известно уже сотни лет, оно представляет собой спонтанный аллотропический переход из β в α-фазу при температуре ниже 13 °C. В естественных условиях этот переход затруднен и происходит медленно из-за высокой энергии активации и ускоряется при более низких температурах. Однако выполнение некоторых условий может повлиять на скорость перехода, например наличие внедренных материалов с похожей на олово кристаллической структурой. Согласно классическим моделям, переход в α-Sn имеет две фазы: зарождение или нуклеация и рост [93]. Нуклеация ведет к развитию новой структуры посредством самоорганизации новой термодинамической фазы. В ходе этого процесса частицы новой фазы α-Sn появляются в определенных местах внутри метастабильной исходной (родительской) фазы β-Sn. Гомогенное зародышеобразование α-Sn происходит самопроизвольно и случайно без предпочтительных узлов зародышеобразования, в то время как

гетерогенное зародышеобразование происходит в особенно уязвимых местах, таких как границы зерен, дислокации или примеси. Признаки перехода наблюдаются с появлением обесцвеченных пятен, поверхностных трещин и областей, которые позже превращаются в характерные наросты или наплывы, похожие на бородавки, поэтому данному явлению по аналогии с заболеванием дается название “оловянная чума”. Объемный образец олова, подвергшийся фазовому переходу, в конечном итоге рассыпается и превращается в порошкообразную массу, поскольку при переходе объем увеличивается значительно, примерно на 27% [93-95].

Если не брать в расчет исторически недоказанные факты того, что переход из β в α- фазу олова явился причиной поражения наполеоновской армии под Москвой и провала экспедиции Скотта на Южный полюс, то одно из самых ранних научных сообщений об этом явлении было сделано в 1851 году Эрдманом [96], который проанализировал разрушение оловянных труб из органа в церкви в городе Цейц. В 1950-х годах с развитием полупроводниковой техники возник большой интерес к разработке метода получения образцов кристаллического олова и попыткам избежать β → α перехода [97, 98].

Проблема явления “оловянной чумы” вновь стала горячей темой, когда Европейский союз и другие страны ввели запрет на использование свинца и содержащих его сплавов в электронике, чтобы защитить окружающую среду от загрязнения свинцом [94, 99, 100]. Ведь в прошлом припои, используемые для сборки устройств, были на основе сплавов Sn–Pb, которые содержали около 40 процентов по массе Pb, а свинец является эффективным элементом в ингибировании превращения из β в α-фазу [101]. Процесс данного фазового перехода является автокаталитической реакцией, что означает, что появление α-Sn ускоряет переход, приводящий к порче образца, что очевидно, приводит к выходу электроники из строя [102, 103].

Теперь в электронной промышленности требуется использовать бессвинцовые припои для производства потребительских электронных устройств. Для замены припоев Sn-Pb были разработаны различные виды бессвинцовых припоев, и большинство из них основано на олове. В настоящее время широко используются эвтектические сплавы Sn-Ag, Sn-Cu и Sn-Ag-Cu с процентным содержанием Sn по массе 96.5, 99.3 и 95.8, соответственно. Такая озабоченность из-за β → α перехода проявляется в связи с надежностью электронных устройств, которые должны использоваться в холодных регионах северных стран. Из-за медленной природы превращения экспериментальное изучение явления оловянной чумы занимает много времени и к настоящему времени опубликовано лишь несколько исследований, касающихся бессвинцовых припоев на основе олова [93, 94, 104-106.]. Например оловянная чума наблюдалась в припое Sn-0,5 мас.% Cu, после хранения образца при 18 °C в течение 1,5 лет около 40% поверхности образца было превращено в a-Sn. Через 1,8 года охват альфа фазы увеличился примерно до 70%

[105]. Позже компания IBM подтвердила, что оловянная чума встречается в припое Sn-0,7Cu, поврежденная поверхность имела грубый вид и много трещин [106]. В недавнем обновлении исследовательской программы по оловянной чуме, опубликованном в “The Open University, UK”, сообщалось, что оловянная чума наблюдалась не только в сплаве Sn-0.5Cu, но также в Sn-3.5Ag, Sn-3.8Ag-0.7Cu, и в сплавах Sn - 3.0Ag - 0.5Cu после хранения при температуре 18 и 40°C в течение до 9 лет [93].

Как уже было отмечено, превращение β → α приводит к увеличению объема примерно на 27 процентов, для того чтобы это произошло в кубической единице материала, с расширением в направлениях *x, y* и *z* с одинаковой скоростью, его размер должен увеличиться на 8,3 процента. Очевидно, что для того, чтобы преобразование продолжалось, более мягкая матрица β-Sn фазы является предпочтительной. В противном случае данный переход может произойти только на свободной поверхности [94]. Исходя из этого, Матвиенко и Сидельников предположили, что проникновение оловянной чумы в объем образца контролируется релаксацией напряжения перед тем как начнет расширяться α -Sn [107]. Согласно этой модели, любой фактор, приводящий к повышению прочности матрицы Sn, должен противостоять распространению оловянной чумы. Например, известно, что холодная прокатка делает металл прочнее, поэтому она должна замедлять, если не полностью предотвращать, превращение β→αSn. Тем не менее в работе авторов Джу и Такемото было обнаружено противоположное [104], их образцы Sn–0,8 мас.% Cu были прокатаны при комнатной температуре и после хранения образцов при 30 ° C было обнаружено, что холодная прокатка не только сокращает инкубационный период, но и ускоряет трансформацию. Вероятно, напряжение, создаваемое холодной прокаткой, или энергия, накопленная в деформированной структуре, увеличивали движущую силу для преобразования.

Возможное решение, позволяющее избежать β → α перехода, основано на подходе добавления в сплав небольших количеств электроположительных металлов, таких как сурьма или висмут. Эти материалы должны быть растворимы в твердой фазе Sn. Легирование Pb также эффективно блокирует переход α-Sn [108]. В некоторых исследованиях утверждается, что в бинарных и тройных сплавах Sn невозможно наблюдать эффекта оловянной чумы [109, 110]. С другой стороны, некоторые исследователи указывают на проблему в сплавах с высоким содержанием Sn [93, 103]. Наличие элементов, растворимых в Sn – Pb, Bi, Sb, подавляет переход, повышая температуру перехода; и напротив, Cd, Au и Ag имеют обратный эффект [111]. Интересные исследования показали, что, хотя Cu, Fe и Ni, как сообщается, оказывают незначительное влияние на эффект, другие нерастворимые элементы, такие как Zn, Al, Mg и Mn, могут значительно ускорить переход, понижая характерную температуру, при которой происходит переход [94, 99].

Явление оловянной чумы трудно изучать в естественных условиях, поскольку фаза нуклеации или любое наблюдаемое изменение образца занимает месяцы [93]. Время, необходимое для процесса нуклеации, также может быть уменьшено с помощью инокулятов, таких как CdTe или InSb или сам α-Sn [102]. Методы инокуляции недостаточно точны, чтобы предсказать время зарождения в реальных условиях работы, но они очень полезны для исследования характера процесса. В процессе инокуляции можно сравнивать различные сплавы Sn при одинаковых условиях. Кроме того, предлагаемые инокулянты (CdTe и InSb) широко используются в электронике. InSb отмечается как перспективный материал в высокоскоростной электронике и использовании в области инфракрасной оптоэлектроники [112], также он используется в производстве МОП-транзисторов и различных электронных подложек [113]. CdTe является альтернативным материалом для фотоэлектрических солнечных элементов [114,115]. Поэтому оба эти вещества могут совместно воздействовать на паяные соединения на основе олова.

Явление оловянной чумы можно наблюдать с помощью простого визуального наблюдения за образцом, однако также можно исследовать с помощью измерений электрического сопротивления [116], поскольку переход от металла к полупроводнику и разрушение объемного металла приводят к увеличению электрического сопротивления.

В литературе имеется ряд экспериментальных [5, 89, 117-127] и теоретических [128 -134] работ, посвященных структурным, упругим, колебательным и индуцированных давлением свойствам олова. Теоретические прогнозы работ показывают лишь частичное согласие между собой и с результатами экспериментов. За последнее время был достигнут значительный прогресс в расчетах свойств реальных материалов методами первопринципной квантово-механической теории. Однако большая часть выполненных работ была связана со сплавами олова, и до сих пор все еще не хватает надежных термодинамических данных, касающихся серого олова, а также данных о $\beta \rightarrow \alpha$ переходе в чистом олове.

1.3.2 Получение кристаллов серого олова (α-Sn)

В прошлом было предпринято несколько попыток получения чистого серого олова, однако не все они оказались успешными. Оказалось, что серое олово очень сложно получить из чистого образца металлической фазы. Следует отметить, что было выполнено большое количество работ по определению свойств белого олова (высокотемпературной фазы) при очень низких температурах (до 2 К), например, исследования теплоемкости при низких температурах, а также исследования сверхпроводящих свойств. Это означает, что

«высокотемпературная» фаза является довольно стабильной фазой вплоть до очень низких температур, и преобразование не так легко осуществить.

Пирс и Пламбридж использовали образцы олова с чистотой 99,9999% для исследования явления оловянной чумы [135]. Часть образцов были помещены в стакан с 20% серной кислотой. Другие образцы поместили в стеклянный стакан и оставили в сухом виде. Оба стакана охлаждали в камере до -10 °C в течение недели, но никакого перехода не произошло. Затем температуру понизили до -15 °C и алатропное превращение произошло через 24 часа на образцах, хранящихся в серной кислоте, но не на сухих. Сухие образцы затем выдерживали в камере непрерывно в течение 12 недель при различных температурах в диапазоне от минус 10°C до минус 50 °C. В конце этого периода микроскопическое исследование не нашло никаких признаков появления альфа фазы.

1.3.3 Фононные дисперсии α- и β - фаз олова

Расчетные и экспериментальные фононные спектры для α- и β- фаз олова приведены на рисунке 1.19. Теоретический расчет выполнялся в гармоническом приближении с использованием метода возмущенного функционала электронной плотности (DFPT) в рамках приближения локальной плотности (LDA) для учета обмена и корреляции в электронном газе [133]. На рисунке видно превосходное соответствие расчетных спектров с имеющимися нейтронографическими экспериментальными данными для α фазы (измерения при 90К) [5] и β-фазы (измерения при 110К) [124]. Основной особенностью, которую следует отметить, является различный диапазон, охватываемый колебательными зонами в двух фазах, которые простираются до 200 $см^{-1}$ (~ 6 ТГц) в сером олове, в то время как колебательные частоты в белом олове ограничены 140 $см^{-1}$ (~ 4,24 ТГц). Эти экспериментальные значения фононных спектров единственные результаты, которые опубликованы в научных источниках литературы.

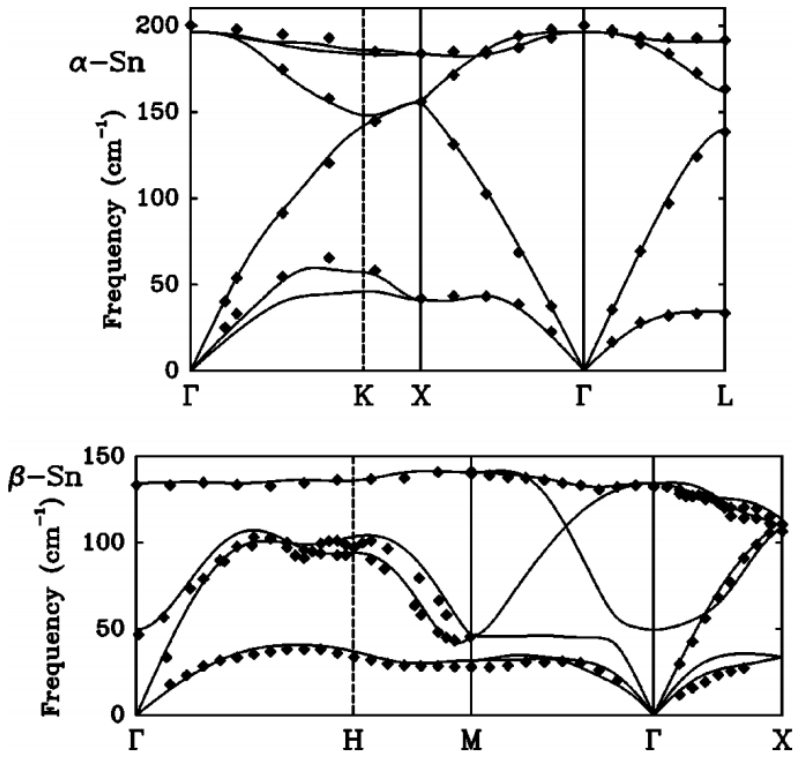


Рисунок 1.19 – Рассчитанные фононные дисперсии (сплошные линии) для α- фазы олова (верхний рисунок) и для β- фазы олова (нижний рисунок). Экспериментальные данные по нейтронной дифракции (ромбы) из [5] и [124] для α- и β- фаз соответственно.

1.3.4 Теплоемкость серого олова (α-Sn)

Информация об измерениях теплоемкости серого олова, обобщена в работе [11] и представлена на рисунке 1.20. Пожалуй одной из самых главных и в принципе единственной экспериментальной работой по измерению теплоемкости серого олова в широком интервале температур, является работа Брёнстеда 1914 года [136]. В этой работе теплоемкость серого олова была измерена в интервале температур 79,8–288,9 К и значения теплоемкости получились несколько ниже, чем экстраполированные значения при комнатной температуре, полученные в более поздней работе Родебуша [137], который объяснил это, тем, что Брёнстед работал с мелкоизмельченным металлом в контейнере, что затрудняло достижение теплового равновесия при низких температурах. Также измерения Брёнстеда оказались заниженными относительно более поздних измерений Ланже [138] и результатами, полученными Хиллом [139] методом адиабатической калориметрии. Ланже в своей работе произвел экстраполяцию данных, полученных при низких температурах, для получения значения теплоемкости при комнатной температуре (283,7 К), в результате чего теплоемкость при 288 К составила 25,65 Дж/(моль К),

что заметно выше значения, измеренного Брёнстедом (24,73 Дж/моль К). Поскольку значения, полученные Ланже, были экстраполированы в температурном интервале между 102 и 288 К, данные Брёнстеда считаются наиболее точными, при том, что они могут быть несколько заниженными. Следует отметить, что данные Брёнстеда предполагают почти постоянное поведение Ср при высоких температурах лишь с небольшим увеличением. Напротив, в обзоре Халтгрена теплоемкость увеличивается с температурой [140]. Теплоемкость на низкотемпературном интервале была измерена Уэббом и Уилксом [141], и их данные находятся в хорошем согласии с данными по теплоемкости Ланже [138].

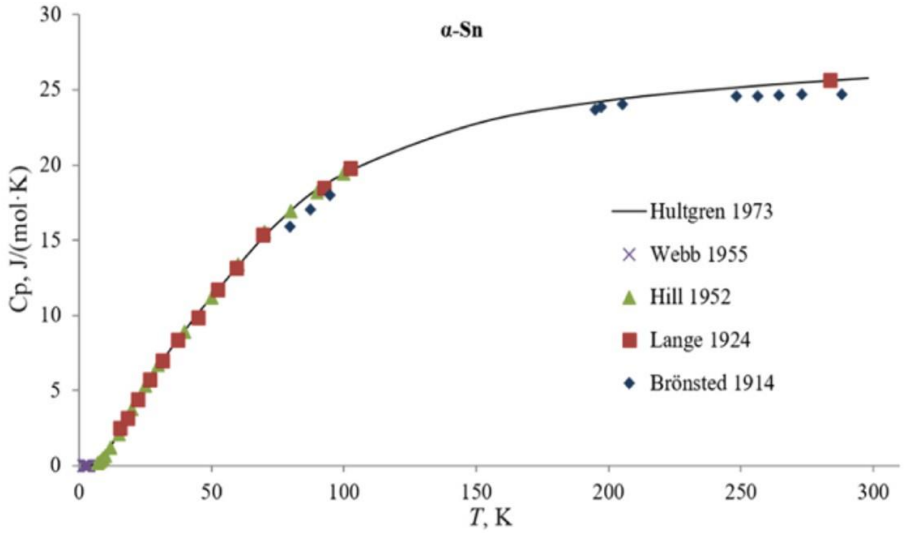


Рисунок 1.20 – Экспериментальные данные по теплоемкости для α-олова.

Из собранных данных, обсуждаемых выше можно сделать вывод, что в измерениях по теплоемкости серого олова не хватает данных и диапазон температур, который перекрывает данные в научной литературе, слишком мал. Термодинамические свойства, которые были получены чисто экспериментальным методом описываются только в одной работе, датируемой началом прошлого века.

1.3.5 Теплоемкость белого олова (β-Sn)

Более радостная картина наблюдается в области экспериментальных исследований по измерению теплоемкости белого олова. Как обсуждалось в пункте 1.3.2 высокотемпературная бета фаза довольно стабильно ведет себя при низких температурах и ее процесс получения не труден, поэтому нашлось много экспериментальных работ, обзор этих результатов представлены в [11].

Теплоемкость белого олова в низкотемпературной области (рисунок 1.21 – a, b) была измерена в работах Кисома и Ван ден Энде (в диапазоне температур 2 – 20 К) [142], также Ланже (в диавпазоне 9,1 – 101,1 К) [138], Корака и Саттертвейта (1,122 – 4,341 К) [143], Раманатана и Саттертвейта (3,77 – 4,08 К) [144], Заварицкого (3,16 – 4,33 К) [145], Брайанта (0,4 – 4,389 К) [146], О'Нила (0,009 – 1,126 К) [147], Четаса (4 – 30 К) [148], Наумова (3,97 – 311 К) [149], Кисома и Ван Лаара (1,067 – 3,768 К) [150] и Якуба (0,604 – 1,653 К) [151].

Позднее Кисом и Ван Лаар сообщили, что их ранние измерения 1932 года [142] были недостаточно точными из-за нечувствительности термометра на основе константана (на основе медно-никелевого сплава) [150]. В своей более поздней работе [150] они провели новые исследования низкотемпературной теплоемкости в нормальном состоянии, применяя магнитное поле 23794 А/м (299 гаусс). Полученные значения оказались ниже, чем в предыдущих измерениях, и находятся в хорошем согласии с более поздней работой Заварицкого [145] и более высокими значениями температуры в работах Корака и Саттертвейта [143], Раманатана и Сринивасана [144]. В этом случае разрыв в значениях теплоемкости в области низких температур не наблюдался (рисунок 1.21 - a).

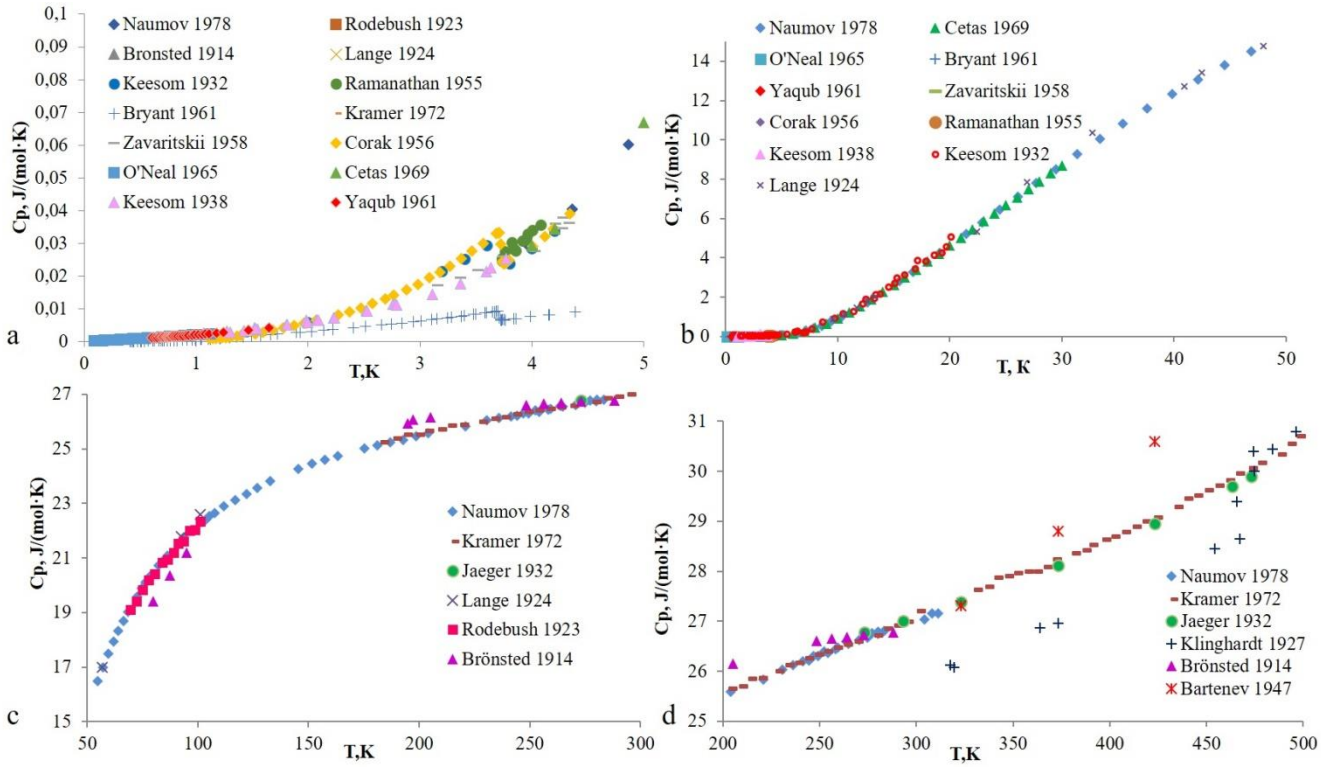


Рисунок 1.21 – Экспериментальные данные по теплоемкости для α-олова: a) 0–5 K; b) 0–50 K; c) 50–300 K; d) 200–500 K.

Корак и Саттертвейт в своей работе [143] применили магнитное поле равное 63816 А/м (800 эрстед), чтобы получить данные для нормального состояния бета фазы олова, однако

переход все еще наблюдался, и значения по теплоемкости согласуются с ранними работами Кисома и Ван ден Энде [142], где магнитное поле не применялось. О'Нил [147] приложил магнитное поле 79770 А/м (1000 эрстед) и значения получились выше, чем более ранние измерения Кисома и ван ден Энде [142], Брайанта [146] и Корака и Саттертвейта [143], но согласуются с Кисомом и ван Лааром [150] и Якубом [151]. Данные, полученные Брайантом [146], оказались значительно ниже, чем результаты других работ, при температуре до 5 К. При увеличении температуры имеется хорошее согласие между экспериментальными данными Кисома и ван ден Энде [142], Корака и Саттертвейта [143], Ланже [138], Заварицкого [145], Четаса [148] и самыми последними измерениями Наумова [149] (рисунок 1.21 - b).

В интервале температур от 50 до 300 К (рисунок 1.21 - c, d) имеются экспериментальные данные Брёнстеда [136], Ланже [138], которые являются не совсем точно определенными. Почти идеальное согласие наблюдается между измерениями Родебуша [137], Четаса [148], Крамера и Нольтинга [152] и Наумова [149] (рисунок 1.21 - c).

Теплоемкость в более высоком температурном интервале от 311 К до точки плавления измеряли только Клингхардт [153], Крамер и Нельтинг [152] и Бартенев [154] (рисунок 1.21 - d). Данные Клингхардта очень разбросаны [153]. Результаты Бартенева [154] выше, чем другие результаты [152, 153].

Из проделанного обзора литературных данных о теплоемкости олова, можно сделать вывод, что белое олово было исследовано более тщательно, чем серое олово. В случае белого олова измерения Ср отсутствуют только в интервале температур 110–190 К.

1.3.6 Энергия α → β перехода

В научной литературе на сегодняшний день нет данных об энтальпии превращения α-Sn → β-Sn. Коэн и Ван Эйк в своей работе определили теплоту превращения как 3,05 кДж/моль (0,032 эВ/атом), используя электрохимическую ячейку, состоящую из серого и белого олова, соединенных водным раствором гексахлорида олова [155]. Однако в более поздней калориметрической работе Брёнстеда энтальпия превращения была определена как 2,23кДж/моль (0,023 эВ/атом) [136]. В работе Халтгрена [140] была оценена теплота превращения в 1,97 кДж/моль (0.020 эВ/атом) и температура превращения в 286,35 К. На сегодняшний день точные значения как для энтальпии превращения, так и для температуры превращения не определены.

2 Методы исследования

При квантово-механическом рассмотрении твердых тел и молекул принято разделять ионную и электронные подсистемы. При этом часто используется приближение Борна-Оппенгеймера, в котором движение ионной подсистемы задано и практически не зависит от электронной подсистемы, так как масса ионов превышает массу электронов. В этом случае стационарное состояние электронной подсистемы из N электронов, описывается стационарным уравнением Шредингера. Аналитически вышеуказанная система может быть решена только для очень простых систем, так как невозможно решить уравнение Шредингера для систем из многих частиц в силу большого количества степеней свободы. И сложность решения заключается не только в большом количестве частиц и в том, что волновая функция зависит от координат всех электронов, но и в том что потенциал отталкивания электронов зависит от их положения (то есть от волновой функции электронной подсистемы). Таким образом требуется искать самосогласованное решение уравнения Шредингера для каждой частицы. Актуальным является вопрос о том, можно ли при описании атомов и молекул заменить сложную волновую функцию N-электронов, зависящую от пространственных и спиновых координат, более простой величиной? Ответ, который развивался в нескольких теориях, начиная с теории Томаса Ферми, был найден, эта величина – электронная плотность. В этой главе пойдет речь о методах исследования свойств твердых тел, основанных на так называемом первопринципном подходе – теории функционала электронной плотности (ТФП) [156, 157].

Хотя большинство кристаллических твердых тел довольно хорошо подчиняются гармоническому описанию, существуют системы (и PdH одна из таких систем), в которых влияние эффектов ангармонизма существенно и, следовательно, требуют учета при их теоретическом описании. Существует ряд методов, которые позволяют учесть эффекты ангармонизма, к ним относятся: метод самосогласованной ab initio динамики решетки (self-consistent ab initio lattice dynamics, SCAILD) [12, 158, 159], метод самосогласованного гармонического приближения (self-consistent harmonic approximation, SCHA) [160], метод стохастического самосогласованного гармонического приближения (stochastic selfconsistent harmonic approximation, SSCHA) [12, 13], расчет автокорреляционной функции скорости (velocity autocorrelation function, VACF) [161-163] и метод термодинамического интегрирования [164-167]. Одним из наиболее перспективных методов учета эффектов ангармонизма является метод температурно-зависимого эффективного потенциала (TDEP), предложенный и развитый в работах [168-170].

2.1 Теория функционала плотности

Основной трудностью, возникающей в каких-либо расчетах многоэлектронной структуры является корректный учет эффектов электрон-электронных взаимодействий. Теория функционала электронной плотности (density functional theory, DFT), разработанная Пьером Хоэнбергом и Вальтером Коном (1964) [156] и В. Коном и Лу Жю Шамом (1965) [157] является достаточно изящным методом для описания обменных и корреляционных эффектов электронного газа. Хоэнберг и Кон доказали, что полная энергия физической системы, включая обменный и корреляционные эффекты электронного газа, являются однозначным функционалом электронной плотности. Минимальное значение функционала полной энергии есть энергия основного состояния системы, а электронная плотность, которая отвечает минимуму энергии, есть точная одночастичная плотность в основном состоянии. Кон и Шам затем показали, как возможно, формально, заменить многоэлектронную задачу эквивалентным набором одноэлектронных уравнений. Основная идея метода, заключается в том, что энергия основного состояния системы взаимодействующих частиц в заданном внешнем поле представляется как однозначный функционал, зависящий только от плотности частиц $n(\mathbf{r})$.

2.1.1 Функционал полной энергии Кона-Шама

Функционал полной энергии Кона-Шама для набора дважды занятых электронных состояний может быть записан как [171]:

$$E[\psi_i] = 2\sum_i \int \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2\psi_i d^3\mathrm{r} + \int V_{ion}(\mathrm{r})n(\mathrm{r})d^3\mathrm{r} + \frac{e^2}{2}\int \frac{n(\mathrm{r})n(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r}-\mathrm{r}'|}d^3\mathrm{r}d^3\mathrm{r}' + E_{XC}[n(\mathrm{r})] + E_{ion}(\mathrm{R}_I), \quad (2.1)$$

где V_{ion} – статический полный электрон-ионный потенциал, $\mathrm{E_{xc}}[n(\mathrm{r})]$ – обменно-корреляционный функционал, E_{ion} – кулоновская энергия, связанная с взаимодействием между ядрами (или ионами) в положениях R_I, $n(\mathrm{r})$– электронная плотность, определяемая как:

$$n(\mathrm{r}) = 2\sum_i |\psi_i(\mathrm{r})|^2. \quad (2.2)$$

При этом, стоит отметить, что только минимальное значение функционала Кона-Шама имеет физический смысл и оно равно энергии основного состояния электронов с ионами, находящимися в положении $\{R_I\}$.

2.1.2 Теоремы Хоэнберга и Кона

В 1964 году была опубликована статья, написанная Хоэнбергом и Коном [156], в которой доказывались теоремы, на которых базируется вся современная теория функционала плотности (DFT). Эти теоремы устанавливают точное соответствие между электронной плотностью, внешним потенциалом и волновой функцией.

Первая теорема (теорема существования) гласит о том, что электронная плотность единственным образом определяет оператор Гамильтона и, следовательно, все свойства системы.

Не могут существовать два разных внешних потенциала, приводящих к одной и той же электронной плотности основного состояния системы, другими словами, электронная плотность основного состояния однозначно определяется внешним потенциалом.

Зная потенциал, мы знаем Гамильтониан системы, соответственно можем найти волновую функцию системы и все свойства системы, которые определяются электронной плотностью основного состояния n(r). Теорема 1 показывает взаимосвязь между внешним потенциалом и электронной плотностью основного состояния.

Вторая теорема (вариационный принцип) функционал энергии E[n], определяющий энергию квантового состояния системы, определяет минимальную энергию тогда и только тогда, когда электронная плотность, входящая в функционал, является реальной плотностью основного квантового состояния.

Таким образом, для нахождения точной энергии основного состояния и его плотности, достаточно знать функционал E[n]. Выводы этих теорем приводят к тому, что для любого внешнего потенциала всегда можно найти электронную плотность и энергию основного состояния, минимизируя этот функционал.

2.1.3 Самосогласованные уравнения Кона-Шама

Уравнение квантовой механики – уравнение Шрёдингера, в статической форме позволяющее описать состояние системы:

$$\widehat{H}\psi = E\psi \tag{2.3}$$

где ψ — волновая функция, E — энергия исследуемой системы. Учитываемые физические законы, описывающие поведение системы, содержатся в виде операторов в Гамильтониане $\widehat{H}$.

Из приведенных выше теорем Хоэнберга и Кона следует, что электронная плотность многоэлектронной системы $n(\mathrm{r})$ в основном состоянии (то есть с минимальной энергией) может быть найдена путем решения одноэлектронных уравнений Кона-Шама для системы, в которой полное электрон-электронное взаимодействие заменено эффективным полем. Для минимизации функционала Кона-Шама необходимо определить набор волновых функций ψ_i. Это достигается самосогласованным решением уравнений Кона-Шама:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ion}(\mathrm{r}) + V_H(\mathrm{r}) + V_{XC}(\mathrm{r})\right]\psi_i(\mathrm{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathrm{r}), \tag{2.4}$$

где ψ_i – волновая функция электронного состояния i, ε_i – собственное значение уравнения Кона-Шама. V_H – потенциал взаимодействия электронов Хартри, который отвечает за электрон-электронное отталкивание, определяется как:

$$V_H(\mathrm{r}) = e^2\int\frac{n(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r}-\mathrm{r}'|}d^3r'. \tag{2.5}$$

Обменно-корреляционный потенциал V_{XC}, отвечающий за многочастичные квантовые эффекты взаимодействия, задаётся формально, функциональной производной:

$$V_{XC}(\mathrm{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathrm{r})]}{\delta n(\mathrm{r})}. \tag{2.6}$$

Для задания обменно-корреляционного потенциала используется ряд приближений, которые приводятся ниже.

Основное преимущество данного метода заключается в том, что уравнения Кона-Шама отображают систему многих взаимодействующих электронов на систему невзаимодействующих электронов, движущихся в эффективном потенциале, создаваемом

другими электронами, а основной недостаток состоит в том, что точный аналитический вид обменно-корреляционного потенциала неизвестен.

2.2 Обменно-корреляционный функционал

Наиболее сложная проблема при расчете любой электронной структуры связана с необходимостью учета эффектов электрон-электронного взаимодействия. Электроны отталкиваются друг от друга благодаря кулоновскому взаимодействию между их зарядами. Так как электроны являются фермионами, то при обмене любыми двумя электронами волновая функция многоэлектронной системы должна быть антисимметричной. Антисимметрия волновой функции создает пространственное разделение между электронами, которые имеют одинаковый спин, и, таким образом, уменьшает кулоновскую энергию системы. Снижение энергии электронной системы из-за антисимметрии волновой функции называется *обменной энергией*. Подход, включающий обменную энергию в расчет суммарной энергии, называется приближением Хартри-Фока.

Кулоновская энергия электронной системы может быть уменьшена ниже значения Хартри-Фока, если электроны, имеющие противоположные спины, также пространственно разделены. В этом случае кулоновская энергия электронной системы уменьшается за счет увеличения кинетической энергии электронов. Разница между энергией многоэлектронной системы и энергией системы, рассчитанной в приближении Хартри-Фока, называется *энергией корреляции* [172].

Существует достаточно большой выбор разработанных (и их продолжают постоянно разрабатывать) обменно-корреляционных функционалов, используемых для решения конкретных задач, но универсального функционала, к сожалению, не существует. Для функционалов обмена и корреляции имеется два основных приближения – это приближение локальной плотности и обобщенное градиентное приближение. Их общее описание представлено ниже.

2.2.1 Приближения локальной плотности (LDA)

Одним из часто используемых методов описания обменно-корреляционной энергии электронной системы является приближение локальной плотности (local density approximation, LDA) [156, 157]. В приближении LDA обменно-корреляционная энергия электронной системы

находится из предположения, что плотность обменно-корреляционной энергии, приходящаяся на один электрон в точке **r** объема, заполненного электронным газом, $\varepsilon_{XC}(\mathrm{r})$, равна плотности обменно-корреляционной энергии, приходящейся на электрон однородного газа, который имеет ту же плотность, что и электронный газ в точке **r**. Таким образом

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathrm{r})] = \int \varepsilon_{XC}[n(\mathrm{r})]n(\mathrm{r})d^3\mathrm{r} \tag{2.7}$$

и

$$\frac{\delta E_{XC}[n(\mathrm{r})]}{\delta n[\mathrm{r}]} = \frac{\partial[n(\mathrm{r})\varepsilon_{XC}(\mathrm{r})]}{\partial n(\mathrm{r})}, \tag{2.8}$$

где

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{hom}[n(\mathrm{r})]. \tag{2.9}$$

Приближение локальной плотности предполагает, что функционал обменно-корреляционной энергии является чисто локальным. Существует несколько параметризаций для обменно-корреляционной энергии однородного электронного газа, все из которых приводят к очень похожим результатам полной энергии. В данной работе использовалось приближение LDA в параметризации Сеперли-Алдера [173].

При рассмотрении магнитных систем добавляется спиновая поляризация, которая позволяет перейти к приближению локальной спиновой плотности (Local Spin Density approximation, LSD):

$$E_{xc}^{LSD}[n(\mathrm{r})] = \int \varepsilon_{XC}[n\uparrow(\mathrm{r}), n\downarrow(\mathrm{r})]n(\mathrm{r})d^3\mathrm{r} \tag{2.10}$$

теперь обменно-корреляционный функционал явно учитывает спин, причём $n = n\uparrow + n\downarrow$. При этом плотность намагничивания в рамках спин-разрешенной электронной плотности определяется как разность между плотностями спин-вверх $n\uparrow(r)$ и спин-вниз $n\downarrow(r)$ электронных состояний.

Приближение локальной плотности является точным в пределе высоких плотностей или в пределе слабо меняющегося зарядового распределения. Для слабо-коррелированных материалов, таких как полупроводники и простые металлы, приближение LDA довольно точно описывает структурные и колебательные свойства. Приближение LDA отлично подходит для изучения свойств твёрдых тел, за исключением расчета ширины запрещённых зон в полупроводниках, которые плохо воспроизводятся. В тоже время у этого приближения есть свои недостатки: переоценка кристаллической связи и энергии молекулярной связи,

невозможность описания сильно-коррелированных систем. Множество попыток было предпринято для поиска лучших функционалов, чем LDA. Наиболее распространенными стали градиентные поправки к LDA, которые описываются далее.

2.2.2 Приближение обобщённого градиента (GGA)

Для частичного разрешения проблем, возникающих в приближении локальной плотности, в функционал включают зависимость от градиента плотности. В обобщенном градиентном приближении (generalized gradient approximation, GGA) обменно-корреляционная энергия записывается в виде:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f[n(r), \nabla n(r)] n(r) d^3 r \qquad (2.11)$$

где $\mathrm{f[n(r), \nabla(r)]}$ – некоторая функция локальной плотности и ее градиента, подбираемая таким образом, чтобы расчеты с использованием этой функции давали наиболее близкие к экспериментам результаты.

Для приближения GGA существует ряд параметризаций, позволяющих увеличить точность приближения. Чаще всего в расчетах с применением ТФП используются параметризации PW91 [174] и PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [175]. В данной работе используется параметризация PBE.

2.2.3 Строго ограниченный и соответствующим образом нормированный функционал (SCAN MGGA)

В рамках теории функционала плотности (ТФП) полная энергия электронной системы многих тел может быть записана как сумма членов различных взаимодействий, выраженных посредством электронной плотности, куда входит энергия обмена и корреляции E_{XC}, как обсуждалось выше (подпункт 2.1.1, уравнение 2.1). Концепция алгоритмов аппроксимации для E_{XC} организована на ступенях так называемой “DFT-лестницы Иакова” [176]. Эта лестница начинается с более простых схем и по мере продвижения по ступеням к “небу” возрастает как точность расчетов, так и вычислительные требования. Различные ступени этой лестницы можно представить в таком порядке, начиная с самой нижней: LDA [157, 177], GGA [68, 178], мета-

GGA [179, 180], гибридные функционалы [181] и, наконец, приближение случайных фаз (random phase approximation, RPA) [182].

В полулокальном приближении член обмена и корреляции E_{XC} сводится к единственному интегралу общего вида:

$$E_{XC}[n(\mathrm{r})] = \int \varepsilon_{xc}[n(r), \nabla n(r), \tau(r)] n(r) d^3 r \qquad (2.12)$$

где $n(r) = \sum_{i,\sigma}^{\mathrm{occ}} \left|\psi_{i,\sigma}(r)\right|^2$ – электронная плотность, ∇n – градиент электронной плотности, $\tau_\sigma = \sum_{i}^{\mathrm{occ}} \left|\psi_{i,\sigma}(r)\right|^2$ – плотность положительной орбитальной кинетической энергии, а $\psi_{i,\sigma}(r)$ – орбитали Кона-Шама.

Обычно неэмпирические функционалы строятся так, чтобы максимально точно соответствовать определенным ограничениям. Строго ограниченный и соответствующим образом нормированный SCAN мета-GGA функционал (strongly constrained and appropriately normed meta-GGA, SCAN MGGA) [183] как раз является единственным полулокальным обменно-корреляционным функционалом, который удовлетворяет полному набору из семнадцати известных точных ограничений. Кроме того, SCAN “нормирован надлежащим образом” в том смысле, что он точно фиксирует взаимодействия в атомах редких газов и несвязанных системах (см. дополнительный материал [183]). Ранее известные неэмпирические мета-GGA функционалы, оказались менее точными, по сравнению с GGA в параметризации (PBE) [175] для расчета критических давлений в структурно- фазовых переходах твердых тел [184, 185]. Функционал SCAN meta-GGA устраняет эту проблему, вводя безразмерный параметр

$$\alpha = \frac{(\tau - \tau_w)}{\tau_{unif}} > 0, \qquad (2.13)$$

где $\tau_w = |\nabla n|^2/8n$ – одноорбитальный предел τ, $\tau_{unif} = (3/10)(3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}$ – предел однородной плотности.

Случай $\alpha = 0$ соответствует ковалентным одинарным связям, а $\alpha \approx 1$ – металлическим, а предел $\alpha > 1$ описывает слабые связи. Параметр в диапазоне 0 <α <∞ содержит информацию о норме атомов редкого газа, также некоторую информацию при $\alpha \gg 1$, а норма несвязанного взаимодействия (например, в сжатом Ar_2) содержит больше информации при $\alpha \gg 1$.

2.3 Теорема Блоха

Известно, что каждая волновая функция одноэлектронного Гамильтониана в периодическом кристалле может быть представлена в виде произведения плоской волы и некой функции с периодичностью решетки Бравэ [86]:

$$\psi_i(\mathrm{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\, u_i(\mathbf{r}). \tag{2.14}$$

Периодическая функция $u_i(\mathrm{r})$, в свою очередь раскладывается по дискретному набору плоских волн, чьи волновые вектора являются векторами обратной решетки кристалла:

$$u_i(r) = \sum_{\mathrm{G}} c_{i,\mathrm{G}} \exp(i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})\,, \tag{2.15}$$

где вектора обратной решетки G определяются как **G****l*=2π*m* для всех *l*, где *l* – вектор трансляции кристалла, а m – целое число. Таким образом, каждая электронная волновая функция может быть записана как сумма волн:

$$\psi_i(r) = \sum_{\mathrm{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp(i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r})\,. \tag{2.16}$$

2.4 Базисный набор плоских волн. Энергия обрезания

Для разложения электронной волновой функции можно использовать бесконечный набор плоских волн. Однако, при малой кинетической энергии $(\hbar^2/2m)|\mathrm{k}+\mathrm{G}|^2$, коэффициенты $c_{i,\mathrm{k+G}}$ при разложении плоских волн обычно более значимы, чем коэффициенты при большей кинетической энергии [171]. Таким образом, базисный набор плоских волн может быть ограничен только теми плоскими волнами, которые имеют кинетическую энергию меньшую некоторого порогового значения.

Плоские волны имеют множество положительных свойств, что делает их удобными при проведении практических расчетов: простота в использовании (простая форма матричных элементов Гамильтониана), они ортонормированы, их выбор однозначен и удобен для определения точности расчета (путем увеличения порогового значения энергии).

Использование плоских волн для вычисления сил, действующих на атомы, сводится к вычислению сил Гелмана-Фейнмана (описание дается ниже).

При использовании плоских волн в качестве базиса для электронных волновых функций, уравнения Кона-Шама принимают довольно простую форму. Подставляя уравнение (2.16) в уравнение (2.4) и интегрируя по **r** получаем секулярное уравнение вида:

$$\sum_{\mathrm{G}'}\left[\frac{\hbar^2}{2m}|\mathrm{k}+\mathrm{G}|^2\delta_{\mathrm{GG}'}+V_{ion}(\mathrm{G}+\mathrm{G}')+V_H(\mathrm{G}+\mathrm{G}')+V_{XC}(\mathrm{G}+\mathrm{G}')\right]c_{i,\mathrm{k+G}}=\epsilon_i c_{i,\mathrm{k+G}}. \tag{2.17}$$

В такой форме матрица кинетической энергии является диагональной, а различные потенциалы представлены в виде их Фурье-образов. Решение уравнения (2.17) достигается за счет диагонализации матрицы Гамильтониана, чьи матричные элементы имеют такой вид: $H_{\mathrm{k+G,k+G}}$. Однако решение данного уравнения становится несоизмеримо более трудоемким при учете локализованных не валентных волновых функций электронов близких к ядру. Последнюю проблему можно решить, используя приближение псевдопотенциалов (описание метода приводится ниже).

Энергия обрезания определяет максимальную кинетическую энергию плоской волны, которая будет входить в базисный набор плоских волн. Все волновые вектора *k* используемых плоских волн вместе с базисом обратного пространства G должны удовлетворять следующему выражению [171]:

$$|\mathrm{k}+\mathrm{G}|<G_{cut},\ \text{где}\ E_{cut}=\frac{\hbar^2}{2m}G_{cut}^2. \tag{2.18}$$

В случае, если атомы исследуемого материала оказываются достаточно близки друг к другу (например, при исследовании материалов под давлением), необходимо проводить тесты на сходимость полной энергии системы от энергии обрезания. Очевидно, что при увеличении энергии обрезания, увеличивается количество используемых плоских волн и соответственно возрастает общее время расчёта.

2.5 Метод псевдопотенциала. Метод проекторно-присоединённых волн (PAW)

По мере приближения к области атомного ядра, кинетическая энергия электронов увеличивается, что приводит к очень быстрым осцилляциям волновой функции электронов и

требует большой точности для адекватного численного представления. На рисунке 2.1 представлен потенциал взаимодействия электронов с атомным ядром, чем ближе электрон подходит к ядру, тем глубже на бесконечность уходит потенциал, а значит электронная волновая функция начинает сильнее осциллировать.

Из теоремы Блоха следует, что электронную волновую функцию можно разложить в бесконечный набор плоских волн. Но плоские волны обычно плохо подходят для описания волновых функций из-за их большого числа, требуемого для разложения сильно связанных не валентных орбиталей, сопровождающихся сильными осцилляциями волновых функций.

Идея теории псевдопотенциала состоит в том, чтобы путем некоторой процедуры уменьшить степень осцилляций рассчитываемых валентных волновых функций вблизи ядра атома. Поэтому происходит замена сильного электрон-ионного потенциала более слабым псевдопотенциалом, который определяет все явно выраженные свойства валентных электронов. Приближение псевдопотенциалов позволяет разлагать электронные волновые функции, используя намного меньшее число плоских волн. При этом результирующие волновые функции являются гладкими и хорошо раскладываются по плоским волнам, ценой потери информации о зарядовой плотности и волновых функциях вблизи ядра. Ионный потенциал, волновая функция и соответствующий псевдопотенциал и псевдоволновая функция приведены на рисунке 2.1.

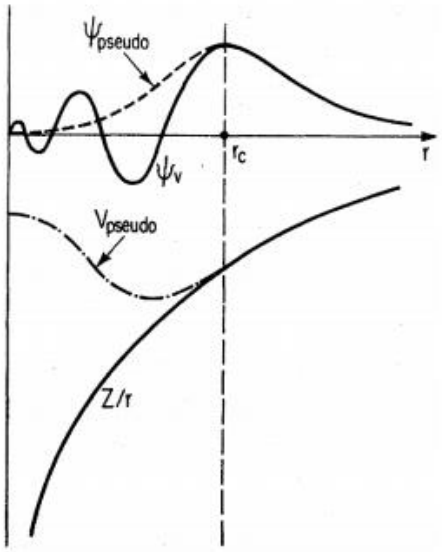


Рисунок 2.1 – Схематическое представление полноэлектронного (сплошная линия) и псевдоэлектронного (пунктирная линия) потенциала и их соответствующих волновых функций. r_C - радиус при котором сходятся полный потенциал и псевдопотенциал, а также сшиваются псевдоволновая фукция с истинной.

Второй важный момент в методе псевдопотенциала заключается в том, что при изменении внешнего химического окружения атома, остовные электроны не меняют своих волновых функций, а меняется только состояние валентных электронов [186]. Рассмотрение свойств только валентных электронов не влияет на общность и полноту решения задачи, так как хорошо известно, что физические свойства твердых тел зависят от поведения валентных электронов в намного большей степени, чем от электронов остова (кора) [171].

Псевдопотенциал конструируется таким образом, чтобы псевдоволновая функция не имела нулей в невалентной области, и, чтобы псевдоволновая функция и потенциал полностью совпадали с соответствующими истинными волновой функции и потенциалом за пределами некоторого граничного радиуса r_c. Кроме того, псевдопотенциал должен сохранять атомные свойства элемента, включая фазовые сдвиги волновой функции и рассеивающие свойства в невалентной области. В силу того, что указанные фазовые сдвиги, вообще говоря, зависят от орбитального момента, в общем случае псевдопотенциал должен быть нелокальным, т.е. зависимым от орбитального момента. Наиболее общая форма псевдопотенциала может быть записана как:

$$\mathrm{V_{NL}} = \sum_{lm} |lm\rangle \mathrm{V}_l \langle lm|, \qquad (2.19)$$

где $|lm\rangle$ – сферические гармоники, а V_l – псевдопотенциал для орбитального момента l. Действуя на электронную волновую функцию этим оператором, волновая функция разлагается на сферические гармоники, каждая из которых умножается на соответствующий псевдопотенциал V_l.

Таким образом, теория псевдопотенциала позволяет свести решение задачи по расчету волновых функций всех электронов атома к задаче о нахождении волновых функций валентных электронов, взаимодействующих с остовными электронами.

В современных расчётах в рамках ТФП, которые реализуются в программных пакетах, например таких, как VASP, как правило используется ***метод проекторно присоединённых плоских волн*** (Projector Augmented Wave, PAW) [9]. Этот метод совмещает в себе простоту метода первопринципного псевдопотенциала и точность полноэлектронных методов.

Суть PAW-метода состоит в разделении волновой функции на две части: псевдоволновые функции внутри заданного граничного радиуса r_c, которые описываются как частичные функции, и внешние (реальные) волновые функции вне этой сферы, описывающиеся плоскими волнами. Эти функции должны совпадать на границе сферы, также должны совпадать их производные.

Реальная полноэлектронная волновая функция отличается от псевдоволновой функции в остовной части атома, а значит различается результирующее распределение электронной плотности реальной системы и псевдоэлектронной плотности в остовной части. Вследствие этого появляется нескомпенсированный мультипольный момент, который может привести к ошибочным результатам. PAW-метод корректирует псевдоволновую функцию по полноэлектронной, тем самым обнуляет нескомпенсированный мультипольный момент в остовной части. То есть PAW-метод представляет собой преобразование гладкой псевдоволновой функции $|\widetilde{\Psi}\rangle$ в полноэлектронную волновую функцию $|\Psi\rangle$ с помощью линейного преобразования:

$$\Psi_k(r) = \hat{\tau}\widetilde{\Psi}_k(r), \tag{2.20}$$

где Ψ_k – истинные волновые функции, $\widetilde{\Psi}_k$ – псевдоволновые функции, $\hat{\tau}$ – линейное преобразование. Зная вид линейного преобразования и применив его к функционалу Кона-Шама, можно получить точное значений энергии системы.

$$|\Psi_n\rangle = |\widetilde{\Psi}_n\rangle + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\widetilde{\phi}_i\rangle\right)\langle\widetilde{p}_i|\widetilde{\Psi}_n\rangle, \tag{2.21}$$

здесь ϕ_i – точная волновая функция, $\widetilde{\phi}_i$ – псевдоволновая частичная функция, $\widetilde{\Psi}n -$ псевдоволновая функция, является вариационной величиной. Суммирование по индексу i производится по узлам решётки R, и по главным квантовым числам: углового момента $L = l, m$ и индексу n энергии ϵ_{nl}. Функции φi и $\widetilde{\varphi} i$ эквивалентны за пределами и непрерывны и дефиринцируемы на поверхности сферы радиуса r_c^l, который часто выбирают равным половине расстояния между ближайшими атомами. Функции проекторы $\tilde{p} i$ обладают свойством $\langle \tilde{p} i|\widetilde{\varphi} j\rangle = \delta ij$.

Далее для точной электронной плотности вводится псеводазарядовая плотность $\tilde{n}(r)$, рассчитанная из псевдоволновых функций. Вводят величины, описывающие зарядовые плотности атомного остова: n_c – полноэлектронная зарядовая плотность данного атома, определяется как сумма точечного заряда плотности ядра n_Z и полноэлектронного заряда.

В методе PAW для воспроизведения точной зарядовой плотности водится компенсационный заряд $\hat{n}$, и выбирается так, чтобы электронная плотность обладала теми же моментами, что и полнопотенциальная в каждой из сфер, ограниченных радиусом r_c^l.

Описание реализации PAW-метода в вычислительном пакете VASP (*Vienna ab initio Simulation Package*) показана в работе [67, 187, 188].

2.6 Теорема Гелмана-Фейнмана

Для получения силы, действующей на ион, нужно воспользоваться следующим уравнением:

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I}. \tag{2.22}$$

При перемещении иона из одного положения в другое, волновые функции должны измениться на самосогласованные собственные состояния/значения Кона-Шама, соответствующие новому положению иона, в данном случае значение энергетического функционала Кона-Шама должно оставаться физически значимым. Изменения в электронных волновых функциях вносят вклад в силу, действующую на ион, что видно по разложению полной производной от полной энергии системы (2.22),

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \psi_i}\frac{d\psi_i}{dR_I} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \psi_i^*}\frac{d\psi_i^*}{dR_I} \tag{2.23}$$

Так как каждая электронная волновая функция является собственным значением Гамильтониана, то сумма последних двух слагаемых в формуле (2.23) сводится к нулю. Поскольку $\partial E/\partial\psi_i^*$ это просто $H\psi_i$, эти два члена можно переписать как:

$$\sum_i \left\langle \frac{\partial \psi_i}{\partial R_I} \middle| H\psi_i \right\rangle + \sum_i \left\langle H\psi_i \middle| \frac{\partial \psi_i}{\partial R_I} \right\rangle. \tag{2.24}$$

Если каждое ψ_i является собственным значением Гамильтониана,

$$H\psi_i = \lambda\psi_i \tag{2.25}$$

Тогда уравнение (2.24) можно записать так:

$$\sum_i \left\langle \frac{\partial \psi_i}{\partial R_I} \middle| \lambda_i\psi_i \right\rangle + \sum_i \left\langle \psi_i\lambda_i \middle| \frac{\partial \psi_i}{\partial R_I} \right\rangle = \sum_i \lambda_i \frac{\partial}{\partial R_I}\langle \psi_i|\psi_i\rangle = 0\,, \tag{2.26}$$

так как $\langle\psi_i|\psi_i\rangle$ является константой.

Если каждая ψ_i является собственным значением Гамильтониана, то частная производная полной энергии Кона-Шама по отношению к положению иона дает реальную физическую силу на ионе. Это заключение называют теоремой Гелмана – Фейнмана [189, 190].

2.7 Методы структурной релаксации

В данном разделе обсуждаются алгоритмы минимизации, реализованные в программном пакете VASP. Суть этих алгоритмов заключается в том, что нужно найти минимум энергии системы, то есть найти ее равновесное состояние. Достигается это посредством релаксации позиций атомов, при этом на каждом шаге атомной релаксации происходит также и минимизация энергии электронной подсистемы.

Для начала обсудим ***алгоритмы оптимизации электронной плотности***. Существует внешний цикл, в котором оптимизируется плотность заряда, и один внутренний цикл, в котором оптимизируются волновые функции. Большинство алгоритмов, реализованных в VASP, используют схему итеративной диагонализации матрицы, основанные на методе сопряженных градиентов [191, 192], блок-схеме Давидсона [193, 194], или методе остаточной минимизации - прямой инверсии в итеративном подпространстве (residual minimization scheme - direct inversion in the iterative subspace, RMM-DIIS) [195, 196].

Для подмешивания плотности заряда используется эффективная схема смешивания Бройдена-Пулая [196-198], которая является типичной блок-схемой в VASP. Начальная плотность заряда и волновые функции являются независимыми величинами. В каждом цикле самосогласования плотность заряда используется для записи Гамильтониана, затем волновые функции оптимизируются итеративно, для того, чтобы приблизится к точному решению этого Гамильтониана. Из оптимизированных волновых функций вычисляется новая зарядовая плотность, которая затем смешивается с плотностью заряда на предыдущем шаге.

При использовании метода сопряженных градиентов и метода остаточной минимизации не пересчитываются точные собственные функции Гамильтониана Кона-Шама. Поэтому дополнительно необходимо диагонализировать Гамильтониан в подпространстве, охватываемом пробными волновыми функциями, и соответствующим образом преобразовать волновые функции (т.е. выполнить унитарное преобразование волновых функций, чтобы Гамильтониан был диагональным в подпространстве, охватывающем преобразованные волновые функции). Этот шаг обычно называют диагонализацией подпространства (или вариационная схема Рэлея-Ритца в подпространстве, охватываемом волновыми функциями):

$$\langle \phi_j | \mathbf{H} | \phi_i \rangle = \mathbf{H}_{ij},$$
$$\boldsymbol{H}_{ij}\boldsymbol{U}_{jk} = \epsilon_k \boldsymbol{U}_{ik}, \qquad (2.27)$$
$$\phi_j \leftarrow \boldsymbol{U}_{jk}\phi_k,$$

Диагонализация подпространства может быть выполнена до или после метода сопряженного градиента или остаточной минимизации.

$$|R_n\rangle = (\mathbf{H} - \mathrm{E})|\phi_n\rangle, \qquad \text{где } \mathrm{E} = \frac{\langle \phi_n | \mathbf{H} | \phi_n \rangle}{\langle \phi_n | \phi_n \rangle} \qquad (2.28)$$

Этот остаточный вектор добавляется к волновой функции ϕ_n, алгоритмы отличаются тем, как это реализуется. Энергия основного состояния также может быть оценена в приближении случайной фазы.

Теперь можно обсудить ***алгоритмы ионной релаксации***. Метод сопряженных градиентов [199], используется для релаксации ионов в их мгновенном состоянии. На первом этапе ионы (и форма ячейки) изменяются вдоль направления наискорейшего спуска (то есть направления рассчитанных сил). Метод сопряженного градиента требует линейной минимизации, которая выполняется в несколько этапов:

Сначала делается пробный шаг – поиск направления, причем длина пробного шага контролируется тегом POTIM. Затем перерасчитываются энергия и силы.

Приблизительный минимум полной энергии вычисляется из кубической (или квадратичной) интерполяции с учетом изменения полной энергии и изменения сил, действующих на ионы, затем выполняется шаг корректировки к приблизительному минимуму энергии.

После корректировочного шага силы и энергия пересчитываются, и проверяется, содержат ли новые проекции силы значительный компонент, параллельный предыдущему направлению. Если это так, то линейная минимизация улучшается за счет использования алгоритма Брента. [199].

Подводя итог: на первом ионном шаге рассчитываются силы для начальной конфигурации ионов; второй шаг – пробный (или шаг предиктора); третий шаг – шаг корректора. Если на этом этапе линейная минимизация линии достаточно точна, выполняется следующий пробный шаг.

Квази-Ньютоновский алгоритм или алгоритм RMM-DIIS [196] также как и предыдущий алгоритм, используется для релаксации ионов в их мгновенном состоянии. Силы и тензор напряжений используются для определения направлений поиска положений равновесия ионов (полная энергия при этом не учитывается). Этот алгоритм быстр и эффективен, так как близок к

локальным минимумам, но в свою очередь плохо работает, если начальные позиции ионов далеки от положений равновесия. Поскольку алгоритм создает аппроксимацию матрицы Гессе, он требует очень точных сил, в противном случае он не будет сходиться. Эффективным способом достижения сходимости по плотности заряда, является установка дополнительных электронных шагов между каждым ионным шагом.

2.8 Метод молекулярной динамики

Описание системы методом молекулярной динамики (МД) предполагает фиксированное положение ионов и размер элементарной ячейки. Вычисление полной энергии системы выполняется традиционными методами диагонализации матрицы. В традиционном молекулярно-динамическом подходе система классических частиц с координатами $\{x_i\}$ взаимодействует посредством потенциала взаимодействия $V[\{x_i\}]$. Для получения конфигурации системы с минимальной энергией, система запускается при высокой температуре, и температура постепенно снижается, пока частицы не достигнут конфигурации $\{x_i\}_0$, которая минимизирует потенциал взаимодействия. Эта процедура схематично проиллюстрирована на рисунке 2.2.

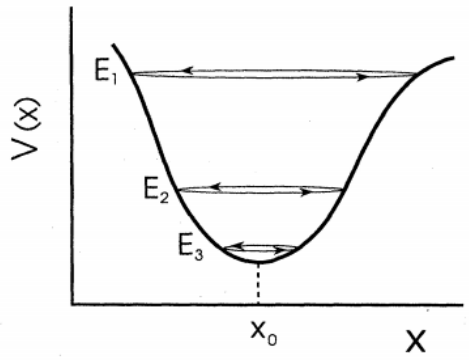


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение процедуры терморелаксации системы в методе молекулярной динамики. Система запускается при высокой (заданной) температуре с полной энергией E_1. Траектория при этой энергии позволяет системе занимать большое количество фазового пространства. Постепенно система охлаждается до энергий E_2, E_3 и т. д., и наконец устанавливается на конфигурации с минимальной энергией.

В 1985 году Роберто Кар и Мишель Парринелло предложили ввести фиктивную динамику для электронных волновых функций, которая ведет к правильному равновесному состоянию системы [200]. Основная идея метода молекулярной динамики Кара - Парринелло

состоит в том, что система взаимодействующих электронов и ионов рассматривается совместно, при этом движение ядер характеризуется набором координат $\{R_I\}$. Функционал энергии Кона-Шама является функцией множества коэффициентов базисного набора плоских волн $\{C_i\}$ и каждый коэффициент можно рассматривать как координату классической «частицы», а электронные степени свободы описываются квантово- механически волновыми функциями $\{\psi_i\}$. Чтобы минимизировать функционал энергии Кона-Шама, этим «частицам» присваивают кинетическую энергию, и система постепенно охлаждается, пока набор координат не достигнет значений $\{C_i\}_0$, что минимизирует функционал. Таким образом, задача на решение собственных состояний Кона-Шама сводится к решению системы классических уравнений движения. Следует подчеркнуть, что функционал энергии Кон-Шама является физически значимым квантово-механически только тогда, когда коэффициенты принимают значения $\{C_i\}_0$.

Лагранжиан всей системы записывается следующим образом:

$$L = \frac{1}{2}\left(\sum_{I}^{ions} M_I \dot{\boldsymbol{R}}_I^2 + \mu \sum_{i}^{electrons} \int d\boldsymbol{r}\left|\dot{\psi}_i(\boldsymbol{r},t)\right|^2\right) - E[\{\psi_i\},\{\boldsymbol{R}_I\}] \tag{2.29}$$

где $E[\{\psi_i\},\{\boldsymbol{R}_I\}]$ – функционал Кона-Шема, μ – фиктивная «масса» электронных орбиталей. Этот Лагранжиан ведет к уравнениям молекулярной динамики для электронов и ядер:

$$M_I \ddot{\boldsymbol{R}}_I = -\nabla_I E\left[\{\psi_i\},\{\boldsymbol{R}_J\}\right] \tag{2.30}$$

$$\mu\ddot{\psi}_i(\boldsymbol{r},t) = -\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\boldsymbol{r},t)} + \sum_j \Lambda_{ij}\psi_j(\boldsymbol{r},t) \tag{2.31}$$

где Λ_{ij} – матрица множителей Лагранжа, возникающая из-за условия ортогональности волновых функций

$$\int d\boldsymbol{r}\psi_i^*(\boldsymbol{r},t)\psi_j(\boldsymbol{r},t) = \delta_{ij}. \tag{2.32}$$

Если в уравнении (2.29) положить $\mu = 0$, то получится Лагранжиан молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера.

Отметим, что на первом шаге молекулярной динамики Кара-Парринелло все равно приходится рассчитывать электронную структуру и функционал плотности Кона-Шама, но далее решаются только системы (2.31) и (2.32).

2.9 Динамика решетки

В данном пункте кратко изложены общие основы динамики решетки кристаллов, расчета термодинамических свойств кристаллов, связанных с колебаниями атомов, а также приведены современные методы расчета динамики решетки из первых принципов, использованные для получения результатов данной работы.

2.9.1 Потенциальная энергия и межатомные силовые константы. Гармоническое приближение

Рассмотрим кристалл при очень низкой температуре и разложим функцию потенциальной энергии вокруг равновесных положений ядер по малому параметру (смещения атомов из положения равновесия) [201]. Первый член при разложении, это энергия системы, с ионами, находящимися в их положениях равновесия, E_0. Если кристалл близок к равновесной конфигурации, то есть с минимальной энергией, то линейный член разложения равен нулю, а первый член является квадратичным относительно смещений атомов:

$$U_{harm} = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{ls\alpha,l't\beta} \Phi_{ls\alpha,l't\beta} u_{ls\alpha} u_{l't\beta}, \tag{2.33}$$

где u_{ls} обозначает смещение атома s в элементарной ячейке l от положения равновесия, α и β компоненты декартовых координат.

Матрица силовых постоянных $\Phi_{ls\alpha,l't\beta}$, заданная второй производной от энергии системы по смещениям атомов из положений равновесия, оценена для всех атомов в их положениях равновесия:

$$\Phi_{ls\alpha,l't\beta} \equiv \frac{\partial^2 U}{\partial u_{ls\alpha} \partial u_{l't\beta}} = \Phi_{s\alpha,t\beta}(R_l - R_{l'}) \tag{2.34}$$

Из-за трансляционной инвариантности матрица силовых констант $\Phi_{lsα,l'tβ}$ зависит от разности положений узлов l, l' ячейки: $R = R_l - R_{l'}$

Матрица силовых постоянных связывает силы, действующие на атомы F_{ls} и смещения $u_{l't}$, это можно увидеть, если продифференцировать уравнение (2.33) и не брать во внимание ангармонические члены высшего порядка:

$$F_{lsα} = -\frac{\partial U}{\partial u_{lsα}} = -\sum_{l'tβ} \Phi_{lsα,l'tβ} u_{l'tβ}, \tag{2.35}$$

В квазигармоническом приближении (приставка “квази” указывает на то, что матрица силовых постоянных может зависеть от объема), функция потенциальной энергии U_{harm} полностью определяет физические свойства системы и, в частности, свободную энергию Гельмгольца, которая принимает форму:

$$F(V,T) = E_0(V) + F_{harm}(V,T), \tag{2.36}$$

где V – объем и T – температура системы, F_{harm} – свободная энергия системы, связанная с колебаниями атомов, имеющая аналитический вид в гармоническом приближении:

$$F_{harm} = k_B T \sum_n \ln\left(2\sinh\left(\hbar\omega_n / 2k_B T\right)\right), \tag{2.37}$$

где ω_n – частота n-й колебательной моды кристалла, k_B – постоянная Больцмана. В периодическом кристалле колебательные моды могут быть охарактеризованы волновым вектором $\mathbf{q}$, и для каждого такого волнового вектора существуют три колебательные моды для каждого атома в элементарной ячейке. Если частота -моды в волновом векторе $\mathbf{q}$ обозначается через $\omega_{\boldsymbol{q}s}$, то колебательная свободная энергия равна:

$$F_{harm} = k_B T \sum_{\mathbf{q}s} \ln\left(2\sinh\left(\hbar\omega_{\boldsymbol{q}s} / 2k_B T\right)\right), \tag{2.38}$$

В бесконечном кристалле значимой величиной является свободная энергия, приходящаяся на примитивную ячейку, которая определяется как:

$$F_{harm} = \frac{k_B T}{\Omega} \int\limits_{BZ} \mathrm{d}\mathbf{q} \sum_{s} \ln\left(2\sinh\left(\hbar\omega_{\mathbf{q}s}/2k_B T\right)\right), \tag{2.39}$$

где $\Omega = (2\pi)^3 / V$ – объем зоны Бриллюэна (ЗБ). В дальнейшем под F_{harm} будет подразумеваться свободная энергия Гельмгольца идеального кристалла, приходящаяся на примитивную ячейку.

Эквивалентный способ вычисления вышеуказанного интеграла, это запись выражения через фононную плотность состояний $g(\omega)$:

$$F_{harm} = k_B T \int\limits_{0}^{\infty} \mathrm{d}\omega g(\omega) \ln\left(2\sinh\left(\hbar\omega/2k_B T\right)\right), \tag{2.40}$$

где $g(\omega)\mathrm{d}\omega$ пропорционально числу фононов с частотой в интервале от ω до $\omega + d\omega$, а $g(\omega)$ нормировано так, что интеграл от нуля до + ∞ равен числу фононных ветвей (в три раза больше, чем количество атомов в примитивной ячейке).

Частоты колебаний $\omega_{\boldsymbol{qs}}$ являются квадратным корнем из собственных значений динамической матрицы $D_{s\alpha,t\beta}(\mathbf{q})$, определяемых как:

$$D_{s\alpha,t\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \sum_{l} \Phi_{ls\alpha,0t\beta} \exp\left[\mathrm{i}\mathbf{q}(\mathbf{R}_0 + \boldsymbol{\tau}_t - \mathbf{R}_l - \boldsymbol{\tau}_s)\right], \tag{2.41}$$

где выражение $\mathbf{R}_l + \boldsymbol{\tau}_s$ представляет собой положение равновесия атома s с массой M_s в примитивной ячейке l, и сумма пробегает бесконечное число примитивных ячеек в кристалле. Если полная матрица силовых постоянных известна, то $D_{s\alpha,t\beta}$ и, следовательно, частоты $\omega_{\boldsymbol{qs}}$ могут быть получены при любом $\mathbf{q}$.

2.9.2 Расчет термодинамических свойств. Квазигармоническое приближение

Свободная энергия Гельмгольца $F(V,T)$ характеризует систему при заданной температуре T и объеме V:

$$F(V,T) = E - TS = E_0 + E_{vib} - TS_{vib} = F_0 + F_{vib}, \tag{2.42}$$

где E_0 – внутренняя энергия статической решетки при $T = 0$; E_{vib} – часть внутренней энергии, связанная с тепловым движением атомов (включая энергию нулевых колебаний); S – энтропия системы. Под тепловым движением имеются ввиду ангармоничные колебания решетки в целом. В дальнейшем предполагается, что в (1) роль электронов сводится к неявному вкладу во внутреннюю энергию E_0, а энтропия системы связана только с колебаниями решетки. В дальнейшем мы будем рассматривать только часть свободной энергии, связанную с колебаниями. F_{vib} в гармоническом приближении можно представить как:

$$F_{vib} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{q},\nu} \hbar\omega_{\mathbf{q},\nu}(V) + k_B T \sum_{\mathbf{q},\nu} \ln\left[1 - \exp\left(-\hbar\omega_{\mathbf{q},\nu}(V)/k_B T\right)\right], \tag{2.43}$$

где $\mathbf{q}$ и ν – волновой вектор и индекс зоны соответственно; $\omega_{\mathbf{q},\nu}$ - фононная частота. Удельная теплоемкость колебаний при постоянном объеме C_V и энтропия S может быть рассчитана как функция температуры с использованием следующих соотношений:

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F_{vib}}{\partial T^2}\right)_V = \sum_{\mathbf{q},\nu} k_B \left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},\nu}}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},\nu}}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},\nu}}{k_B T}\right) - 1\right]^2}, \tag{2.44}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F_{vib}}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{2T}\sum_{\mathbf{q},\nu} \hbar\omega_{\mathbf{q},\nu}\, coth\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},\nu}}{2k_B T}\right) - k_B \sum_{\mathbf{q},\nu} ln\left[2sinh\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},\nu}}{2k_B T}\right)\right] \tag{2.45}$$

Удельная теплоемкость при постоянном давлении C_P и удельная теплоемкость C_V постоянного объема связаны как

$$C_P = C_V + \alpha^2 BVT \tag{2.46}$$

где α, B, V и T представляют собой коэффициент линейного теплового расширения, объемный модуль, объем и температуру системы соответственно.

В данной работе теплоемкость при постоянном давлении C_P вычислялась не посредством выражения (5). Здесь в понятие “квазигармоническое приближение” вводится объемная зависимость фононных частот как часть ангармонического эффекта. Часть температурного эффекта может быть включена в общую энергию электронной структуры через свободную энергию фононов (энергию Гельмгольца) при постоянном объеме. Но то, что требуется знать,

это тепловые свойства при постоянном давлении. Поэтому нужно преобразование из функции, зависящей от объема (V), в функцию, зависящую от давления (P). Свободная энергия Гиббса (F_{Gibbs}) определяется при постоянном давлении путем преобразования:

$$F_{Gibbs}(T,P) = min\left[\mathrm{U(V)} + F_{phon}(\mathrm{T,V}) + \mathrm{pV}\right]_V, \quad (2.47)$$

где $min\left[\mathrm{U(V)} + F_{phon}(\mathrm{T,V}) + \mathrm{pV}\right]_V$ означает найти уникальное минимальное значение в скобках путем изменения объема. Поскольку зависимость энергии от объема в электронных и фононных структурах различны, объем, дающий минимальное значение энергетической функции в квадратных скобках, смещается от значения, рассчитанного только для электронной структуры, даже при 0 К. При увеличении температуры объемная зависимость свободной энергии фононов изменяется, соответственно равновесный объем при заданных температурах изменяется. Так квазигармоническое приближение может быть реализовано в численном моделировании [202].

2.9.3 Современные методы расчета динамики решетки в рамках теории функционала электронной плотности

Одной из важнейших задач в материаловедении является расчет свободной энергии Гиббса в различных внешних условиях, которая необходима для построения фазовых диаграмм, определения устойчивости кристаллических структур и дефектов, прогнозирования химических реакций [203]. На сегодняшний день возможность точного расчета свободной энергии без привлечения экспериментальных данных является актуальной задачей, поскольку эксперименты в широком диапазоне внешних условий затруднены в плане осуществления. Этот вопрос также актуален при разработке новых материалов, когда должен удовлетворяться критерий фазовой устойчивости [204].

Значительный вклад в свободную энергию твердых тел вносит тепловое движение атомов. Следовательно, необходим метод, который воспроизводит динамику решетки с максимально возможной точностью.

В настоящее время существует много методов описания динамики решетки и расчета свободной энергии. К ним относятся, например: квазигармоническое приближение, методы самосогласованной динамики решетки (the self-consistent ab initio lattice dynamics, SCAILD) [12, 158, 159], расчет по автокорреляционной функции скорости [161-163], метод возмущенного функционала электронной плотности (density functional perturbation theory, DFPT) [205-207], метод температурно-зависимого эффективного потенциала (temperature dependent effective

potential, TDEP) [168, 169], и метод термодинамического интегрирования [164-166]. Все они имеют свои положительные и отрицательные стороны, а также различные вычислительные затраты. В следующих пунктах будет приведено описание методов, которые были использованы в данной работе.

2.9.3.1 Метод малых смещений

Как было указано выше, стабильные кристаллические системы при низкой температуре можно описать, разложив потенциальную энергию вблизи положений равновесия атомов. Движения атомов вокруг этих положений равновесия могут быть описаны в гармоническом приближении и характеризуются глобальными колебаниями, называемыми фононами, которые могут быть идентифицированы векторами в зоне Бриллюэна кристалла, и для каждого атома в примитивной ячейке имеется три фононных ветви. Задача состоит в том, чтобы вычислить частоты этих фононов для любого произвольно выбранного вектора $\mathbf{q}$ в зоне Бриллюэна.

Так называемый ***метод малых смещений*** предназначен для вычисления матриц силовых постоянных и получения фононных частот в кристаллах, а также получения термодинамических свойств.

В данной работе использовался метод малых смещений, реализованный в программном пакете Phonopy [208]. Для имитирования бесконечного кристалла и для учета дальнодействующего взаимодействия между атомами генерируется суперячейка, путем дублирования примитивной ячейки в пространстве. Далее выбирается атом в примитивной ячейке, который смещается на небольшую величину, по умолчанию в Phonopy она составляет 0.01 А. Далее рассчитываются силы, действующие на все атомы в кристалле, они используются для построения матрицы силовых постоянных. Затем матрица силовых постоянных используется для вычисления динамической матрицы при любом выбранном -векторе в зоне Бриллюэна, а диагонализация динамической матрицы обеспечивает квадраты фононных частот.

Матрицы силовых постоянных кристалла методом малых смещений,

$\Phi_{ls\alpha,jt\beta} = \Phi_{\alpha,\beta}(\mathbf{R}_j + \boldsymbol{\tau}_t - \mathbf{R}_i - \boldsymbol{\tau}_s)$,

где $\mathbf{R}_i$ – вектор решетки, соединяющей разные примитивные ячейки, $\boldsymbol{\tau}_s$ – положение атома s в примитивной ячейке, а α и β – декартовы компоненты. В принципе, компоненты $\Phi_{ls\alpha,jt\beta}$ являются ненулевыми для сколь угодно больших расстояний $|\mathbf{R}_j + \boldsymbol{\tau}_t - \mathbf{R}_i - \boldsymbol{\tau}_s|$, но на практике они быстро затухают с расстоянием, так что ключевая проблема в достижении фиксированной точности это нахождение расстояния “обрезания”, за пределами которого

составляющими компонентами матрицы можно пренебречь, т.е. подбор размера суперъячейки для атомов которой и производится расчет сил.

2.9.3.2 Метод возмущенного функционала электронной плотности

Метод линейного отклика или методом возмущенного функционала электронной плотности (density-functional perturbation theory, DFPT) для решения задачи о колебательном спектре кристалла был предложен Зейном [209], Гонзе [205] и Барони [206]. Отклик электронной плотности $\partial n_R(r)/\partial\lambda_i$ может быть определен линеаризацией уравнений для плотности заряда, выражения для самосогласованного потенциала и одноэлектронного уравнения Шредингера. Линеаризация выражения для плотности заряда приводит к уравнению:

$$\Delta n(r) = 4\,Re\sum_{n=1}^{\frac{N}{2}}\psi_n^*(r)\Delta\psi_n(r), \tag{2.48}$$

где оператор конечной разности Δ^λ определяется как:

$$\Delta^\lambda F = \sum_i \frac{\partial F_\lambda}{\partial\lambda_i}\Delta\lambda_i. \tag{2.49}$$

Поскольку внешний потенциал (как невозмущенный, так и возмущенный) действителен, то каждая собственная функция уравнения Кона-Шама и ее комплексное сопряжение вырождены. Как следствие, мнимая часть суммы, появляющейся в формуле (2.48) исчезает.

Изменение Кон-Шамовских орбиталей получено с помощью стандартной теории возмущений первого порядка:

$$(H_{SCF} - \epsilon_n)|\Delta\psi_n\rangle = -(\Delta V_{SCF} - \Delta\epsilon_n)|\psi_n\rangle, \tag{2.50}$$

где

$$H_{SCF} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{SCF}(\boldsymbol{r}) \tag{2.51}$$

H_{SCF} – является невозмущенный Гамильтониан Кон-Шама.

$$\Delta V_{SCF}(\boldsymbol{r}) = \Delta V_{ext}(\boldsymbol{r}) + \int \frac{\Delta n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d^3 r' + \frac{dv_{xc}}{dn}|_{n=n(\boldsymbol{r})} \Delta n(\boldsymbol{r}), \quad (2.52)$$

где $\Delta V_{SCF}(\boldsymbol{r})$ – поправка первого порядка к самосогласованному потенциалу, $\Delta\epsilon_n = \langle\psi_n|\Delta V_{SCF}|\psi_n\rangle$ – поправка первого порядка к Кон-Шамовским собственным значениям. В литературе уравнение (2.50) называется уравнением Штернхеймера [210]. Поправки первого порядка к собственным функциям невозмущенного Гамильтониана даются выражением:

$$\Delta\psi_n(\boldsymbol{r}) = \sum_{n \neq m} \psi_m(\boldsymbol{r}) \frac{\langle\psi_m|\Delta V_{SCF}|\psi_n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}. \quad (2.53)$$

Отклик электронной плотности определяется как:

$$\Delta n(\boldsymbol{r}) = 4 \sum_{n}^{N/2} \sum_{n \neq m} \psi_n^*(\boldsymbol{r}) \psi_m(\boldsymbol{r}) \frac{\langle\psi_m|\Delta V_{SCF}|\psi_n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (2.54)$$

Уравнение (2.54) показывает, что вклады от занятых состояний компенсируются, так что суммирование по одному из индексов можно рассматривать как связанный только с состояниями проводимости. Вышеописанная процедура линеаризации подходит для полупроводников и изоляторов, которые имеют четко разделенные валентные состояния и зоны проводимости. Обобщение на случай металлов было сделано Джиронколи [211].

2.9.3.3 Метод температурно-зависимого эффективного потенциала и учет ангармонизма

Метод температурно-зависимого эффективного потенциала (temperature dependent effective potential, TDEP) позволяет получить ангармонический фононный спектр при заданной температуре, также построить потенциалы Гиббса и Гельмгольца исследуемых фаз с учтенным ангармоническим вкладом [168, 169].

В качестве основных входных параметров в этом методе используются смещения атомов из положений равновесия и возникающие при этом силы. Эти данные легче всего получить из расчетов по молекулярной динамике (МД) (ab initio или с модельными потенциалами), когда на каждом шаге МД сохраняются «кадры» с координатами атомов и действующими на них силами.

В методе TDEP используется модельный Гамильтониан, описывающий динамику решетки в гармоническом приближении. При описании метода будем придерживаться работы [10]:

$$\hat{H} = U_0 + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2}\sum_{ij} \mathbf{u}_i \overline{\overline{\mathbf{\Phi}}}_{ij} \mathbf{u}_j, \tag{2.55}$$

где $\boldsymbol{p}_\text{i}$ и $\boldsymbol{u}_\text{i}$ – вектора импульса и смещения i-го атома, соответственно, $\overline{\overline{\Phi}}$ – матрица силовых констант, а U_0 – самосогласованный параметр модельного Гамильтониана (см. [169]). Этот Гамильтониан отличается от энергии основного состояния при равновесном положении атомов при нулевой температуре, обычно используемой в гармоническом или квазигармоническом приближениях, из-за температурно-зависящей перенормировки поверхности потенциальной энергии. Матрица силовых констант $\overline{\overline{\Phi}}$ определяется таким образом, чтобы вектор гармонических сил, действующих на каждый из N_a атомов ячейки в модели (1) $\boldsymbol{F_t^H} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{f_{t,1}^H} \\ \boldsymbol{f_{t,2}^H} \\ \vdots \\ \boldsymbol{f_{t,N_a}^H} \end{pmatrix}$, определяемый неизвестной матрицей $\overline{\overline{\Phi}}$ и известными смещениями $\boldsymbol{U_t} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{u_{t,1}} \\ \boldsymbol{u_{t,2}} \\ \vdots \\ \boldsymbol{u_{t,N_a}} \end{pmatrix}$ на каждом шаге молекулярной динамики t, отличался как можно меньше от вектора “реальных” ангармонических сил $\boldsymbol{F_t^{MD}} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{f_{t,1}^{MD}} \\ \boldsymbol{f_{t,2}^{MD}} \\ \vdots \\ \boldsymbol{f_{t,N_a}^{MD}} \end{pmatrix}$, полученного напрямую из молекулярной динамики. Наиболее оптимальное решение для $\overline{\overline{\Phi}}$ достигается тогда, когда разница упомянутых сил минимальна:

$$\underset{\overline{\overline{\Phi}}}{min} \Delta \boldsymbol{F} = \frac{1}{N_t} \sum_{t,i} \left| \boldsymbol{f}_{t,i}^{MD} - \boldsymbol{f}_{t,i}^{H} \right| \tag{2.56}$$

В общем случае мы имеем $9N_a^2$ неизвестных компонент силовой матрицы $\overline{\overline{\Phi}}$, при этом на каждом шаге МД мы получаем систему $3N_\text{a}$ линейных уравнений относительно неизвестных компонент матрицы:

$$\boldsymbol{F}_t^{MD} \approx \boldsymbol{F}_t^{H} = \overline{\overline{\Phi}}\boldsymbol{U}_t \tag{2.57}$$

при этом, если бы система описывалась модельным Гамильтонианом (2.55) точно, то равенство было бы строгим и, используя $N_t = 3N_a$ шагов молекулярной динамики, мы бы имели определенную систему линейных уравнений [10]. Однако, матрица $\overline{\overline{\Phi}}$, получаемая решением такой системы линейных уравнений не минимизирует (2.56), поэтому необходимо иметь переопределенную систему, построенную на значительно большем числе шагов молекулярной динамики, которая может быть решена минимизацией квадрата евклидовой нормы невязки $\frac{1}{N_t}\sum_{t=1}^{N_t}\left|\boldsymbol{F}_t^{MD} - \overline{\overline{\Phi}}\boldsymbol{U}_t\right|^2 = \frac{1}{N_t}\left\|\left(\boldsymbol{F}_1^{MD} \dots \boldsymbol{F}_{N_t}^{MD}\right) - \overline{\overline{\Phi}}\left(\boldsymbol{U}_1 \dots \boldsymbol{U}_{N_t}\right)\right\|^2$, что дает решение для $\overline{\overline{\Phi}}$ методом наименьших квадратов. Известный способ найти такое решение – использование псевдообращения Мура-Пенроуза:

$$\overline{\overline{\Phi}} = \left(\boldsymbol{F}_1^{MD} \dots \boldsymbol{F}_{N_t}^{MD}\right)\left(\boldsymbol{U}_1 \dots \boldsymbol{U}_{N_t}\right)^{+} \tag{2.58}$$

Определенная таким образом матрица силовых констант дает наилучшее гармоническое описание фононного спектра, свободной энергии или других свойств ангармоничного кристалла при любой заданной температуре, что существенно расширяет возможности вычислительной физики твердого тела по сравнению с методами теории возмущения (пункт 2.10.7) и малых смещений (пункт 2.10.6).

Отметим, что симметрия кристалла накладывает ограничения на матрицу силовых констант, что позволяет уменьшить количество неизвестных компонент матрицы на порядки, что существенно снижает необходимое количество шагов молекулярной динамики (см. сходимость решения для матрицы силовых констант и свободной энергии кристалла по отношению к числу шагов молекулярной динамики в оригинальных работах авторов [168, 169]).

2.10 Уравнения состояния твёрдых тел при нулевой температуре

Для нахождения равновесного объема систем, исследуемых в данной работе, использовалось изотермическое уравнение третьего порядка Бирча-Мурнагана [212, 213], которое описывает соотношение между объемом тела и давлением, которому оно подвергается. Как известно, основное состояние системы характеризуется минимумом полной энергии.

Объем, соответствующий основному состоянию с почти нулевым давлением, считается равновесным. В данной работе рассматриваются только расчёты при T = 0 K.

Для нахождения минимума полной энергии системы задается некоторое количество объемов и на каждом из них рассчитывается полная энергия. Имея такой набор данных объемов и соответствующих им энергий, получают приближенную зависимость E(V), которая позволяет рассчитать давление, модуль всестороннего сжатия и производную модуля всестороннего сжатия из частных производных по объёму.

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} \tag{2.59}$$

$$B = -V\frac{\partial P}{\partial V} = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \tag{2.60}$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} = -\frac{V}{B}\frac{\partial B}{\partial V} \tag{2.61}$$

Уравнение состояния Бирча- Мурнагана это модельное описание давления как функции от отношения объемов относительно равновесного $\xi = V_0/V$, вплоть до третьего порядка по ξ:

$$P = \frac{3B_0}{2}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}}\right] \times \left[1 + \frac{3}{4}(B_0' - 4)\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]\right] \tag{2.62}$$

где V_0 и V – объем тела в несжатом и сжатом состоянии.

Проинтегрировав (2.62) в соответствии с (2.59), получим выражение для энергии как функции объёма и модуля упругости:

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16}V_0B_0 \times \left\{\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^2\left[6 - 4\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}\right]\right\}, \tag{2.63}$$

где E_0 – минимум полной энергии системы; V_0 – равновесный объем системы (объем элементарной ячейки, при котором полная энергия минимальна); B_0 – объемный модуль сжатия (модуль всестороннего сжатия); B_0' - производная по давлению от объемного модуля.

Глава 3
Исследование системы Pd-H

В этой главе были рассчитаны параметры основного состояния, как для чистого палладия, так и для гидридов Pd_nH с различной концентрацией (n = 1, 4, 32). Были проведены исследования взаимодействия водорода с подрешеткой палладия. Представлены результаты теоретического расчета свойств основного состояния, оптических колебаний атома водорода в Г-точке, а также фононные спектры при T=0 К и 300 К для PdH. Расчеты проведены в рамках теории функционала электронной плотности (ТФП) с использованием пакета программ Vienna ab initio simulation package) (VASP) [187]. Пакет программ QuantumESPRESSO (QE) [214] использован для расчета гармоничного фононного спектра PdH при T=0 K в рамках возмущенного функционала электронной плотности (DFPT) [205-207].

3.1. Детали расчета

Структуры гидридов PdH и Pd_4H моделировались элементарной ячейкой ГЦК-палладия, в которых атом водорода занимал все и четверть всех возможных октаэдрических позиций соответственно, а решетка $Pd_{32}H$ моделировалась кубической суперячейкой размером 2 × 2 × 2, в которой атом водорода занимал лишь одну октопору. Для нахождения равновесных параметров решетки структуры были отрелаксированы по объему, в суперъячейке были также отрелаксированы атомные позиции.

Потенциалы взаимодействия V(δ/a) атома водорода с подрешеткой палладия, которые позволяют рассчитать оптическую частоту колебания водорода, соответствующую частоте колебания в Г-точке рассчитаны при T = 0 K с использованием VASP. Для этого атом водорода сдвигался из центра октопоры вдоль трех высоко-симметричных направлений [100], [110] и [111] как показано на рисунке 3.1 на расстояние δ/a (смещение дано в единицах параметра решетки), далее рассчитывается полная энергия такой конфигурации E(δ/a), затем из этой энергии вычитается полная энергия идеального кристалла E(0). За начальную энергию принимается энергия идеальной структуры с атомом водорода в центре октопоры. При сдвиге в направлении [100] атом водорода пройдет самое кратчайшее расстояние от центра октопоры, так как натолкнется на атом палладия, лежащий на грани решетки. При сдвиге в направлении [110] атом водорода пройдет через середину ребра октопоры, или через так называемую седловую точку S_{110}, находящуюся между двумя атомами палладия, и перейдет в область

соседней октопоры. В направлении [111] атом водорода проходит через седловую точку S_{111}, лежащую в середине плоскости, разделяющей октопору от тетрапоры. Далее водород окажется внутри тетрапоры.

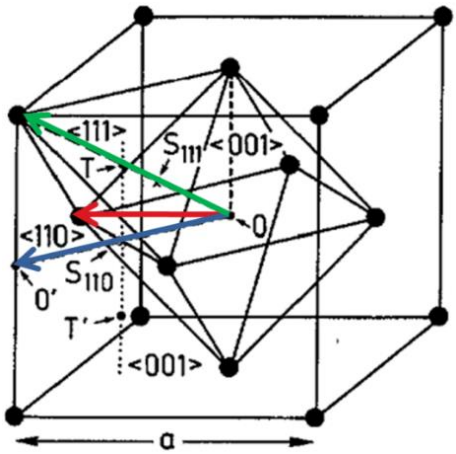


Рисунок 3.1 – ГЦК решетка гидрида палладия с атомом водорода в центре октопоры. Точка О – центр октопоры; точками Т и Т' помечены центры тетрапор.

Фононные спектры в гармоническом приближении при Т=0 К были получены с помощью возмущенного функционала электронной плотности (DFPT), реализованного в QE. Для моделирования методом молекулярной динамики (МД) была использована суперъячейка, построенная на базе примитивной ГЦК-ячейки палладия размером 4 × 4 × 4, содержащая 64 атома Pd и 64 атома H. Моделирование проводилось с помощью пакета программ VASP с использованием термостата Нозе-Гувера [215-217] (при температуре T = 300 K), который позволяет получить канонический ансамбль. Использован шаг МД величиной 1 фемто-секунд, что более чем в 50 раз меньше периода характерных водородных колебаний в металле [2]. Число шагов составило 4500, в равновесие система пришла менее чем за тысячу шагов. Набор позиций атомов на каждом из оставшихся 3500 шагов МД и соответствующие им силы были использованы для определения ангармонического фононного спектра методом TDEP.

Описание электрон ионного взаимодействия было осуществлено методом проекторно присоединенных волн (PAW) [67]. Для учета обмена и корреляции в электронном газе использовано приближение локальной плотности (LDA) и приближение обобщенного градиента (GGA).

Были проведены тесты на сходимость по **k**–точкам и энергии обрезания плоских волн. При вычислении гармонического фононного спектра для интегрирования по ЗБ использована сетка k-точек 18 × 18 × 18; для вычисления колебательных потенциалов PdH и Pd4H была выбрана сетка 16 × 16 × 16, а для $Pd_{32}H$ – 8 × 8 × 8. В случае молекулярной динамики плотность сетки была уменьшена до 4 × 4 × 4. Расчеты были проведены с использованием «холодного»

размытия – Маффесселя−Пакстона [218]. Энергия обрезания плоских волн для всех структур была выбрана энергия равная 325 эВ.

Во всех расчетах с использованием QE применялось “холодное” размытие Марзари−Вандербильдта [186]. В случае QE использована энергия обрезания плоских волн 70 Ry.

3.2 Равновесные параметры решетки при наводораживании палладия

Зависимость значения полной энергии от объема элементарной ячейки была рассчитана для каждой из исследуемых структур. Полученные данные аппроксимировали уравнением состояния Бирча-Мурнагана третьего порядка, минимум энергии системы и соответствующий ей объем ячейки соответствует основному состоянию системы. Данные расчетов и полученные функции в двух приближениях LDA и GGA для всех структур показаны на рисунках 3.2 и 3.3 соответственно.

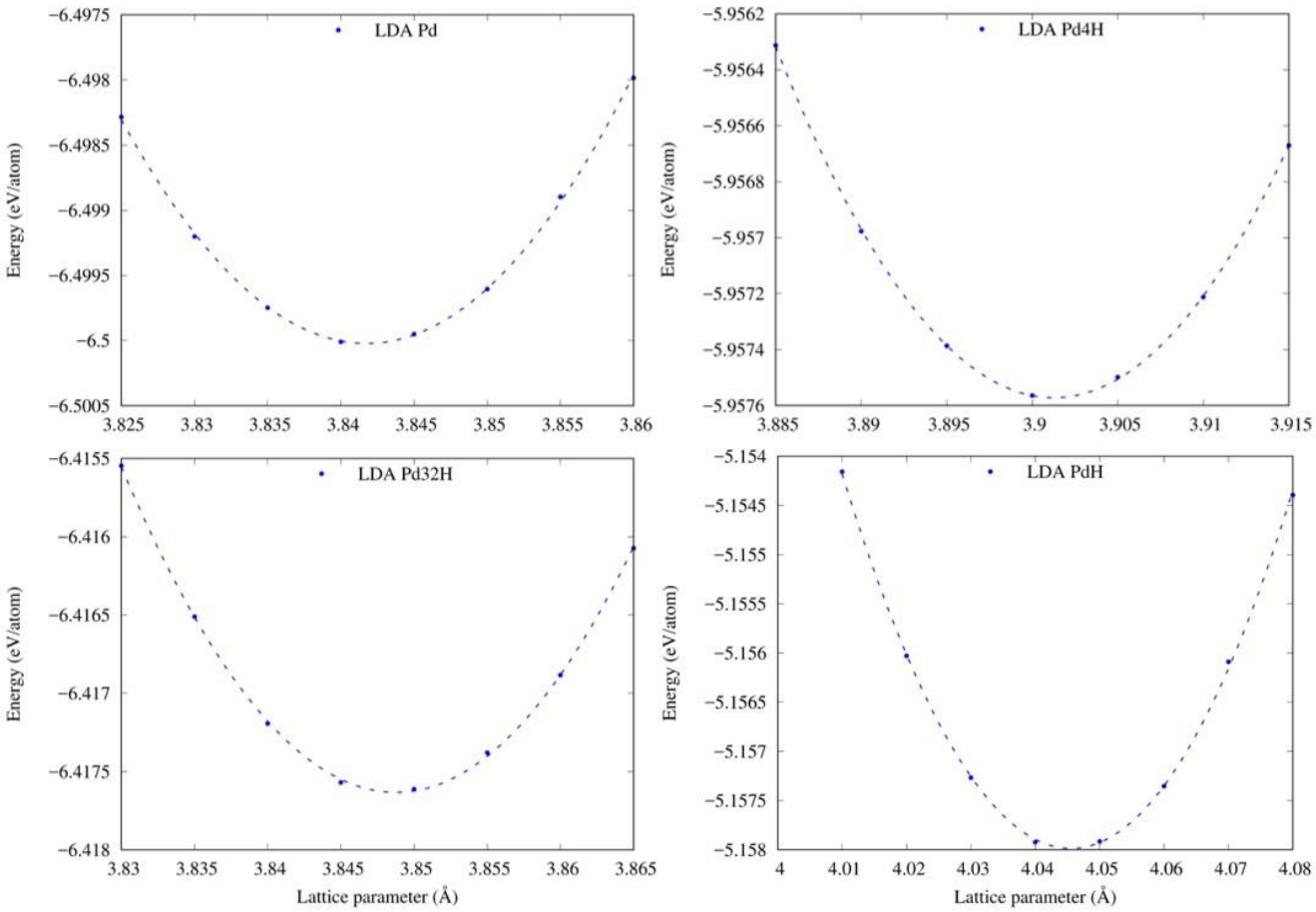


Рисунок 3.2 – Уравнение состояния Бирча-Мурнагана для Pd и Pd_nH (n = 1, 4, 32) в приближении LDA.

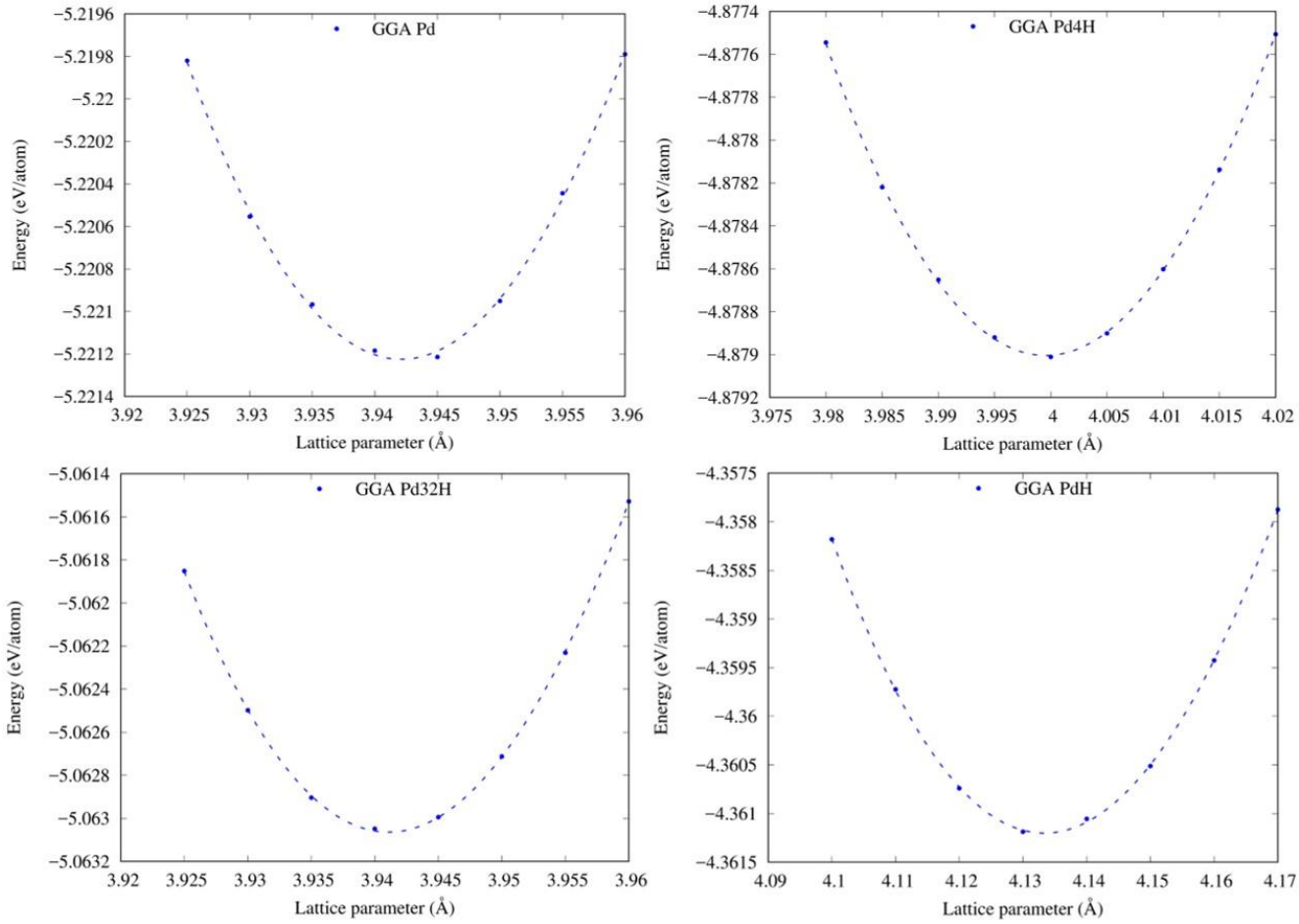


Рисунок 3.3 – Уравнение состояния Бирча-Мурнагана для Pd и Pd_nH (n = 1, 4, 32) в приближении в GGA.

Полученные значения равновесных параметров для чистого Pd и гидридов Pd_nH (n = 1, 4, 32) приведены в таблице 3.1 в сравнении с экспериментальными и теоретическими данными. Отклонение расчетных данных от экспериментальных и теоретических составляет менее одного процента.

Таблица 3.1 – Равновесные параметры решетки чистого Pd и гидридов Pd_nH (n = 1, 4, 32).

Гидрид	Параметр решетки, Å		
	Наст. работа	Эксперимент	Теория
Pd	3.836 (LDA), 3.937 (GGA)	3.88 [219], 3.89 [19]	3.85 [220]
$Pd_{32}H$	3.845 (LDA), 3.945 (GGA)	3.89 [219, 221]	3.88 [19]
Pd_4H	3.895 (LDA), 3.992 (GGA)	3.95 [222]*	3.94 [3]
PdH	4.035 (LDA), 4.120 (GGA)	4.09 [220]*	4.04 [220], 4.06 [223], 4.07 [3, 19, 224]

* в работе [220] использовалась линейная экстраполяция

Эти же данные изображены на рисунке 3.4, где можно увидеть небольшое отклонение от закона Вегарда. График наглядно показывает, что приближение LDA дает немного заниженные результаты относительно экспериментальных, а GGA наоборот, слегка завышает их. С возрастанием концентрации водорода в гидриде объем элементарной ячейки увеличивается за счет того, что атом водорода раздвигает соседние атомы, увеличивая расстояния между ними. В связи с этим для структуры $Pd_{32}H$ была проведена атомная релаксация с целью определения равновесной геометрии решетки. Максимальное отклонение атомов палладия, образующих октопору, составляет 0,027 Å.

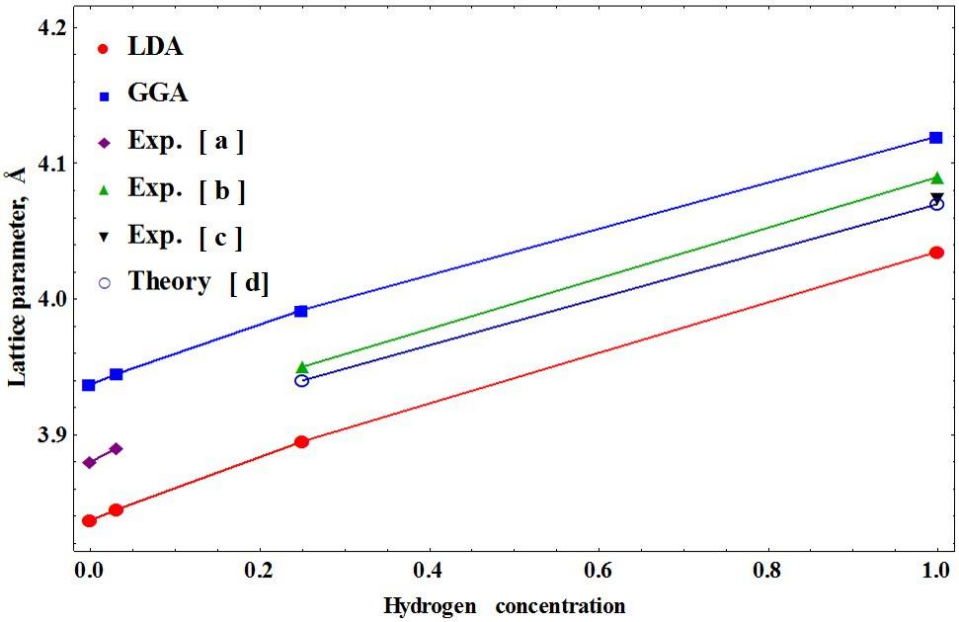


Рисунок 3.4 – Зависимость равновесного параметра решетки от концентрации водорода в гидриде палладия Pd_nH (n = 1, 4, 32). Экспериментальные данные: a – [221], b – [220], c – [222]; теоретический расчет d – [3].

3.3 Потенциалы взаимодействия водорода с подрешеткой палладия

Колебательный потенциал водорода внутри ячейки палладия, может зависеть от концентрации внедренного водорода как за счет расширения ячейки палладия при наводораживании, так и за счет дополнительно появляющегося взаимодействия водород-водород и водород-металл. На рисунке 3.5 представлены сечения потенциального ландшафта водорода во всем объеме ячейки вдоль высокосимметричных направлений. Расчеты проводились в приближениях LDA и GGA для трех концентраций Pd_nH (n = 1, 4, 32), также на рисунке представлены теоретические расчеты в приближении LDA, взятые из работы [3].

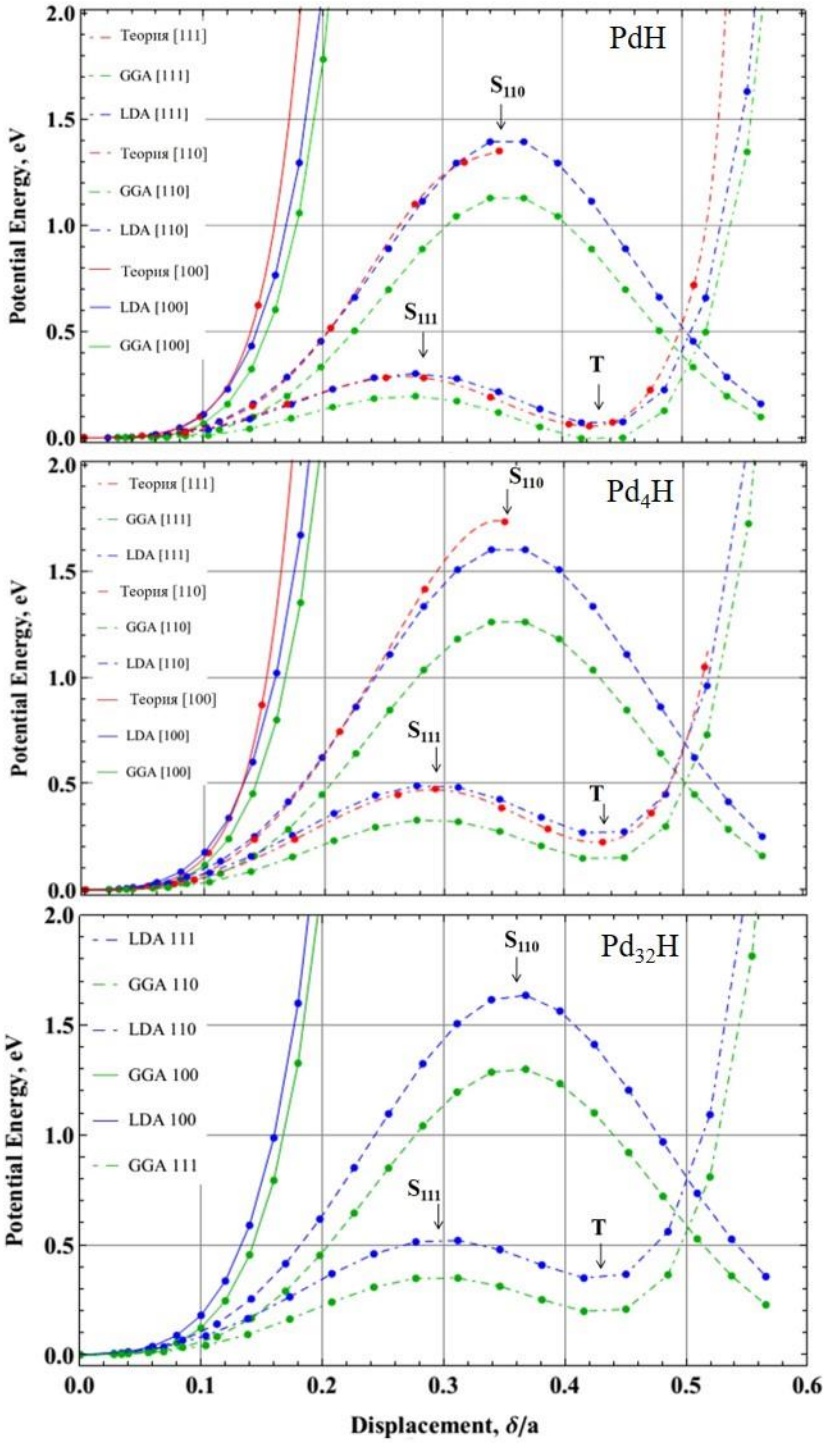


Рисунок 3.5 – Потенциалы взаимодействия водорода с подрешеткой палладия для структур Pd_nH (n = 1, 4, 32) для всего объема ячейки вдоль трех высоко-симметричных направлений [100], [110] и [111], рассчитанные в приближениях LDA и GGA. Теоретические данные из работы [3] в LDA приближении: для PdH a=4,07 Å, для Pd_4H a=3,94 Å. Смещение дано в единицах параметра решетки.

Из рисунка 3.5 видно, что в направлении [100] потенциал самый жесткий для всех приближений и концентраций, он резко идет вверх. Как уже говорилось выше, объясняется это

тем, что атом водорода наталкивается на атом палладия, лежащий на грани решетки, и энергия взаимодействия резко увеличивается. В направлении [110] водород преодолевает потенциальный барьер, максимум которого обозначен седловой точкой S_{110}, и оказывается в области соседней октопоры. В направлении [111] потенциал самый мягкий, так как в этом направлении нет никаких препятствий. Водород проходит небольшой барьер в седловой точке S_{111} и оказывается внутри тетрапоры, точка T показывает центр тетрапоры в котором наблюдается локальный минимум потенциальной энергии.

В разделе 3.1 было показано, что приближение GGA дает завышенный равновесный параметр решетки, соответственно, энергия взаимодействия должна быть ниже. Действительно, на рисунке 3.5 для всех концентраций водорода видно, что приближение GGA дает значительно более мягкий потенциал по сравнению с потенциалом в LDA. Более того, при малых отклонениях колебаний водорода для стехиометрического PdH (рисунок 3.5) в приближении GGA потенциал имеет отрицательные значения энергии в области октопоры, в которой колеблется водород. В области тетрапоры тоже наблюдается очень низкий минимум энергии (рисунок 3.5), почти схожий с нулем. Разница между минимумами энергий в октопоре и тетрапоре очень мала, из чего можно заключить, что водороду энергетически выгодно находится как в тетрапоре, как и в октопоре, хотя экспериментальных подтверждений нахождения водорода в тетрапорах нет.

Для структур PdH и Pd_4H представлены сравнительные данные теоретических расчетов выполненных в LDA приближении, взятые из [3], которые хорошо согласуются со значениями, полученными в этой работе в том же приближении (рисунок 3.5). Совпадение результатов особенно хорошо наблюдается при малых отклонениях водорода от центра октопоры. В тех местах, где атомы близко расположены друг к другу, наблюдается некоторое расхождение результатов. Это расхождение объясняется тем, что в работе [3] был использован метод полного потенциала, было использовано малое количество расчетных точек, а также колебательные потенциалы были рассчитаны до энергий, значительно превышающих энергии основного и первого возбужденного состояний осциллятора в ущерб точности аппроксимации потенциала по расчетным точкам при малых смещениях и энергиях.

При уменьшении концентрации водорода в решетке палладия, энергия взаимодействия возрастает, потенциал становится жестче, особенно хорошо это видно по потенциальной энергии в GGA приближении, она возрастает, особенно в областях октопоры и тетрапоры.

Для концентрации $Pd_{32}H$ (рисунок 3.5) сравнительные данные с теоретическим расчетом не приводятся, так как данные для этой структуры получены в данной работе впервые.

На рисунке 3.5 показана общая модель движения атома водорода во всей ячейке, однако колебания водорода происходят на много меньших амплитудах. Можно оценить энергии

первого и второго колебательных уровней атома водорода в гидриде палладия. Для этого было использовано экспериментально полученное значение энергии колебания первого пика, для около-стехиометрического гидрида палладия, эта энергия примерно равна 60 мэВ [6, 8-11, 13-15, 20]. Согласно формуле для энергии колебаний трехмерного гармонического осциллятора, энергии первого E_1 и второго E_2 колебательных уровней водорода составляют примерно 90 мэВ и 150 мэВ соответственно. Поэтому в дальнейшем, потенциалы колебаний атома водорода будут рассматриваться примерно в этих областях энергий.

На рисунке 3.6 показана область колебательного потенциала, в которой, как уже отмечалось выше, колеблется атом водорода в основном состоянии. Потенциалы для атома водорода представлены для концентраций n = 1, 4, 32, вдоль каждого из трех высоко-симметричных направлений [100], [110] и [111], рассчитанных в LDA приближении (рисунок 3.6 - a, b, c) и GGA (рисунок 3.6 - d, e, f). При уменьшении концентрации от PdH до Pd_4H, происходит резкий скачек потенциала вверх и далее до $Pd_{32}H$ он увеличивается незначительно. Объясняется это тем, что с уменьшением концентрации водорода, уменьшается параметр решетки, следовательно, увеличивается энергия взаимодействия атомов палладия между собой, и потенциал становится жестче. Как показали расчеты, при малых отклонениях колебаний водорода, в области октопоры, потенциал для стехиометрического PdH в GGA приближении имеет отрицательные значения потенциальной энергии, поэтому на графике не приводится (рисунок 3.6 - f). Колебательные потенциалы для концентрации $Pd_{32}H$, полученные в данной работе, являются новыми.

Из рисунка 3.6 видно, что потенциал взаимодействия в направлении [100] во всех приближениях самый жесткий, объясняется это близостью атома палладия, лежащего на грани решетки (см. рисунок 3.1). В направлении [111] потенциал самый мягкий, так как этом направлении нет никаких препятствий. Потенциал в направлении [110] занимает промежуточный характер поведения, здесь, атом водорода проходит между двумя атомами палладия, и переходит в область соседней октопоры.

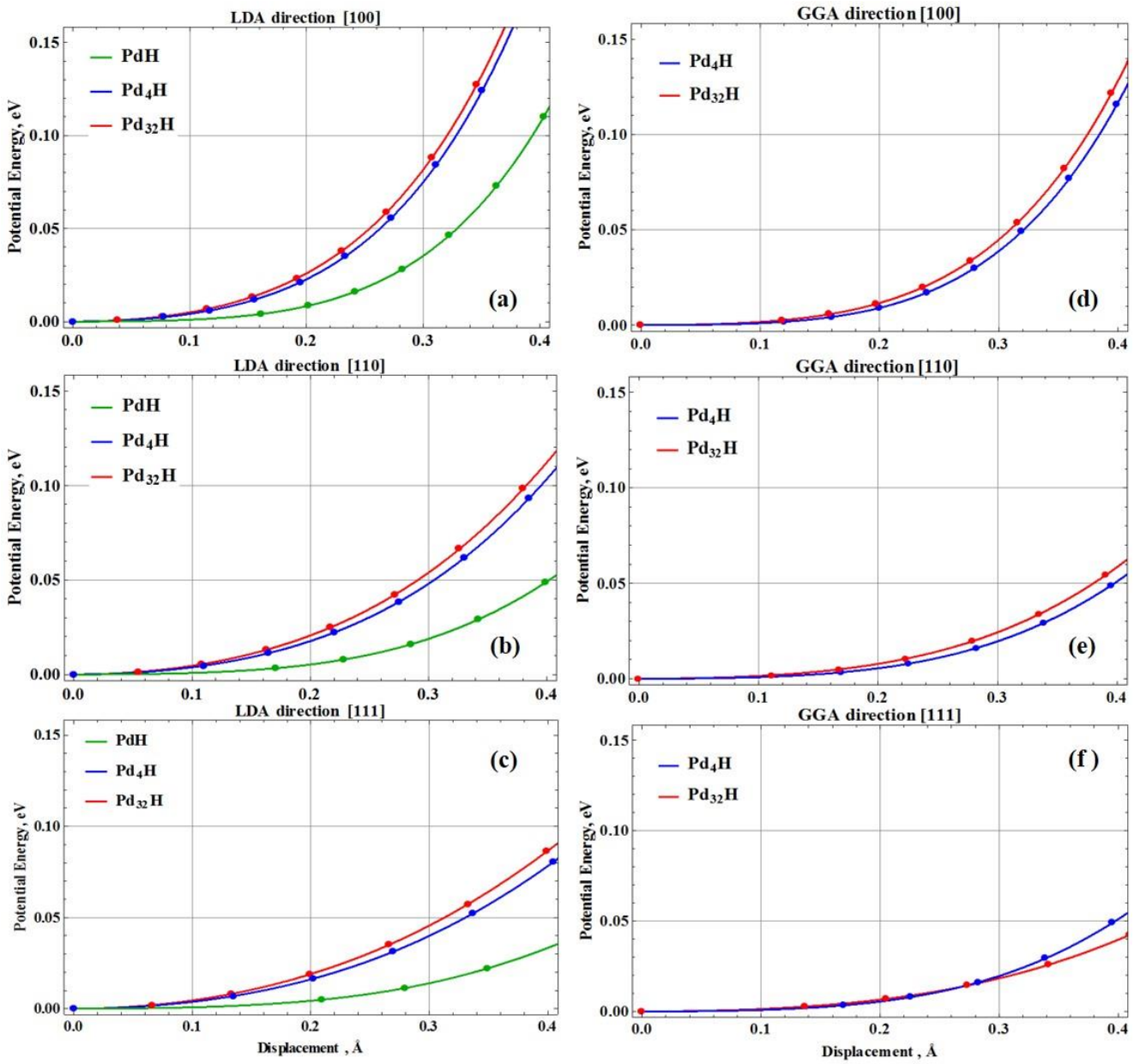


Рисунок 3.6 – Потенциалы колебания атома водорода в подрешетке палладия (с концентрациями n = 1, 4, 32) вдоль каждого из трех высоко-симметричных направлений [100], [110] и [111], рассчитанных в приближениях LDA (a, b, c) и GGA (d, e, f). При нуле атом водорода находится в центре октопоры.

В данной работе была проверена гипотеза о том, что изменение частоты колебания атома водорода с изменением его концентрации связано лишь с расширением решетки палладия при наводораживании. Для этого дополнительно был рассчитан колебательный потенциал стехиометрического PdH с меньшим параметром решетки, соответствующим равновесному параметру Pd_4H a = 3,895 Å (рисунок 3.7).

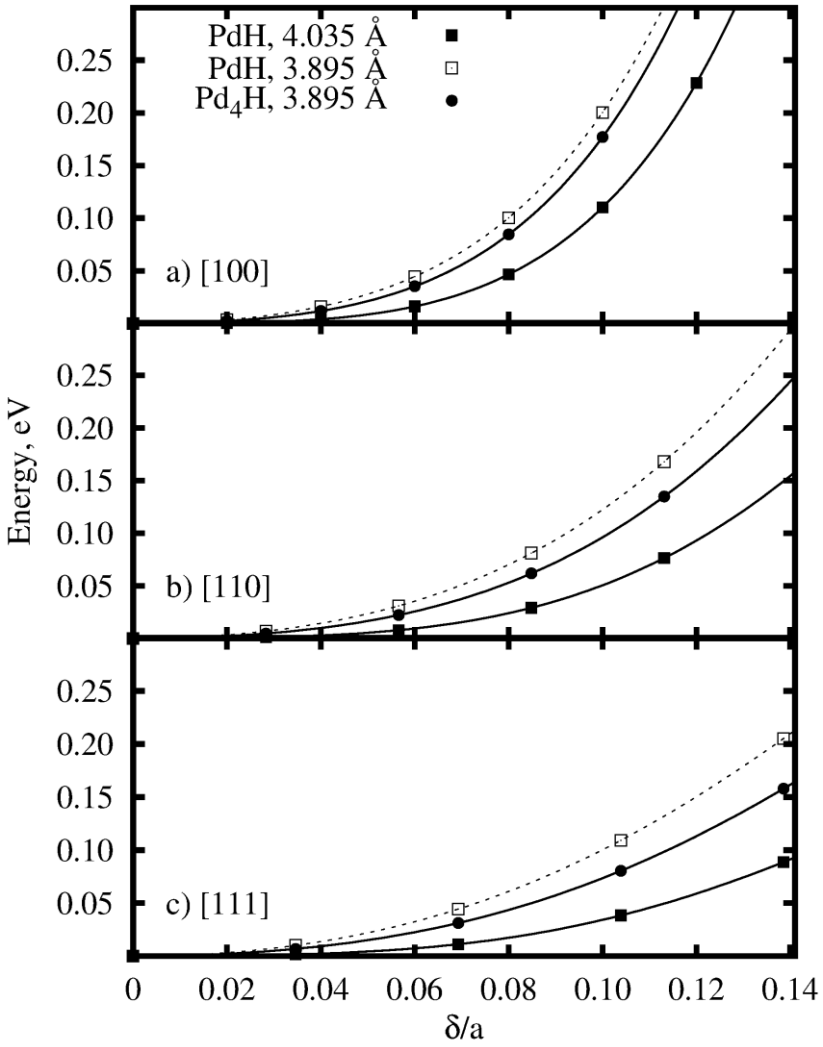


Рисунок 3.7 – Потенциал, соответствующий колебанию атома водорода в области октопоры, рассчитанный вдоль трех высокосимметричных направлений [100], [110] и [111], для гидридов PdH и Pd4H с расчетными равновесными параметрами решетки и для PdH с равновесным параметром решетки Pd_4H. Смещение дано в единицах параметра решетки.

Если бы гипотеза была верна, то такой потенциал должен был совпасть с потенциалом равновесного Pd_4H, но он оказался лежащим выше (см. рисунок 3.7), причем разница превышает точность вычислений уже при $\delta/a>0{,}03$. Таким образом, зависимость частоты колебания водорода от концентрации нельзя объяснить лишь изменением длины связи Pd-H, потому что важную роль играет непосредственно сама концентрация, то есть взаимодействие H-H.

3.4 Ангармоническое поведения водорода в подрешетке палладия

Для оценки степени ангармоничности рассчитанных потенциалов взаимодействия водорода с подрешеткой палладия, полученные данные, ввиду симметрии октопоры, были

аппроксимированы четной степенной функцией вдоль каждого высокосимметричного направления вида:

$$U(x) = A_1x^2 + A_2x^4 + A_3x^6 \quad (3.1).$$

Ниже в таблице 3.2 приведены коэффициенты разложения при аппроксимации потенциалов PdH, Pd_4H и $Pd_{32}H$ в приближениях LDA и GGA вдоль направления [100].

Колебательные потенциалы, показанные на рисунке 3.6, для PdH при смещении атома водорода на величину меньшую 0.1 Å практически не изменяются, а затем кривые идут резко вверх, особенно хорошо это видно для направления смещения [100]. Ясно, что гармонический член такого потенциала является малым по сравнению с ангармоническими членами, однако его роль возрастает с уменьшением концентрации водорода. Это можно видеть из таблицы 3.2, где при уменьшении концентрации водорода от n = 1 (PdH) до n ≈ 0.03 ($Pd_{32}H$) коэффициент при квадратичном члене потенциала, рассчитанного вдоль [100], увеличивается более чем в 6 раз, в то время как коэффициенты при высших степенях изменяются значительно медленнее. Аналогичное поведение наблюдается и для других направлений. Таким образом, роль ангармонизма в системе Pd−H увеличивается с увеличением концентрации водорода.

Таблица 3.2 – Коэффициенты четной степенной функции (уравнение 3.1), аппроксимирующей колебательный потенциал водорода вдоль направления [100] для приближений LDA и GGA.

Гидрид	Коэффициенты					
	LDA			GGA		
	A_1 (эВ/Å^2)	A_2 (эВ/Å^4)	A_3 (эВ/Å^6)	A_1 (эВ/Å^2)	A_2 (эВ/Å^4)	A_3 (эВ/Å^6)
PdH	0,065024	3,48483	1,68193	-0,102117	2,6444	1,71728
Pd_4H	0,359751	5,20225	0,17834	0,0647535	4,0049	0,658047
$Pd_{32}H$	0,443382	5,07665	0,52446	0,127754	4,03871	0,782387

Для наглядности, график зависимости подгоночных коэффициентов при гармонических членах четной степенной функции (3.1) от концентрации содержания водорода в палладии вдоль направления [100] приведен на рисунке 3.8, для приближений LDA и GGA.

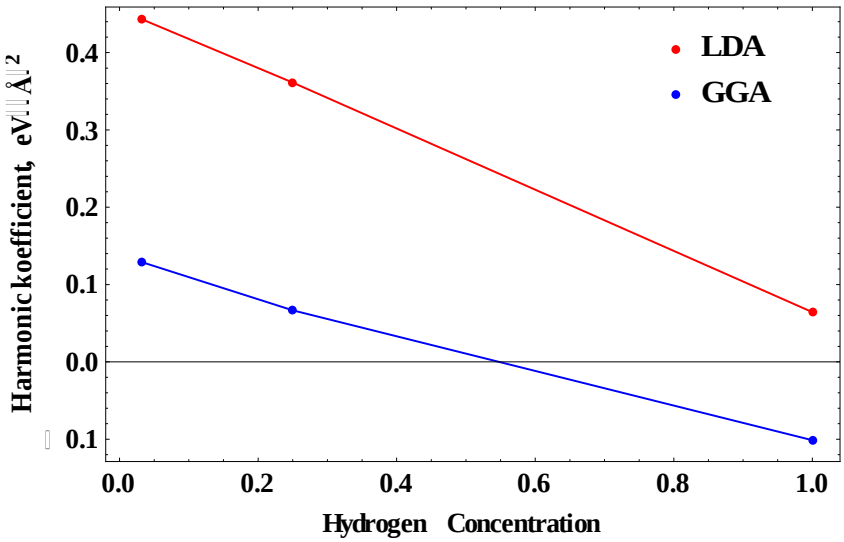


Рисунок 3.8 – Гармонические коэффициенты четной степенной функции (3.1), аппроксимирующей колебательный потенциал водорода вдоль направления [100] в приближениях LDA и GGA для концентраций водорода (n = 1, 4, 32).

Выше обсуждалось, что в GGA приближении колебательный потенциал с концентрацией x=1 (PdH) при малых отклонениях колебаний водорода в области центра октопоры достигает значений ниже нуля. Это подтверждается отрицательным значением гармонического коэффициента (см. таблица 3.2 и рисунок 3.8). То есть система PdH в GGA приближении динамически нестабильна, следовательно, GGA приближение плохо описывает систему стехиометрического гидрида палладия.

Интересно сравнить полученные колебательные потенциалы и потенциал в гармоническом приближении, чтобы узнать, можно ли описывать систему Pd-H в гармоническом приближении, это сравнение показано на рисунке 3.9.

Исходя из формулы (1), гармонический потенциал будет иметь вид:

$$U_{harmonic} = \mathrm{A1}x^2 \qquad (3.2).$$

На рисунке 3.9 видно, что гармонический потенциал далек от реальных потенциалов и не совпадает ни с одним из высокосимметричных направлений, из чего следует вывод о сильном ангармонизме колебаний атома водорода в подрешетке палладия. Но с уменьшением амплитуды колебаний атома водорода, гармоническое приближение начинает играть важную роль. Также гармоническое описание системы Pd_nH улучшается при уменьшении концентрации

водорода, как уже отмечалось, гармонический коэффициент увеличивается, а значит потенциал становится жестче и все ближе к реальному.

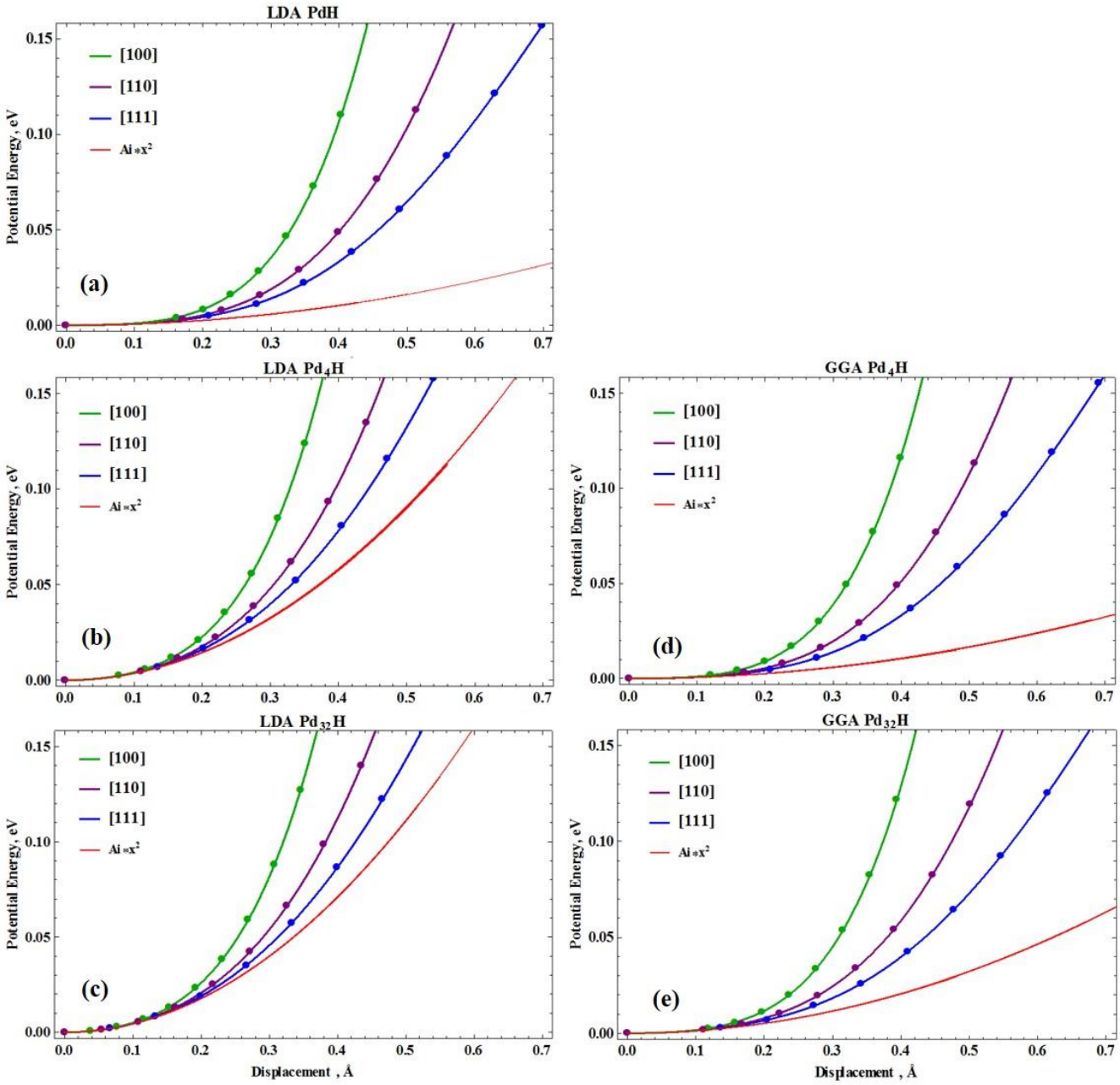


Рисунок 3.9 – Колебательные потенциалы атома водорода в гидридах Pd_nH (n = 1, 4, 32) вдоль трех высоко-симметричных направлений [100], [110] и [111], рассчитанных в приближениях LDA (a, b, c) и GGA (d, e). При нуле атом водорода находится в центре октопоры. Красная кривая – потенциал, рассчитанный в гармоническом приближении (см. уравнение 3.2).

Так как гармонические коэффициенты на определенных концентрациях практически одинаковы между собой вдоль направлений [100], [110], [111], то соответственно и

гармонические потенциалы будут идентичны друг другу, на рисунке 3.9 они накладываются друг на друга, образуя одну сплошную линию (красная кривая).

В приближении GGA на рисунке 3.9 нет сравнительного графика для структуры PdH, так как гармонические коэффициенты при разложении отрицательны, что делает невозможным аппроксимацию данных.

Зная коэффициент A_1 при гармоническом члене четной степенной функции (3.1), можно рассчитать частоту колебания водорода $\omega = \sqrt{2a_1/m}$ в зависимости от концентрации, и сравнить с теоретическими и экспериментальными данными.

На рисунке 3.10 представлены расчетные частоты колебаний водорода в LDA приближении в сравнении с теоретическими расчетами в гармоническом приближении из работы [3] и экспериментальными данными по неупругому нейтронному рассеянию [1, 4, 22-24, 38]. Видно, что с уменьшением концентрации водорода частота колебаний возрастает и наблюдается некоторое расхождение с теорией [3]. Так как этот расчет был выполнен при малом количестве расчетных точек (рисунок 3.4), а при высоких концентрациях гармонический член при разложении очень мал (таблица 3.2. рисунок 3.8), и чтобы вычленить его из аппроксимационной функции нужно больше расчетных точек. При больших концентрациях n=0,25 гармонический член значительно больше (таблица 3.2) и не требует дополнительных расчетных точек, а так как количество точек в обоих случаях одинаково, то в случае большей концентрации водорода происходит сильное расхождение.

Экспериментальным данным на рисунке 3.10 соответствуют положения пиков плотности фононных состояний (динамического структурного фактора), которые в общем случае не соответствуют колебаниям в Г-точке. Но с уменьшением концентрации водорода, взаимодействие водород–водород (H–H) уменьшается, соответственно уменьшается ширина фононного оптического спектра, и тогда положения пиков соответствуют гармоническим колебаниям в Г-точке. Это соответствие видно на графике с небольшой разницей, которая составляет около 11-ти процентов. При увеличении концентрации водорода разница между теоретическими и экспериментальными расчетами становится существенной. Это говорит о том, что система стехиометрического гидрида палладия очень ангармоничная система, следовательно, наибольший интерес для метода TDEP представляет гидрид эквиатомного состава, поэтому далее мы применяем указанный метод только для PdH.

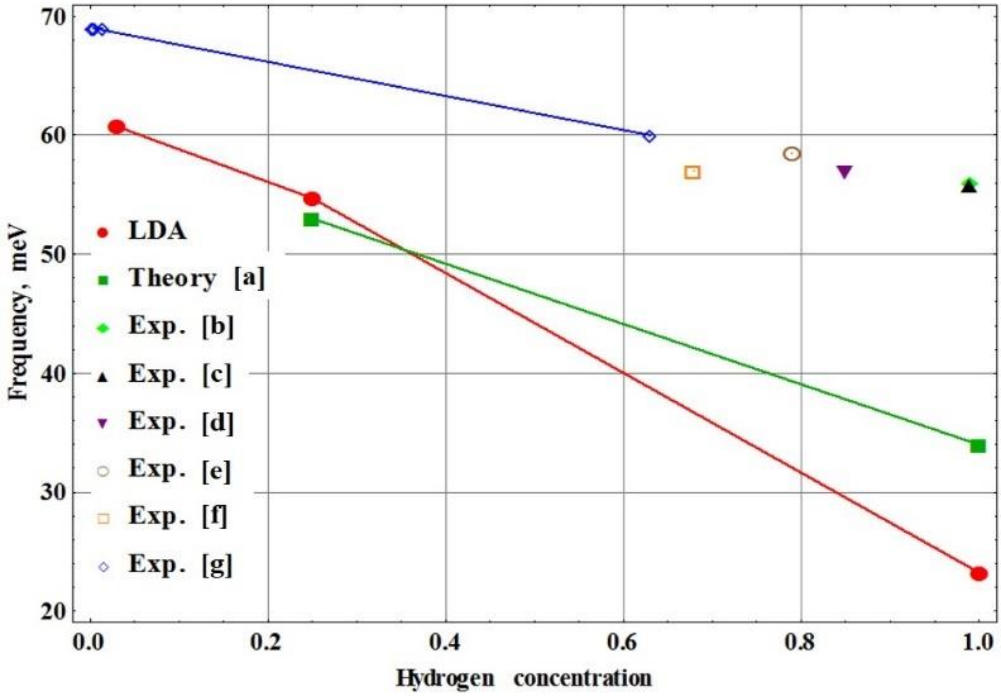


Рисунок 3.10 – Зависимость частоты колебания водорода от концентрации. Теоретический расчет в данной работе в приближении LDA (красная кривая), теоретический расчет из работы a – [3] (зеленая кривая); экспериментальные данные по неупругому нейтронному рассеянию: b – [22], c – [1], d – [38], e – [23], f – [24], g – [4].

3.5 Фононный спектр PdH

На рисунке 3.11 представлена фононная дисперсия PdH, рассчитанная методом TDEP при T = 300 K и методом DFPT (гармоническое приближение) при T = 0 K. Частота колебания оптической ветви в центре ЗБ при T=0K составляет примерно 210 cm^{-1} что равно приблизительно 26 мэВ, эти частоты сходятся с частотой колебания стехиометрического PdH на рисунке 3.10, рассчитанной из потенциала колебаний водородной подрешетки, но является гораздо ниже экспериментально измеренной.

К сожалению, экспериментальные данные для полного фононного спектра околостехиометрического PdH отсутствуют, но данные по неупругому рассеянию нейтронов, приведенные в таблице 1.2, где ангармонизм учтен полностью, дают положение первого основного пика обобщенной колебательной плотности состояний в диапазоне от 55,3 мэВ до 58,5 мэВ с вариацией концентрации водорода от $PdH_{0,79}$ до $PdH_{0,99}$ [1, 22, 23, 37]. Отметим хорошее согласие метода TDEP с экспериментальными данными, чего нельзя сказать о

гармоническом приближении. При этом метод TDEP дает слегка заниженную по сравнению с экспериментом частоту колебаний водорода 422 cm−1 (52,2 мэВ) в центре зоны. Занижение частоты в методе TDEP можно объяснить отсутствием учета нулевых колебаний атомов, когда отсчет энергии колебаний атомов происходит не от нулевого уровня, а от дна потенциальной ямы.

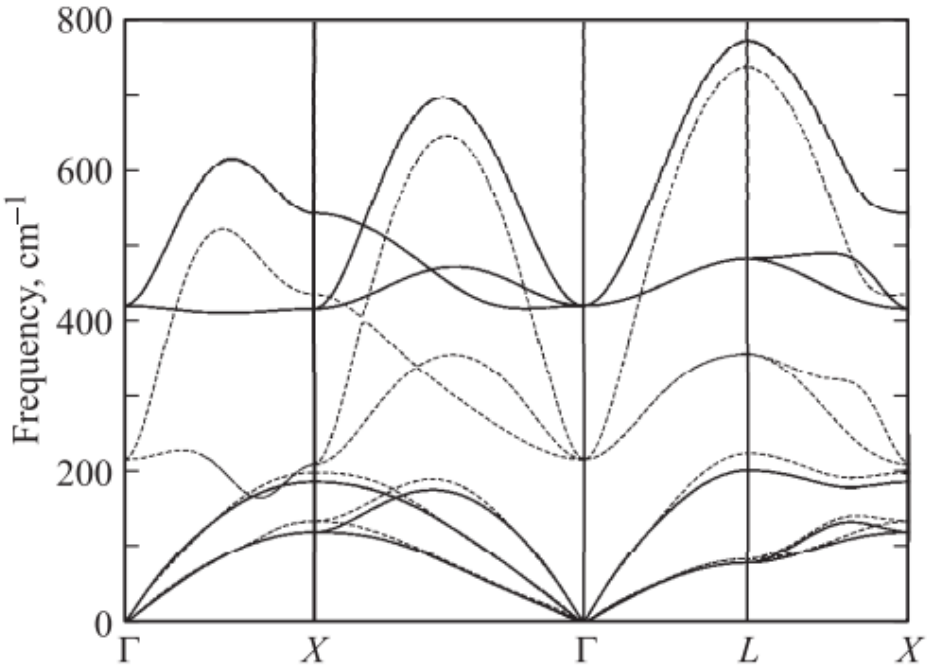


Рисунок 3.11 – Фононная дисперсия B1 PdH, рассчитанная при помощи метода температурно-зависимого эффективного потенциала TDEP при T = 300 K (сплошные линии), и фононная дисперсия, полученная в гармоническом приближении при T = 0K методом возмущенного функционала электронной плотности DFPT (штриховые линии).

В кристалле PdH существуют оптические фононы, с разной степенью ангармоничности. Точка L соответствует распространению продольных колебаний водородной подрешетки вдоль направления [111]. Выше объяснялось, что при смещении атома водорода вдоль этого направления он наиболее слабо взаимодействует с подрешеткой палладия (рисунок 3.1), при этом частота в точке L оказывается максимальной и лучше всего описывается в гармоническом приближении. С учетом этого можно сделать вывод, что за ангармонизм в PdH в большей степени отвечает взаимодействие металл-водород, в то время как водородная подрешетка является более гармонической.

Глава 4
Исследование системы FeRh

В этой главе представлены результаты исследования динамики решетки антиферромагнитной (АФМ) и ферромагнитной (ФМ) фаз кубического (B2) соединения FeRh при различных температурах в рамках теории функционала электронной плотности (ТФП) как в гармоническом приближении, так и с учетом ангармонизма. Также оценивается вклад колебательной энтропии в метамагнитный переход первого рода АФМ → ФМ.

4.1 Детали расчета

Все расчеты были выполнены в программном пакете VASP. Для описания электрон-ионного взаимодействия был использован метод псевдопотенциала PAW (см. пункт 2.5.1) [9,67], а учет обмена и корреляции в электронном газе производился в приближении обобщенного градиента электронной плотности (GGA) в параметризации PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [68]. Энергия обрезания плоских волн для обеих фаз была выбрана равной 450 эВ.

Элементарная ГЦК ячейка была задана четырьмя базисными атомами. Интегрирование по зоне Брюллиэна проводилось с использованием Г-центрированной сетки с *k*- точками 9 × 9 × 9 для 32-х атомной суперячейки (2 × 2 × 2), с *k*- точками 6 × 6 × 6 для 108-ми атомной суперячейки (3 × 3 × 3) и с сеткой *k*- точек 5 × 5 × 5 для 256-ти атомной суперячейки (4 × 4 × 4). Величина размытия по методу Метфесселя – Пакстона (первого порядка) [218] составляет σ = 0.1 эВ.

Фононные спектры в гармоническом приближении рассчитывались методом малых смещений (0,01 Å), реализованным в коде Phonopy [225] при T = 0 K. Фононные спектры при ненулевых температурах рассчитывались методом температурно-зависимого эффективного потенциала (TDEP) [168, 169]. Для сравнения были выполнены дополнительные расчеты методом TDEP при T = 0K. В случае с нулевой температурой для расчетов в TDEP использовались те же входные данные, что и в расчетах Phonopy. При моделировании ненулевых температур методом молекулярной динамики (МД) [169] мы использовали до 200 наборов позиций атомов при соответствующих температурах, контролируемых термостатом Нозе [216]. Шаг молекулярной динамики по времени составил 1 фемто-секунду.

Относительное изменение параметра решетки АФМ фазы вследствие теплового расширения вблизи 300 K составляет по известным экспериментальным данным

незначительную величину $\Delta a/a \sim 3\times10^{-3}$ [226], поэтому в данной работе тепловое расширение не учитывалось. Кроме того, это позволяет нам исследовать влияние только атомных движений.

4.2 Равновесные параметры решетки и локальные магнитные моменты атомов Fe и Rh

Прежде всего, были рассчитаны свойства основного состояния обеих фаз. В таблице 4.1 представлены параметры основного состояния для АФМ и ФМ фаз, в сравнении с результатами экспериментов, а также другими теоретическими расчетами. Сравнение показывает хорошее согласие между расчетными, теоретическими и экспериментальными данными.

Таблица 4.1 – Равновесные параметры решетки и локальные магнитные моменты атомов железа и родия в сравнении с экспериментальными и теоретическими данными для АФМ и ФМ магнитных конфигураций FeRh.

Фаза		Параметр решетки (Å)	m_{Fe} ($\mu_Б$)	m_{Rh} ($\mu_Б$)
АФМ	Наст. работа	2.990	±3.12	0
	Эксперимен	2.986 (50% атм. Rh.) [41] 2.993 [227] 3.000 [43]	±3.3 (50% Rh) [41] ±3.2 [40]	0 [40]
	Теория	2.990 [64] 2.996 [79] 2.998 [228] 3.002 [65, 78]	3.118 [64] 3.15 [65]	0 [64, 65]
ФМ	Наст. работа	3.007	3.17	1.05
	Эксперимент	2.989 [41] 2.990 (52% атм. Rh.) [57]	3.2 (48% Rh) [40]	0.9 (48% Rh) [40]
	Теория	3.007 [64], 3.012 [228], 3.018 [65, 79], 3.020 [78]	3.177 [64] 3.21 [65]	1.058 [64] 1.05 [65]

4.3 Динамика решетки АФМ и ФМ фаз FeRh

Были исследованы сходимости фононных частот по размеру суперячейки при нулевой температуре в рамках обычного гармонического приближения (подобные тесты на сходимость проводились в работе [64]). Результаты на сходимость для АФМ и ФМ фаз представлены на рисунках 4.1 и 4.2 соответственно. Фононные частоты хорошо сходятся по всему спектру в обеих фазах на суперячейке размером 4 × 4 × 4, за исключением узких интервалов частот вблизи точек K и U в фазе АФМ (рисунок 4.1). Поэтому в последующих вычислениях мы использовали суперячейку с размером 4 × 4 × 4 для обеих фаз, потому что дополнительное увеличение размера суперячейки делает вычисления слишком трудоемкими.

Говоря об особенностях фононного спектра АФМ фазы, стоит отметить самую сильную особенность АФМ спектра, наблюдаемую в точке X, и которая практически не зависит от размера суперячейки. Наличие мнимых частот вблизи точки X (рисунок 4.1) указывает на динамическую нестабильность АФМ фазы и подразумевает, что рассматриваемая кубическая структура не должна существовать при нулевой температуре.

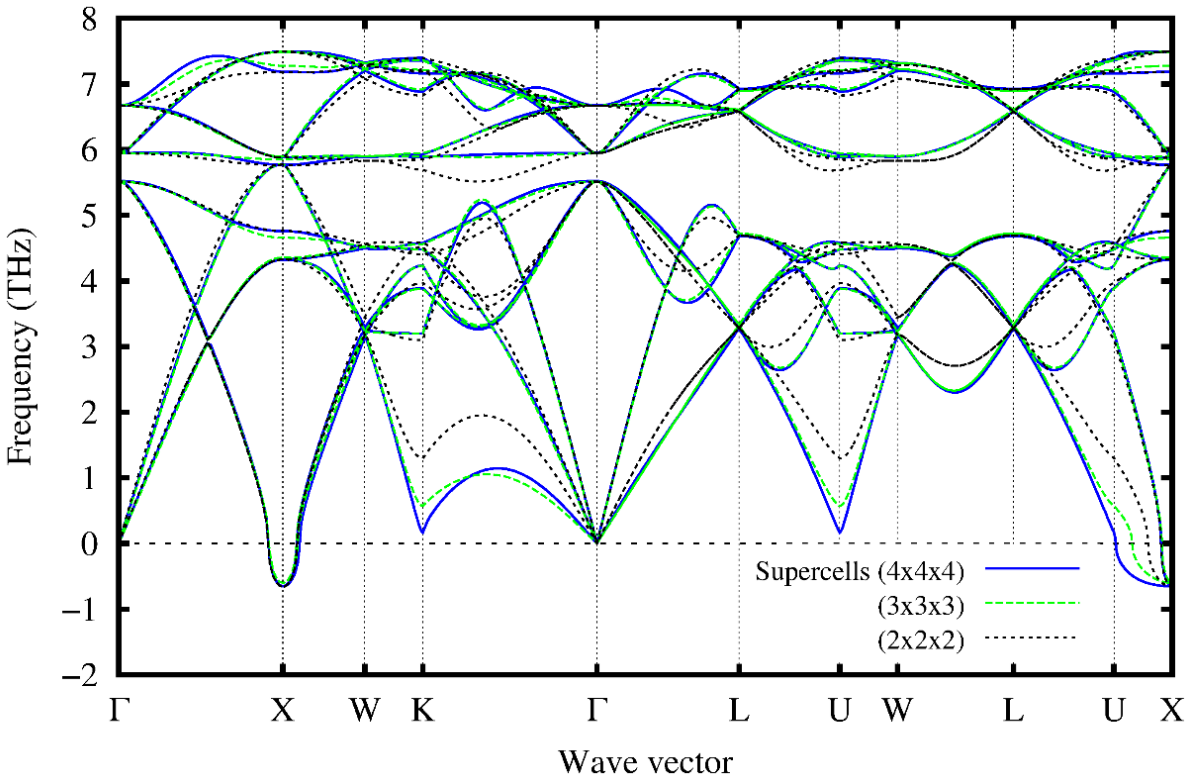


Рисунок 4.1 – Фононные спектры АФМ фазы кубического (B2) FeRh в гармоническом приближения при T = 0K в зависимости от размера суперячейки.

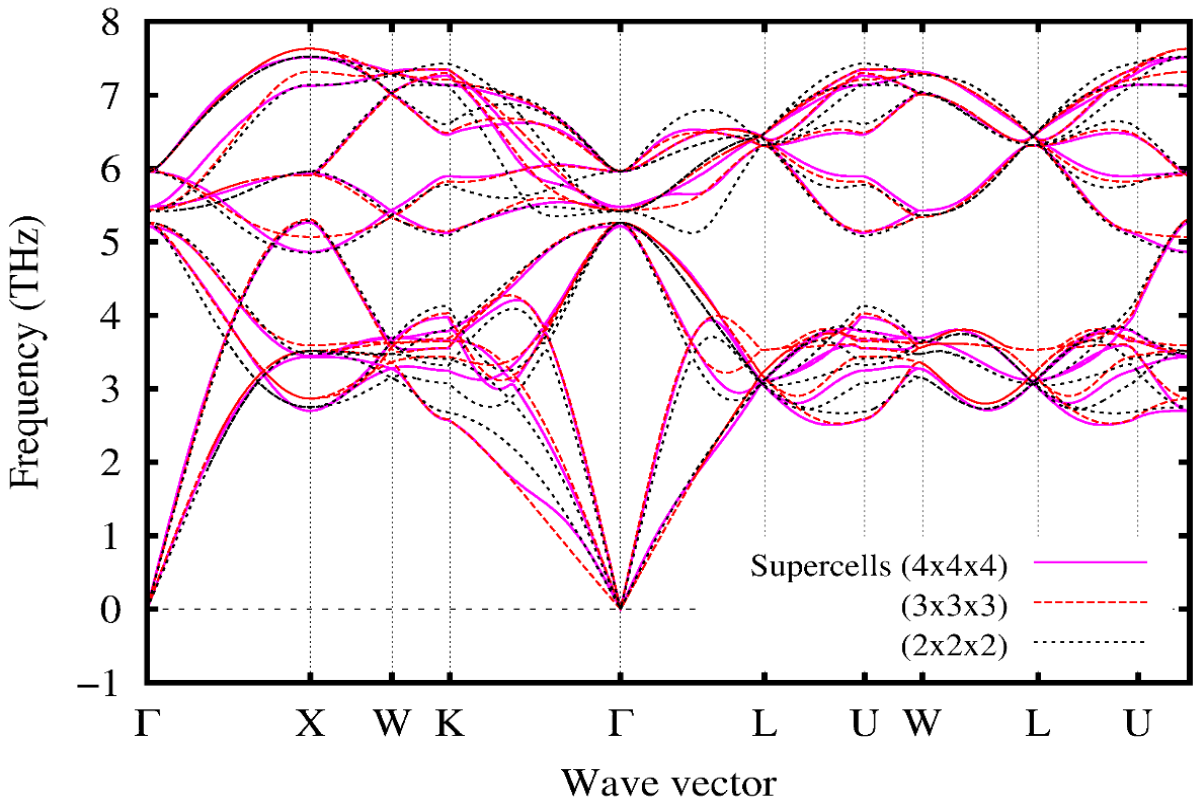


Рисунок 4.2 – Фононные спектры ФМ фазы кубического (B2) FeRh в гармоническом приближения при T = 0K в зависимости от размера суперячейки.

Было высказано предположение, что модулированная структура и соответствующие неустойчивости в спектре (рисунок 4.1), могут являться основным состоянием АФМ фазы и энергия такой структуры меньше энергии кубической структуры на 0,125 мэВ [66]. Эта разность энергий очень мала, поэтому низкие температуры или даже нулевые колебания стабилизируют данную структуру. Поэтому следующим шагом было исследование динамики решетки кубических магнитных фаз FeRh при ненулевых температурах методом температурно-зависимого эффективного потенциала TDEP.

Фононные спектры, а также фононная плотность состояний АФМ и ФМ фаз, рассчитанные при разных температурах, представлены на рисунках 4.3 и 4.4 соответственно. Стоит отметить, что мнимые частоты кубической АФМ фазы при T = 0 K также воспроизводятся в методе TDEP при использовании смещений и соответствующих сил, взятых из расчета методом малых смещений (рисунок 4.3, красные кривые). При исследовании динамики решетки кубических магнитных фаз FeRh при ненулевых температурах методом TDEP, была получена стабильная структура АФМ фазы (рисунок 4.3). С ростом температуры частоты соответствующих ветвей становятся действительными, уже при T = 100K, что значительно ниже температуры магнитного перехода (рисунок 4.3 – черные кривые). Линейная

интерполяция вычисленных частот в точке X между T = 0K и 100 K дает температуру динамической стабилизации кубической АФМ фазы при температуре около 50 K.

В работе [229] динамическая стабилизация кубической структуры наблюдалась с помощью так называемого метода больших смещений даже при T = 0 K. Здесь приводится гораздо более физическая картина динамической стабилизации АФМ фазы FeRh, которая происходит за счет ангармонических эффектов колебания решетки, откуда можно сделать вывод, что температура оказывает существенное влияние на стабилизацию кубической АФМ фазы. Таким образом, противоречие между экспериментом и предыдущими теоретическими работами разрешается.

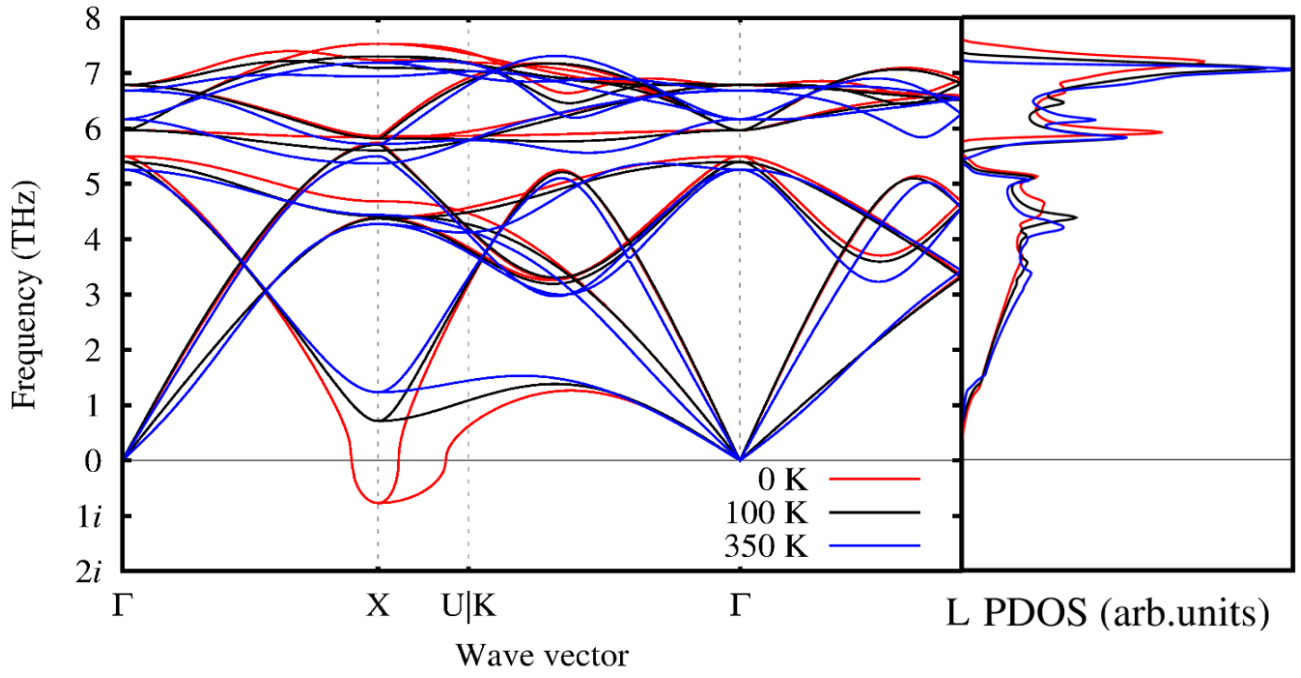


Рисунок 4.3 – Фононные спектры и фононная плотность состояний АФМ фазы кубического (B2) FeRh с суперячейкой 4 × 4 × 4. В TDEP методе при 0K исходные данные получены методом малых смещений (красные кривые), расчетные кривые при 100 и 350K получены только методом TDEP (черные и синие кривые соответственно).

Стоит отметить, что, хотя ангармонизм фазы АФМ сильно выражен, главным образом, для ветви TA_1 направления зоны Бриллюэна Γ-K|UX, ферромагнитная фаза (ФМ) сильно ангармонична во всей зоне Бриллюэна, что отражается в сильной температурной зависимости всего фононного спектра. Действительно, при повышении температуры происходит значительное смягчение дисперсионных кривых ФМ фазы во всей области спектра (рисунок 4.4).

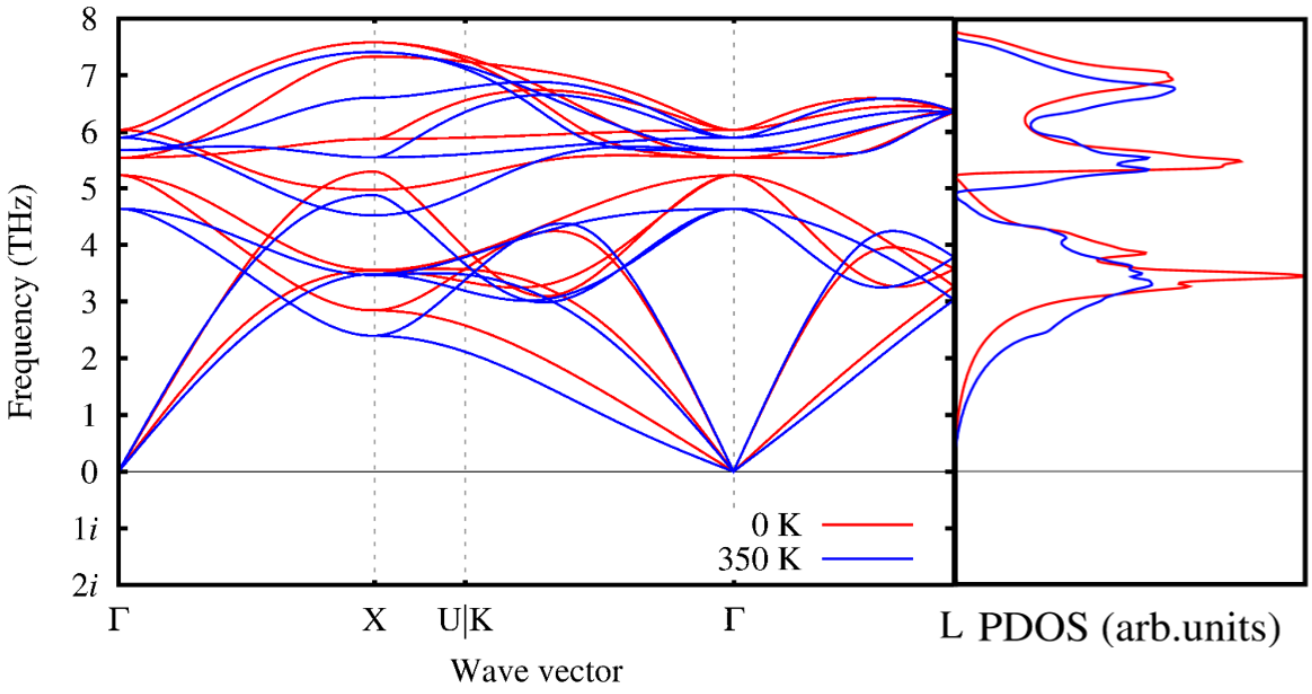


Рисунок 4.4 – Фононные спектры и фононная плотность состояний ФМ фазы кубического (B2) FeRh с суперячейкой 4 × 4 × 4. В TDEP методе при 0K исходные данные получены методом малых смещений (красные кривые), расчетная кривая при 350K получена только методом TDEP (синие кривые).

Далее были произведены расчеты по оценке колебательной или решеточной энтропии для обеих фаз FeRh. Посредством уже имеющихся силовых констант, рассчитанных при трех различных температурах: нулевой, низкой (100 K) и температуре около магнитного перехода (350 K), была посчитана зависимость разности колебательной энтропии от температуры. Результаты представлены на рисунке 4.5: красная кривая соответствует низкотемпературному пределу, а синяя кривая соответствует температурам, близким к метамагнитному переходу.

Следует обратить внимание на то, что АФМ фаза становится динамически нестабильной ниже ~ 50K. Более того, из-за сильных ангармонических эффектов в B2 FeRh красная кривая дает надежную оценку только при низких температурах, где она отображена сплошной линией (рисунок 4.5). Напротив, синяя кривая дает надежную оценку разницы энтропии при высоких температурах, что также обозначено сплошной линией.

При низких температурах (красная кривая) разница энтропии отрицательна, что согласуется с экспериментальными данными [8] и более ранними теоретическими расчетами [229]. Напротив, при температурах, близких к температуре фазового перехода (синяя кривая), разница колебательных энтропий положительна и составляет около 16 (Дж/кг/К). Это значение намного больше, чем значения, предсказанные в других теоретических работах: ~ 3,66(Дж/кг/К)

[229] и ~ 5,85 (Дж/кг/К) [64]. Интересно, что, эти значения воспроизводятся если пренебречь температурной зависимостью силовых констант (см. на рисунке 4.5 красная пунктирная линия при высоких температурах). Это подтверждает непротиворечивость полученных результатов и подчеркивает важность последовательного учета температурной зависимости динамики решетки. Сравнив результат разности энтропии в высокотемпературной области с экспериментальными данными по полному изменению энтропии при температуре перехода, которые варьируются от 12 до 19 (Дж/кг/К) [7, 8, 59, 62, 64, 70-73], можно сделать вывод о том, что колебательная энтропия несет в себе доминирующий вклад в общий эффект. Таким образом, природа метамагнитного фазового перехода в FeRh обусловлена главным образом колебательными степенями свободы.

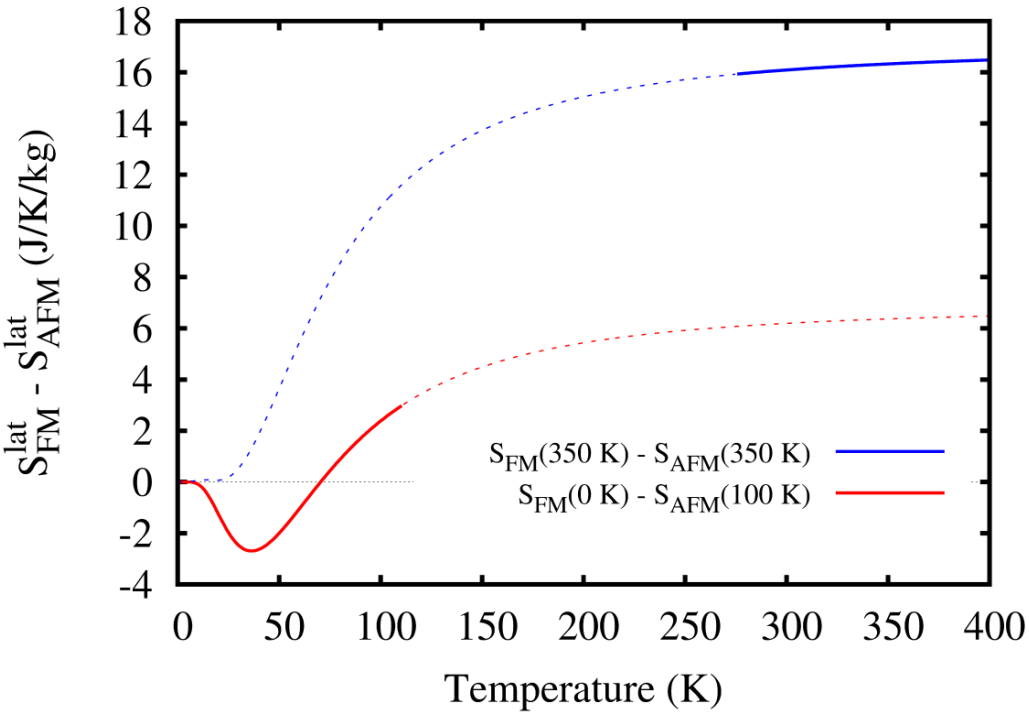


Рисунок 4.5 – Разность энтропий между АФМ и ФМ фазами кубического B2 FeRh. Красные и синие кривые представляют разницу энтропий, полученную из расчета фононных низких и высоких температур соответственно. Сплошные линии обозначают соответствующие пределы низких и высоких температур.

Глава 5
α - и β - фазы олова

В данном разделе приводятся результаты моделирования свойств кристаллического белого и серого олова из первых принципов в рамках теории функционала плотности (ТФП). Термодинамические данные были рассчитаны в квазигармоническом приближении (КГП) в температурном диапазоне от 0 К до комнатной температуры.

5.1 Детали расчета

Все расчеты проводились в рамах ТФП в программном пакете VASP, взаимодействие ионов с электронным газом учитывалось методом псевдопотенциала PAW [9, 67] с энергией обрезания плоской волны 400 эВ для обеих фаз. Для учета обмена и корреляции использовались приближение локальной плотности (LDA), приближение обобщенного градиента (GGA) в PBE-параметризации, а также новый улучшенный функционал мета-обобщенного градиента SCAN MGGA, в последующем изложении функционал обозначается как MGGA. Во всех расчетах PAW- потенциал олова в качестве валентных электронов содержит четырнадцать внешних электронов ($4d^{10}5s^{2}5p^{2}$).

Кубическая структура α-фазы олова (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) и β-фазы с объемоцентрированной тетрагональной решеткой (пространственная группа $I4_1/amd$) были заданы двумя атомами на элементарную ячейку. Интегрирование по зоне Брюллиэна выполнено с помощью метода Монкхорст-Пака с использованием гамма-центрированной сетки k-точек 16×16×16 для α-фазы и 20×20×20 для β-фазы. Все расчеты проводились с использованием размытия Метфесселя – Пакстона (первого порядка) с величиной размытия σ=0,2 эВ, с сходимостью по энергии лучше, чем 1 мэВ на атом.

Фононы в гармоническом приближении при нулевой температуре рассчитывались методом малых смещений [230], с величиной смещения атомов равной 0,01 Å. Теплоемкость альфа и бета фаз олова была рассчитана как сумма решеточного вклада и электронного вклада. Теплоемкость решетки и стандартная энтропия S_{298}^{0} были рассчитаны в квазигармоническом приближении (см. пункт 2.9.2), что требует расчета фононных спектров на нескольких объемах. Семь объемов были выбраны в диапазоне от – 6 до + 6 % от равновесного объема с шагом 2%. Расчет частот колебаний в обеих фазах для всех выбранных объемов был выполнен методом малых смещений. Фононные спектры и термодинамические свойства рассчитывались в коде

Phonopy [225]. Электронный вклад в энтропию рассчитывался в приближении Зоммерфельда, для чего мы рассчитали электронную плотность состояний для обеих фаз и нашли число состояний на уровне Ферми. Стоит отметить, что α- фаза олова является полуметаллом, и число состояний на уровне Ферми пренебрежимо мало; следовательно, электронный вклад для этой фазы не был рассчитан.

Для фононных расчетов при конечных температурах использовался метод температурно-зависимого эффективного потенциала (TDEP) [168, 169]. При нулевой температуре самосогласованный метод TDEP позволяет рассчитать фононный спектр с учетом нулевых колебаний. А при конечных температурах метод TDEP позволяет получать фононные частоты с использованием метода молекулярной динамики (МД). Фононные расчеты сходимости по размеру суперячейки проводились для обеих фаз.

При моделировании методом МД для управления температурой был использован термостат Нозе, реализованный в программном пакете VASP [216], временной шаг был выбран 1 фемто-секунд. Самосогласованный расчет фононного спектра при 0 К с учетом нулевых колебаний с использованием TDEP выполнялся следующим образом. Сначала были извлечены силовые постоянные из данных по МД при 100 К и вычислены соответствующие фононные частоты в методе TDEP, а также векторы поляризации. Это позволило построить атомные конфигурации в термически возбужденных ячейках, строго говоря для T = 100 К. Тем не менее, в процессе конструирования можно формально использовать температуру 0 К и получить термически возбужденные ячейки с атомными смещениями, соответствующими нулевым колебаниям. Поэтому были сгенерированы 6 термически возбужденных ячеек при нулевой температуре и на этих ячейках пересчитан фононный спектр, используя метод TDEP. Эта процедура самосогласования повторялась несколько раз, пока не была достигнута сходимость результатов для обеих фаз.

5.2 Равновесные параметры основного состояния α и β-фаз олова

Для обеих фаз олова в трех обменно-корреляционных приближениях LDA, GGA и MGGA были рассчитаны параметры основного состояния, полученные данные аппроксимировались уравнением состояния Бирча-Мурнагана третьего порядка из чего были получены объемные модули упругости. Расчетные равновесные объемы приведены на рисунке 5.1 с указанием экспериментальных объемов. Равновесные параметры и модули упругости перечислены в таблице 5.1 вместе с экспериментальными данными и результатами теоретических расчетов других авторов.

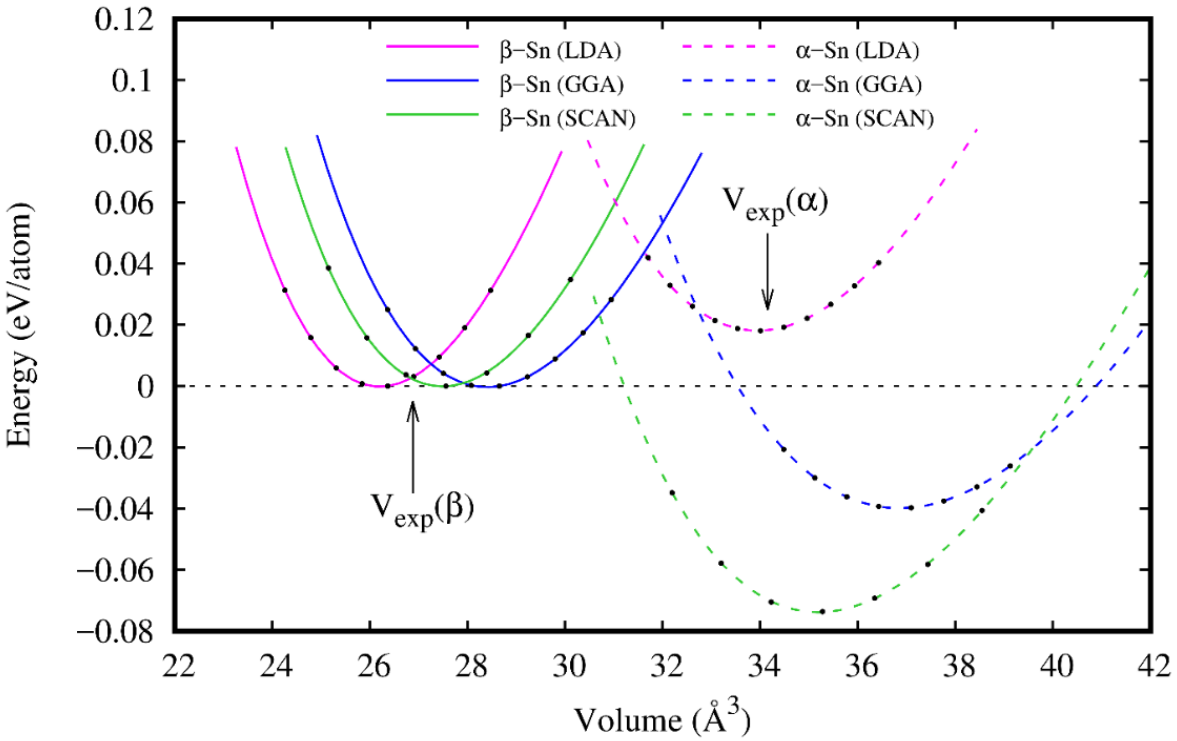


Рисунок 5.1 – Уравнение состояния Бирча-Мурнагана для α-фазы (пунктирные линии) и β-фазы (сплошные линии) олова в приближениях LDA (сиреневая кривая), GGA (синяя кривая) и MGGA (зеленая кривая). Стрелки указывают на экспериментальные объемы ячеек.

Наилучшая сходимость параметров решетки с экспериментальными данными достигнута в приближении LDA. Для визуального подтверждения этого на рисунке 5.1 стрелками указаны значения экспериментальных объемов ячеек, полученные методом неупругого нейтронного рассеяния: V_{exp} (α-Sn) = 34,154 (Å^3/атом) [5] и V_{exp} (β-Sn) = 26.882 (Å^3/атом) [6]. В случае α-Sn объем ячейки, рассчитанный в приближении LDA, наиболее близок к эксперименту и равен 33,902 (Å^3/атом), тогда как GGA и MGGA дают 36,677 и 35,191 (Å^3/атом) соответственно. В случае β-фазы экспериментальный объем находится между LDA 26,180 (Å^3/атом) с соотношением $c/a = 0.54$ и MGGA 27,549 (Å^3/атом) с $c/a = 0.537$, но все еще ближе к LDA. GGA дает завышенные значения относительно экспериментальных которые составляют 28,314 (Å^3/атом) при $c/a = 0.54$. Объемный модуль, рассчитанный в LDA, также хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными, опять же в отличие от GGA приближения, которое дает очень малое значение объемного модуля для обеих фаз (см. таблицу 5.1). В то же время приближение MGGA дает лучшее согласие с экспериментом, чем GGA, но значения в LDA все же ближе к экспериментальным. Рассчитанный объемный модуль в LDA также близок к другим теоретическим результатам расчета в приближении LDA. Как видно из таблицы, все расчетные данные в LDA находятся в тесном согласии с имеющимися экспериментальными данными, в то время как предыдущие первопринципные расчеты дают разброс значений.

Таблица 5.1 – Равновесные параметры основного состояния и модули упругости α- и β-фаз олова, рассчитанные в приближениях LDA, GGA и MGGA, приводятся в сравнении с экспериментальными данными и результатами других теоретических работ.

		Параметр решетки, (Å)		Модуль упругости, (ГПа)	
Фазы		α-Sn	β-Sn (c, a)	α-Sn	β-Sn
Наст. работа	LDA	6.473	5.787, 3.127	45.2	60.1
	GGA	6.645	5.939, 3.211	35.4	47.6
	MGGA	6.554	5.896, 3.170	40.9	52.9
Эксперимент		6.483 [89] 90 K 6.489 [89] 250 K 6.489 [232] 6.491 [235]	5.8119, 3.157 [121] 5.8197, 3.1748 [233, 234] 5.8199, 3.1749 [236] 5.8195, 3.1750 [237]	53.0 [126] 42.6 [127]	57.9 [125] 57.0 [127]
Теория	LDA	6.38 [133] 6.40 [130] 6.462 [238] 6.547 [131] 6.417 [239] 6.471 [128*]	5.70, 3.10 [133] 5.7, – [130] 5.8, 3.137 [238] 5.865, 3.173 [131] 5.787, 3.136 [239] 5.733 [128*]	47.0 [133] 51.2 [130] 43.2 [238] 44.7 [131] 45.2 [239] 45.6 [128*]	61.0 [133] 60.5 [130] 55.3 [238] 54.4 [131] 55.8 [239] 62.9 [128*]
	GGA	6.738 [238] 6.452 [239] 6.405 [240]	6.025, 3.375 [238] 5.812, 3.144 [239] 5.679, 3.078 [240]	30.8 [238] 46.7 [239] 52.1 [240]	41.4 [238] 52.2 [239] 66.4 [240]

* Обменно-корреляционный функционал плотности применялся с использованием интерполяционной формулы Вигнера [231].

Следующим шагом были вычислены энергии основного состояния обеих фаз. Разница энергий между α- и β - фазами олова ΔE = E (β) –E(α) в приближении LDA составляет минус 0,018 (эВ/атом), в приближении GGA 0,039 (эВ/атом) и в MGGA 0,074 (эВ/атом). Отрицательная разность энергий в LDA приближении указывает на основное состояние бета-олова, что противоречит эксперименту, а также предыдущим расчетам в LDA приближении, в которых разность энергий фаз основного состояния сильно варьируется.

Предыдущие расчеты ТФП предсказывают α - фазу олова в качестве основного состояния олова, значения разности энергии фаз варьируются и имеют некий разброс: 0,022(эВ/атом) в LDA [133], 0.034 (эВ/атом) в LDA [130], 0.048 (эВ/атом) [128] расчет по интерполяционной формуле Вигнера [231], 0.078 (эВ/атом) в GGA [239].

На рисунке 5.2 представлены электронные плотности состояний α- и β – фаз олова в приближениях LDA, GGA и MGGA.

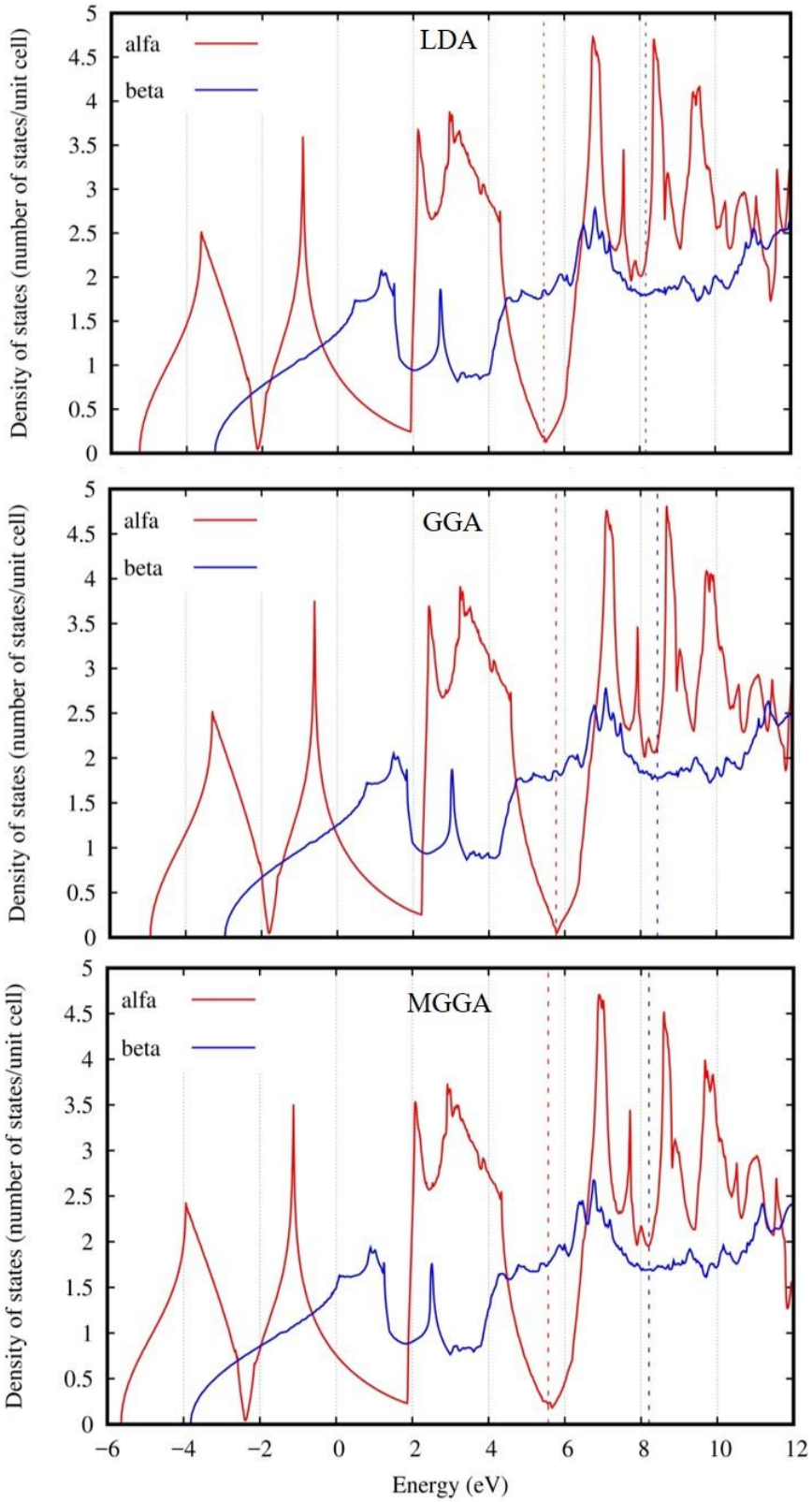


Рисунок 5.2 – Электронные плотности состояний α и β-фаз олова в приближениях LDA, GGA и MGGA. Вертикальные пунктирные прямые красная (синяя) обозначают уровень Ферми для α и β-фаз соответственно.

Как уже упоминалось в пункте 1.3, серое олово или α-Sn представляет собой структуру алмаза с нулевой шириной запрещенной зоны [87, 89] или полупроводник с очень малой шириной запрещенной зоны [90]. На рисунке 5.2 представлены электронные плотности состояний для обеих фаз в приближениях LDA, GGA и MGGA. Уровни Ферми для фазы α-Sn составляют: E_F (LDA) = 5.459 эВ, E_F (GGA) = 5.768 эВ, E_F (MGGA) = 5.566 эВ. Уровни Ферми для β-Sn: E_F (LDA) = 8.161 эВ, E_F (GGA) = 8.445 эВ, E_F (MGGA) = 8.208 эВ. Из графика 5.2 видно, что почти нулевое количество состояний в α-фазе олова дает приближение GGA, в остальных функционалах присутствует очень малое количество электронных состояний. Белое же олово β-Sn характеризуется металлическим поведением электронной структуры, что подтверждается наличием большого количества состояний на уровнях Ферми во всех трех обменно-корреляционных функционалах (рисунок 5.2 синие кривые), а также почти однородным распределением электронной плотности в межатомном пространстве (рисунок 5.3 справа).

На рисунок 5.3 показаны функции локализации электронов в плоскости [200] для α и β-фаз олова. В альфа-олове мы имеем ярко выраженную локализацию электронной плотности между ближайшими атомами, что свидетельствует о ковалентной связи. В бета-олове электронная плотность равномерно распределена по всему объему, за исключением двух полостей (синие области), что указывает на металлическую природу бета-олова.

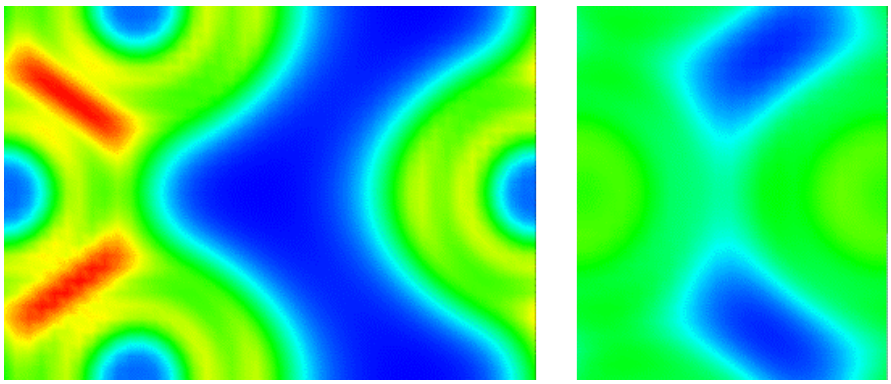


Рисунок 5.3 – Функция локализации электронов в плоскости [200], для α- фазы (слева) и β- фазы (справа).

5.3 Потенциальный барьер на пути перехода между α- и β - фазами олова

Стоит напомнить о том, что структура α-фазы олова представляет собой кубическую ГЦК структуру алмаза, структурное обозначение A4 [241]. Структура β-фазы олова это объемоцентрированная тетрагональная решетка, структурное обозначение A5 [242]. Если

преобразовать структуру β -Sn таким образом, что $c/a = \sqrt{2}$, то эта решетка будет эквивалентна ГЦК решетке алмаза. Таким образом, задав обе фазы одинаковым количеством атомов и постепенно изменяя соотношение *c/a* в структуре β- олова, можно перейти по своеобразному “пути Бэйна” в α- фазу, что и было сделано в данной работе. На рисунке 5.4 представлено изменение энергии вдоль пути перехода между α и β -фазами олова.

Разность энергий между максимумом потенциального барьера и минимумом энергии в α-фазе равна 187,7 мэВ (LDA), 202,1 мэВ (GGA) и 234,0 мэВ (MGGA). Разность энергий между максимумом потенциального барьера и минимумом энергии в β-фазе равна 203,9 мэВ (LDA), 160,5 мэВ (GGA) и 160,1 мэВ (MGGA). Как видно, значения потенциального барьера между α и β-фазами, рассчитанные в LDA, GGA и MGGA, различны, но во всех приближениях они оказались очень высокими. Это объясняет сложность экспериментального наблюдения данного фазового перехода.

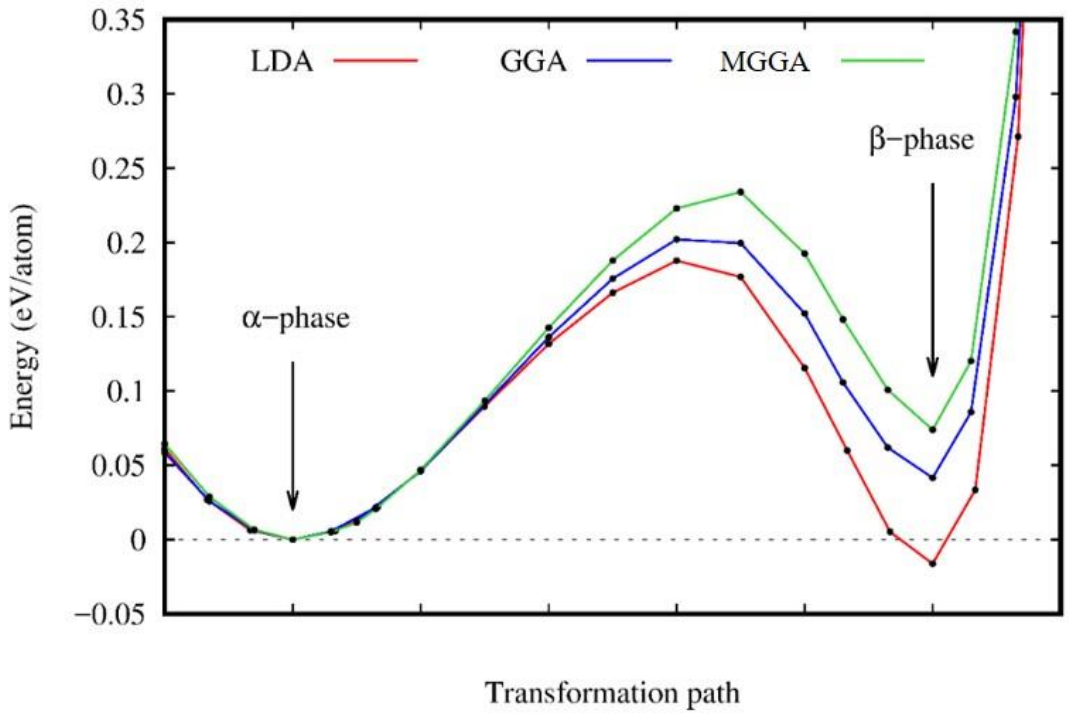


Рисунок 5.4 – Энергетический барьер между α- и β - фазами олова, рассчитанный в LDA, GGA и MGGA приближениях.

5.4 Динамика решетки α- и β-фаз олова

Была исследована сходимость фононных частот по размеру суперячейки при T = 0 K. В α-фазе сходимость достигается при размере суперячейки 4×4×4 (128 атомов) в обоих

приближениях (рисунок 5.5). Фононный спектр частот в LDA приближении оказался более жестким и лучше описывает экспериментальные данные, чего нельзя сказать о частотах в GGA приближении. В β-фазе была обнаружена сильная зависимость фононного спектра от размера суперячейки и, кроме того, динамическая нестабильность для всех суперячеек, вплоть до размера 5×5×5 в обоих приближениях (рисунке 5.6). Наибольшая стабильность в β-фазе наблюдается на суперячейке 4 × 4 × 4 (128 атомов) в приближении LDA, здесь можно наблюдать только одну область мнимых частот возле точки Г вдоль направления Г–X.

Для исследования температурной зависимости фононных спектров α и β-фаз олова использовался метод температурно-зависимого эффективного потенциала TDEP [168, 169]. В альфа-олове при нулевой температуре, спектры, полученные методом малых смещений в приближении LDA (рисунок 5.5), практически совпадают с результатами, полученными в TDEP методе на температуре 100 К, которые в свою очередь хорошо описывают экспериментальные значения на Т = 90 К [5]. При увеличении температуры в спектре альфа-олова наблюдается только небольшое смягчение ветвей (рисунок 5.5).

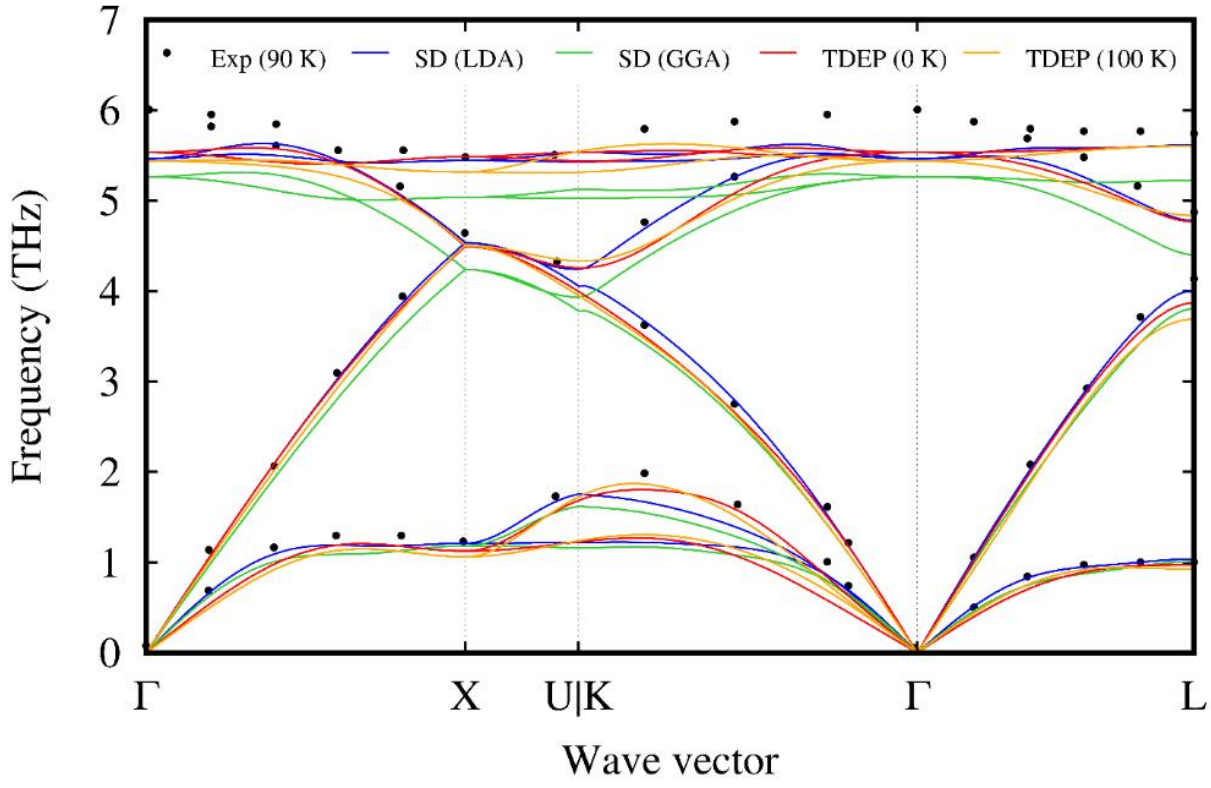


Рисунок 5.5 – Фононные спектры α-фазы олова (размер суперячейки 4×4×4): точки соответствуют экспериментальным данным по нейтронному рассеянию при 90 К (черные точки) [5], метод малых смещений при Т = 0К в приближениях LDA (синяя кривая) и GGA (зеленая кривая), TDEP-метод в приближении LDA при Т = 0 К (желтая кривая) и при Т = 100 К (красная кривая).

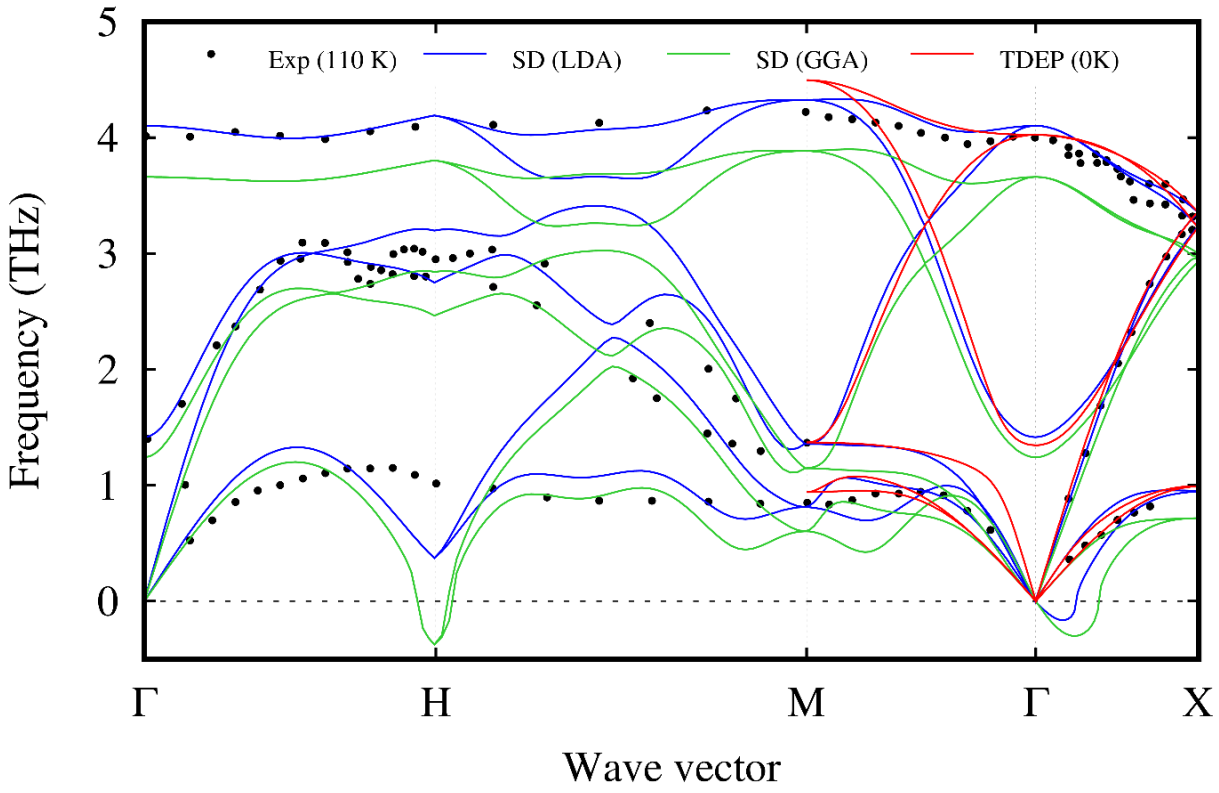


Рисунок 5.6 – Фононные спектры β-фазы олова (размер суперячейки 4 × 4 × 4): точки соответствуют экспериментальным данным по нейтронному рассеянию при 110 K [6], метод малых смещений при 0K в приближениях LDA (синяя линия) и GGA (зеленая линия), метод TDEP в приближении LDA (красная линия) при 0 K.

В бета- фазе олова, напротив, наблюдается сильная зависимость частот колебания от температуры: фононный спектр бета олова сильно смягчается с ростом температуры (рисунок 5.7). Видно, что расчетные дисперсионные кривые, полученные при T = 100 K, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными при T = 110 K [6]. Метод малых смещений (при T = 0K) в LDA приближении дает слегка завышенные частоты в сравнении с экспериментом (рисунок 5.6 синие кривые), а учет нулевых колебаний делает спектр более жестким (рисунок 5.6 красные кривые). Кроме того, учет нулевых колебаний приводит к изменению потенциального ландшафта, что, в свою очередь, уже при T = 0 K приводит к исчезновению мнимых частот в спектре бета-олова (рисунок 5.6).

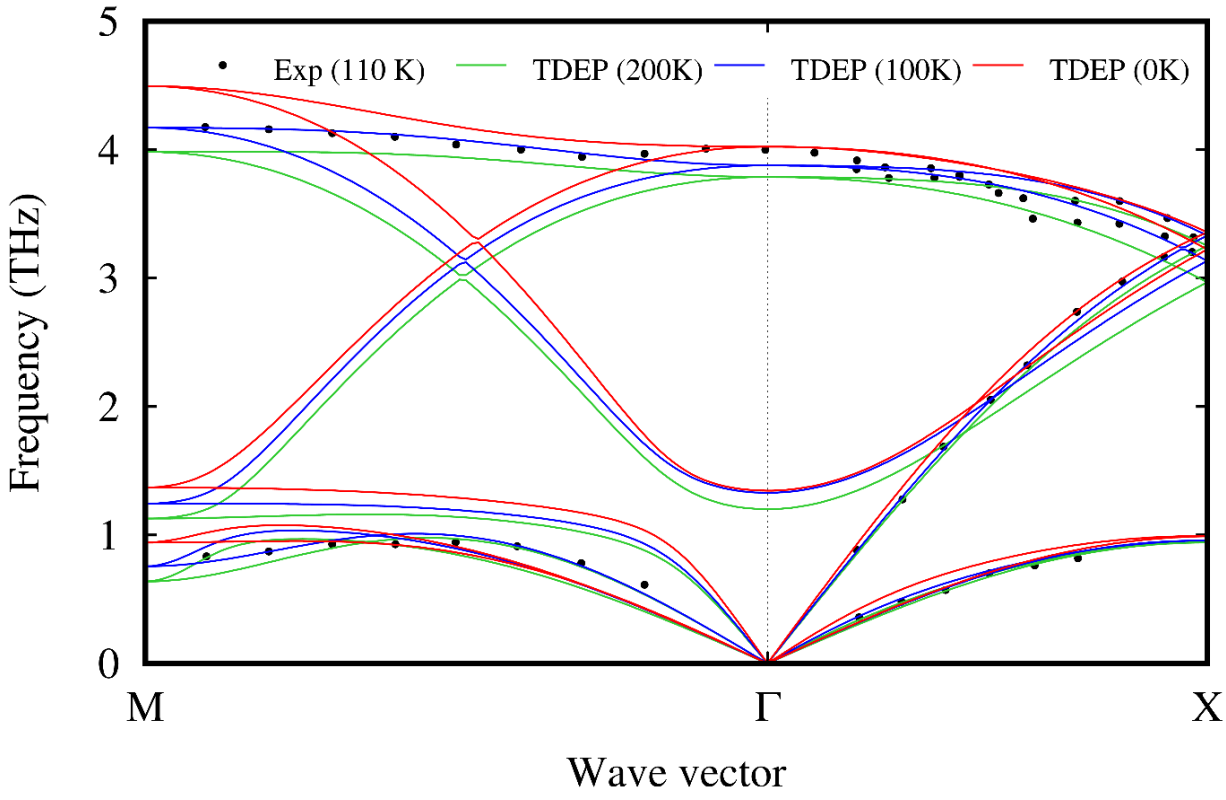


Рисунок 5.7 – Фононные спектры β-фазы олова, полученные при помощи метода температурно-зависимого эффективного потенциала TDEP (размер суперячейки 4 × 4 × 4): точки соответствуют экспериментальным данным по нейтронному рассеянию при 110 K [6], метод TDEP в приближении LDA (красная кривая) при 0 K, при 100К (синяя кривая), при 200К (зеленая кривая).

5.5 Теплоемкость α- и β-фаз олова

Теплоемкость (C_v) альфа и бета фаз олова при постоянном объеме были рассчитаны в приближениях LDA и GGA. Теплоемкость при постоянном давлении (C_p) была рассчитана в квазигармоническом приближении только в LDA функционале, так как этот обменно-корреляционный функционал более корректно описывает систему. Значения теплоемкости альфа -олова представлены на рисунке 5.8, где видно очень хорошее согласие между теорией и экспериментом, особенно в области низких температур (вставка на рисунке 5.8), где ангармонические эффекты малы. В области высоких температур наблюдается небольшое отклонение, которое можно объяснить увеличением вклада ангармонических эффектов. Коэффициент объемного расширения при максимальной температуре составляет $\alpha_v = 8.46 \times 10^{-6}$ $(К^{-1})$. Если максимальную температуру умножить на α_v, то получится, что при

увеличении температуры объем элементарной ячейки увеличивается на 0.4%, это очень маленькое значение, которое объясняет почти абсолютную схожесть теплоемкости альфа-фазы олова при постоянном объеме (C_v) и давлении (C_p) в LDA приближении.

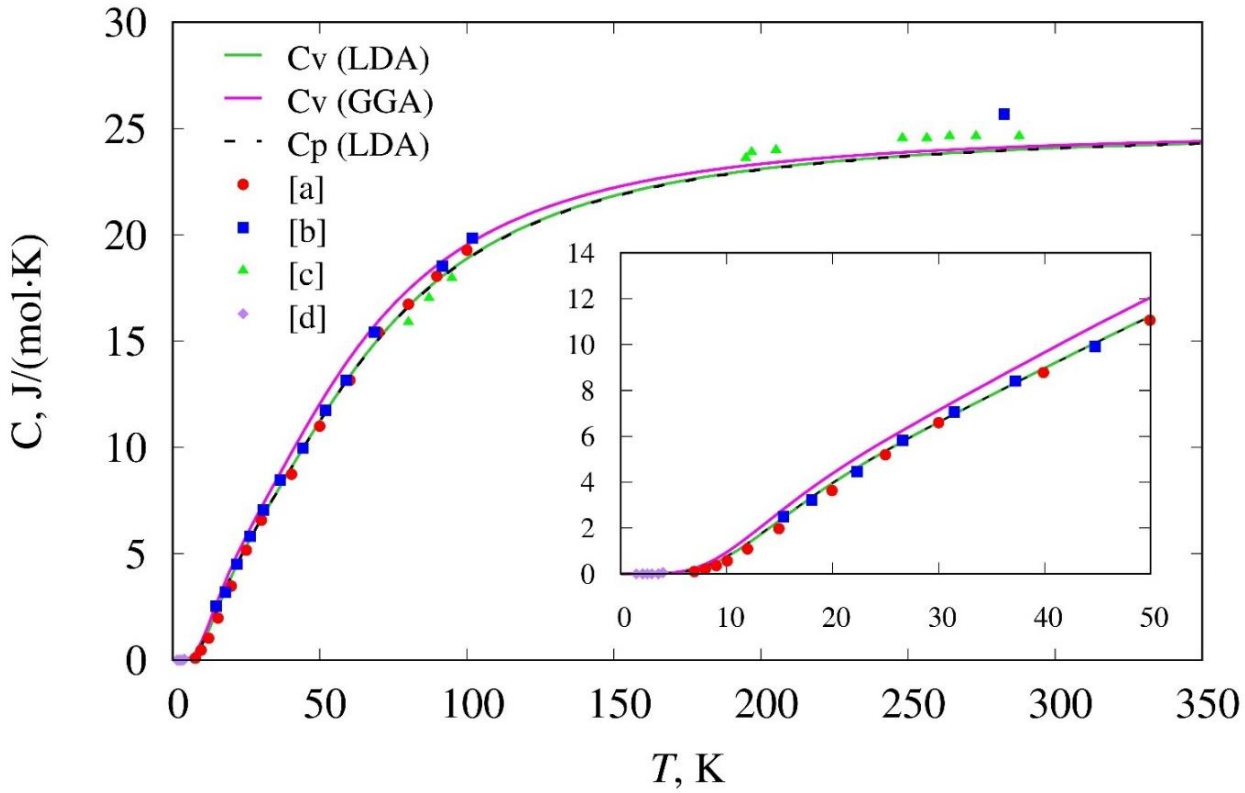


Рисунок 5.8 – Теоретические и экспериментальные данные по теплоемкости для α-фазы олова. Работы, соответствующие экспериментальным данным: a – [139], b – [138], c – [136], d – [141].

Для β- фазы олова были проведены аналогичные расчеты зависимости теплоемкости от температуры. На рисунке 5.9 приводится сравнение полученной теплоемкости при постоянном давлении для различных вкладов: фононного (C_p^{ph}), электронного (C_p^{el}) и их суммы (C_p^{ph+el}). – с экспериментальными данными. Так как бета олову свойственен металлический характер, необходимо оценить электронный вклад (C_p^{el}) в теплоемкость, эти результаты тоже присутствуют на графике (сплошная синяя кривая рисунок 5.9). Наглядно видно, что расчеты теплоемкости (C_p), включающие электронный и решеточный вклад (C_p^{ph+el}), очень хорошо воспроизводят экспериментальные результаты на всем диапазоне температур.

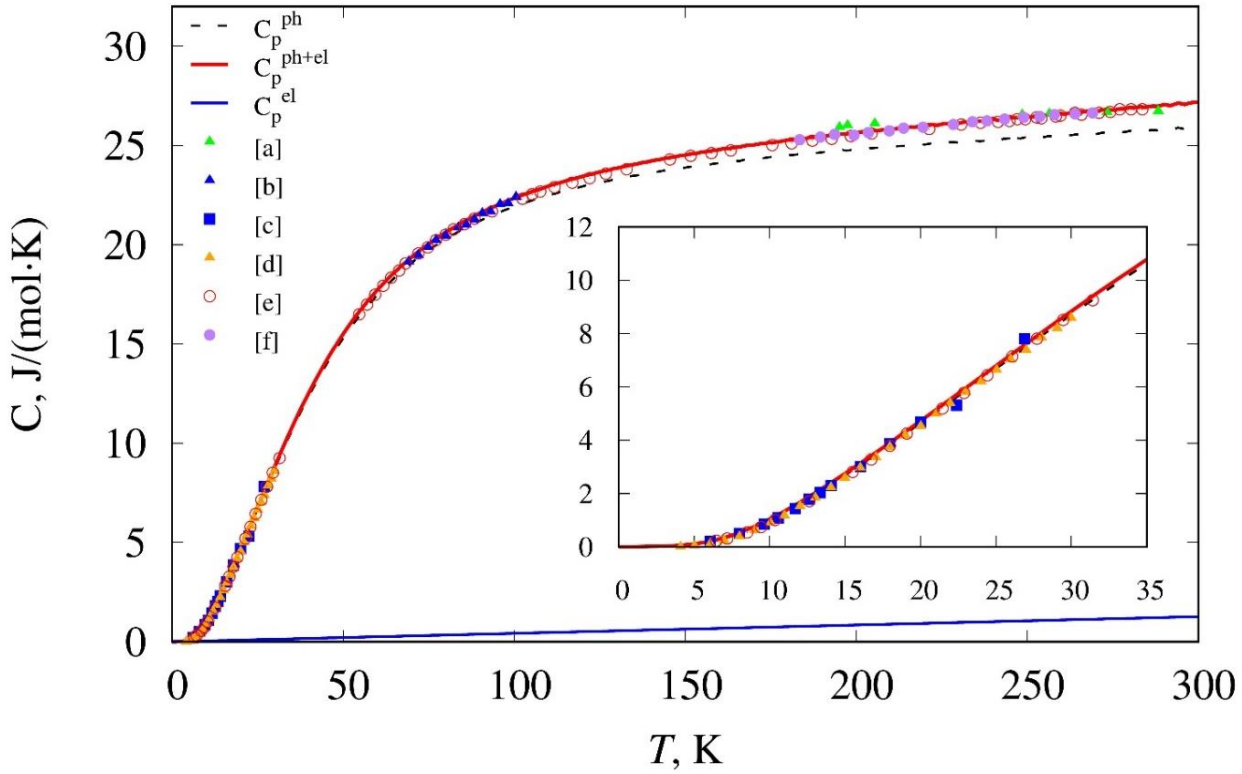


Рисунок 5.9 – Теоретические и экспериментальные результаты по теплоемкости β – фазы олова при постоянном давлении (для различных вкладов $C_p^{ph}, C_p^{el}, C_p^{ph+el}$). Работы, соответствующие экспериментальным данным: a – [136], b – [137], c – [138], d – [148], e – [149], f – [152].

На рисунке 5.10 приводится сравнение теоретически полученных значений теплоемкости белого олова при постоянном объеме и давлении, в двух уже известных приближениях.

Из имеющихся источников по экспериментальным измерениям теплоемкости серого и белого олова, которые датируются преимущественно прошлым веком, наглядно видно (рисунки 5.8 и 5.9), что данные частично отсутствуют на определенных интервалах температур. Первопринципные расчеты в рамках ТФП, проведенные в данной работе, дополняют недостающие данные в экспериментальных значениях теплоемкости для обеих фаз.

В дополнение, для обеих фаз олова были рассчитаны значения для стандартной энтропии: для α-олова S_{298}^0= 43.89 (Дж /К/моль), и для β-олова S_{298}^0= 51.56 (Дж /К/моль). Эти данные в совокупности с расчетными данными о теплоемкости важны для термодинамических баз данных и моделирования фазовых диаграмм многокомпонентных систем (подход CALPHAD [11]).

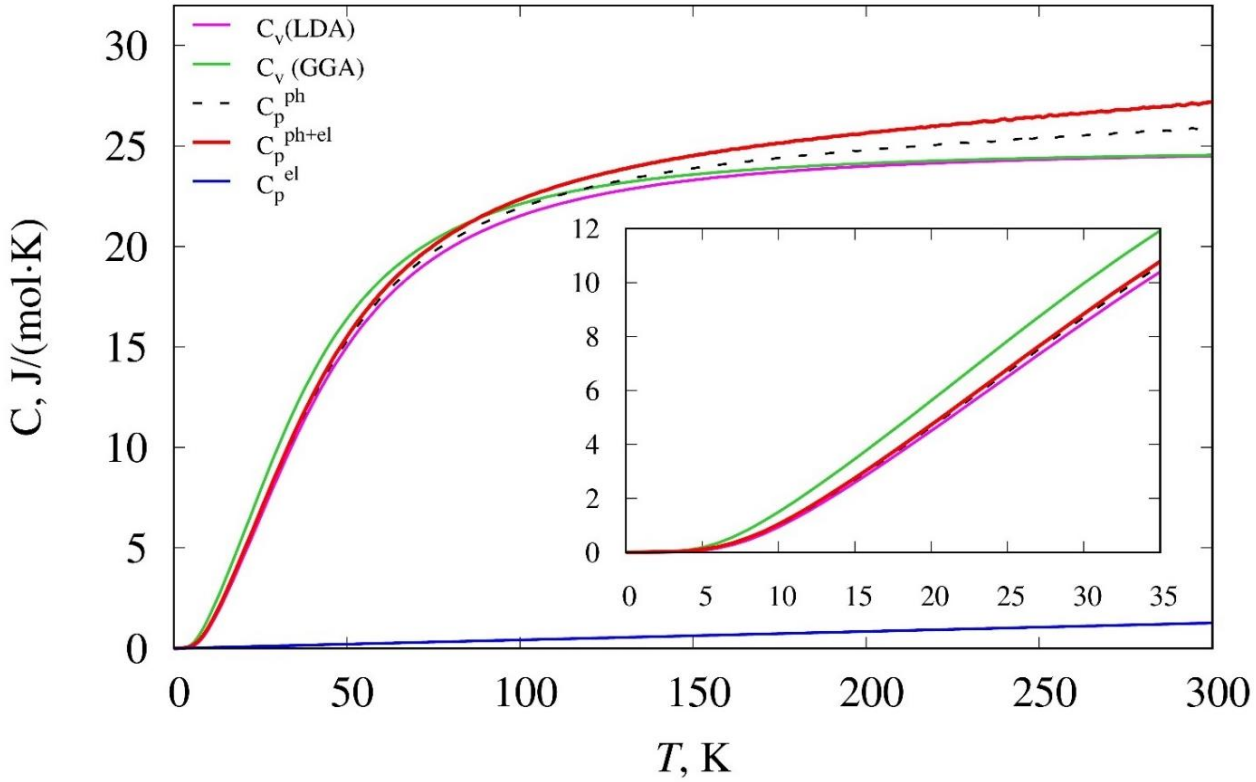


Рисунок 5.10 – Теоретические результаты по теплоемкости β – фазы олова при постоянном давлении (для различных вкладов) в приближении LDA, и при постоянном объеме в приближениях LDA и GGA.

Выводы по поставленным задачам

1. Показана сильная зависимость колебательных потенциалов гидридов палладия от концентрации водорода. Показано, что изменение потенциалов колебания атомов водорода в подрешетке палладия не может быть объяснено только увеличением параметра решетки. Обнаружен сильный ангармонизм и анизотропия колебаний водорода. Показано, что при уменьшении концентрации водорода в системе Pd-H влияние ангармонизма уменьшается. Учет ангармонизма значительно улучшает описание динамики решетки.

2. Показано, что динамическая неустойчивость кубической B2 АФМ фазы FeRh исчезает при конечных температурах, тем самым данная работа устраняет противоречие между экспериментальными и известными теоретическими данными других исследований. Обнаружено, что динамика решетки обеих магнитных фаз сильно зависит от температуры, и влияние ангармонизма в фазах различно. В АФМ фазе фононный спектр немного смягчается с увеличением температуры, за исключением ветви TA1 в направлении Г-K | U-X, которая становится более жесткой. Весь спектр ФМ фазы существенно смягчается с ростом температуры, что приводит к росту колебательной энтропии ФМ фазы вблизи температуры метамагнитного перехода. Показано, что вклад колебательных степеней свободы в полное изменение энтропии при метамагнитном переходе является доминирующим, что связано с различным температурным поведением фононных спектров магнитных фаз.

3. Были исследованы α- и β - фазы олова в приближении трех функционалов (LDA, GGA и SCAN MGGA). Показано, что LDA функционал лучше описывает свойства обеих фаз олова: структурные параметры, объемный модуль упругости и фононный спектр. Низкая скорость фазового α↔β превращения объясняется очень большим энергетическим барьером между двумя фазами. Колебания атомов в α-фазе почти гармоничны, а- в β -фазе наблюдается сильный ангармонизм. Ангармонизм решеточного потенциала бета фазы олова приводит к динамической нестабильности фононных спектров при расчете стандартными методами при T=0K. Показано, что учет нулевых колебаний за пределами стандартного гармонического приближения стабилизирует спектр бета олова на T=0K. Получены новые данные по теплоемкости серого и белого олова в диапазоне температур от 0 до 300K.

Список литературы

1. Ross, D. K. Strong anisotropy in the inelastic neutron scattering from PdH at high energy transfer / D. K. Ross, V. E. Antonov, E. L. Bokhenkov, A. I. Kolesnikov, E. G. Ponyatovsky, J.Tomkinson // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58 – № 5. – P. 2591-595.
2. Kolesnikov, A.I. Lattice dynamics of high-pressure hydrides of the group VI-VIII transition metals / A.I. Kolesnikov, V.E. Antonov, V.K. Fedotova, G. Grossec, A.S. Ivanov, F.E. Wagner. // Physica B: Condensed Matter. – 2002. – V. 158. – P. 316-317.
3. Elsässer, C. Vibrational states for hydrogen in palladium / C. Elsässer, K. M. Ho, C. T. Chan, M.Fähnle // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 44. – № 18 – P. 10 377.
4. Rush, J.J. Direct determination of the anharmonic vibrational potential for H in Pd / J.J. Rush, J.M. Rowe, D. Richter // Z. Physik B – Condensed Matter. – 1984. – V. 55. – P. 283.
5. Price, D.L. Lattice Dynamics of Grey Tin and Indium Antimonide / D. L. Price, J. M. Rowe, R.M. Nicklow // Phys. Rev. B. – 1971. – V. 3. – P. 1268-1279.
6. Rowe, J. M. Crystal Dynamics of Metallic β-Sn at 110 K / Rowe, J. M. // Phys. Rev. – 1967. – V.163. – P. 547.
7. Kouvel, J. S. Unusual Nature of the Abrupt Magnetic Transition in FeRh and Its Pseudobinary Variants / J. S. Kouvel // J. Appl. Phys. – 1966. – V. 37. – P. 1257.
8. Cooke, D. W. Thermodynamic Measurements of Fe-Rh Alloys / D. W. Cooke, F. Hellman, C.Baldasseroni, C. Bordel, S. Moyerman, E. E. Fullerton. Alloys // Phys. Rev. Lett. – 2012. – V.109. – P. 255901.
9. P.E., Blöchl Projector augmented-wave method / Blöchl, P.E. // Phys. Rev. B. – 1994. – P.17953.
10. Belov, M.P. Hydrogen in palladium: Anharmonicity of Lattice Dynamics from First Principles / M. P. Belov, A. B. Syzdykova, Yu. Kh. Vekilov, and I. A. Abrikosov. // Physics of the Solid State. – 2015. –V. 57. – № 2. –P. 260–265.
11. Khvan, A.V. Thermodynamic properties of tin: Part I Experimental investigation, ab-initio modelling of α-, β-phase and a thermodynamic description for pure metal in solid and liquid state from 0 K / Khvan A.V., Babkina T., Dinsdale A.T., Uspenskaya I.A., Fartushna I.V., Druzhinina A.I., Syzdykova A.B., Belov M.P., Abrikosov I.A., // Calphad. – 2019. – V. 65. – P. 50–72.
12. Errea, I. Anharmonic free energies and phonon dispersions from the stochastic self-consistent harmonic approximation: Application to platinum and palladium hydrides / I. Errea, M.Calandra, F. Mauri. // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 89. – № 6. – P. 064302.

13. Errea, I. First-Principles Theory of Anharmonicity and the Inverse Isotope Effect in Superconducting Palladium-Hydride Compounds / I. Errea, M. Calandra, F. Mauri. // Phys.Rev.Lett. – 2013. – V. 111. – № 17 – P. 177002.
14. Mackliet, C. A. Specific heat, electrical resistance, and other properties of superconducting Pd-H alloys / C.A. Mackliet, D.J. Gillespie, A.I. Schindler. // J. Phys. Chem. Solids. –1976. – V. 37. – № 4. – P. 379-388.
15. Stritzker, B. Superconductivity in the palladium-hydrogen and the palladium-deuterium systems / B. Stritzker, W. Buckel. // Z. Phys. – 1972. – V. 257 – P. 1-8.
16. Schirber, J. E. Concentration dependence of the superconducting transition temperature in PdHx and PdDx / J.E. Schirber, C.J.M. Northrup // Phys. Rev. B. – 1974. – V. 10 – P.3818.
17. Papaconstantopoulos, D.A. Band structure and superconductivity of PdDx and PdHx / D.A.Papaconstantopoulos, Klein B.M., Economou E.N., and Boyer L.L. // Phys. Rev. B. – 1978. – V. 17. – P. 141.
18. Teichler, H. On the Isotope Dependence of Hydrogen Diffusion in Metals / H. Teichler // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1979. – V. 114. – P. 155-163.
19. Elsässer, C. First-principles pseudopotential calculations for hydrogen in 4d transition metals: II. Vibrational states for interstitial hydrogen isotopes / Elsasser C., Ho K.M., Chan C.T. and Fahnle M. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1992. – V. 4. – P. 5207.
20. Wicke, E. Hydrogen in palladium and palladium alloys / Wicke E., Brodowsky H., and Zuchner H. // Hydrogen in Metals II. – 1978. – P. 73-155.
21. Belov, M. P. Ab initio lattice dynamics of CoH and NiH / M.P. Belov, E.I. Isaev, Yu.Kh.Vekilov // J. Alloys Comp. – 2011. – V. 509. – № 2. – P. S857 – S859.
22. Kolesnikov, A. Neutron spectroscopy of MnH0.86, NiH1.05, PdH0.99 and harmonic behaviour of their optical phonons / A. Kolesnikov, Natkaniec I., Antonov V., et.al. // Physica B. – 1991. – V. 174. – P. 257-261.
23. Sherman, R. Raman studies of hydrogen vibrational modes in palladium / R. Sherman, Birnbaum H.K., Holy J.A., and Klein M.V. // Phys. Lett. A. – 1977. – V. 64. – P. 353.
24. Chowdhury, M. A Neutron scattering study of the vibrational modes of hydrogen in the β-phases of Pd-H, Pd-10Ag-H and Pd-20Ag-H / M. Chowdhury and Ross D. // Solid State Commun. – 1973. – V. 13. – P. 229.
25. Hunt, D.G. Optical vibrations of hydrogen in metals / D. G. Hunt, D. K. Ross // J. of Less-Common Metals. – 1976. – V. 49. – P. 169.
26. Rahman, A. Phonon spectra of nonstoichiometric palladium hydrides / A. Rahman, K. Skold, C.Pelizzari, S.K. Sinha, H. Flotow // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 14. – P. 3630.
27. Jorgensen, J.D. et al. // Proc. Of the Conference on Neutron scattering. Gatlinburg, 1976.

28. Rowe, J. M. Lattice Dynamics of a Single Crystal of PdD 0.63. // J. M. Rowe, J. J. Rush, H.G.Smith, Mark Mostoller, and H. E. Flotow // Phys. Rev. Lett. – 1974. – V. 33. – №21. – P.1297-1300.
29. Kolesnikov, A.I. Lattice dynamics of high-pressure hydrides of the group VI–VIII transition metals / A. I. Kolesnikov, V. E. Antonov, V. K. Fedotov // Physica B. – 2000. – V. 316–317. N.5 – P. 158–161.
30. Klein, B.M. Anharmonicity and the inverse isotope effect in the palladium-hydrogen system / B.M. Klein, R. E. Cohen // Physical Review B. – 1992. – V. 45. – № 21. – P.12405-12414.
31. Andersen, K. Linear methods in band theory / K. Andersen // Phys. Rev. B. – 1975. – V. 8. – №12. – P. 3060.
32. Wimmer, E. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O2 molecule / E. Wimmer, H.Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman // Phys. Rev. B. – 1981. – V. 24. –N.2. – P.864.
33. Hamann, D. R. Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials / D. R. Hamann // Phys. Rev. Lett. – 1979. – V. 42. – № 10 – P. 662.
34. Wei, S.-H. Local-Density-Functional Calculation of the Pressure-Induced Metallization of BaSe and BaTe / S.-H. Wei, H. Krakauer // Phys. Rev. Lett. – 1985. – V. 55. – № 11. – P.1200.
35. Wei, S.-H. Linearized augmented-plane-wave calculation of the electronic structure and total energy of tungsten / S.-H. Wei, H. Krakauer, M. Weinert // Phys. Rev. B. – 1985. – V.32. – №12. – 7792.
36. Rowe, J. M. Isotope Effects in the PdH System: Lattice Dynamics of PdT0.7 / J. M. Rowe, J.J.Rush, J. E. Schirber, J. M. Mintz // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V. 57. – № 23. – P. 955.
37. Kemali, M. Inelastic Neutron Scattering Measurements and Ab-Initio Calculations of Hydrogen in Single-Crystal Palladium / M. Kemali, J. E. Totolici, D. K. Ross, I. Morrison // Physical Review Letters. – 2000. – V. 84. – № 7. – P. 1531.
38. Fallot, M. Les alliages du fer avec les métaux de la famille du platine / M. Fallot // Ann. Phys. – 1938. – V. 10. – № 10. – P. 291.
39. Fallot, M. On the appearance of ferromagnetism upon elevation of the temperature of iron and rhodium / M. Fallot and R. Hocart // Rev. Sci. – 1939. – V. 77 – P. 498.
40. Shirane, G. Mössbauer Study of Hyperfine Fields and Isomer Shifts in the Fe-Rh Alloys / G.Shirane, C. W. Chen, P. A. Flinn, and R. Nathans // Phys. Rev. – 1963. – V. 131 – P.183.
41. Shirane, G. Magnetic Moments and Unpaired Spin Densities in the Fe-Rh Alloys / G.Shirane, R.Nathans, and C. W. Chen // Phys. Rev. – 1964. – V. 134 – P. A1547.

42. Vries, M. A. Hall-effect characterization of the metamagnetic transition in FeRh / M. A. deVries, M Loving, A P Mihai, L H Lewis, D Heiman and C H Marrows // New Journal of Physics. – 2013. – V. 15. – P. 013008.
43. Ibarra, M. R. Giant volume magnetostriction in the FeRh alloy / M. R. Ibarra and P. A. Algarabel // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 4196.
44. Weller, D. A. HAMR Media Technology Roadmap to an Areal Density of 4 Tb / in2 / D.Weller, G. Parker, O. Mosendz, E. Champion, B. Stipe, et al. // IEEE Trans. Magn. – 2014. – V. 50 – №1. – 31001.08.
45. Thiele, J.-U. FeRh / FePt exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media / J.-U. Thiele, S. Maat, E. E. Fullerton // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 82. – P.2859.
46. Thiele, J.-U. Magnetic and structural properties of FePt-FeRh exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media / J.-U. Thiele, S. Maat, J. L. Robertson, E.E.Fullerton // IEEE Trans. Magn. – 2004. – V. 40. – P. 2537.
47. Jungwirth, T. Antiferromagnetic spintronics / T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley, and J.Wunderlich // Nat. Nano. – 2016. – V. 11. – P. 231.
48. Marti, X. Room-temperature antiferromagnetic memory resistor / X. Marti, I. Fina, C.Frontera, Jian Liu, P. Wadley, Q. He, R. J. Paull, et al. // Nat. Mater.- 2014. – V. 13. – P.367–374.
49. Cherifi, R. O. Electric-field control of magnetic order above room temperature / R.O. Cherifi, V.Ivanovskaya, L. C. Phillips, A. Zobelli, et al. // Nat. Mater. – 2014. – V. 13. – P. 345-351.
50. Franco, V. The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models / V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale and A. Conde // Annual Review of Materials Research. – 2012. – V. 42. – P. 305-342.
51. Yu, B. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010. / B. Yu, M. Liu, P. W. Egolf and A. Kitanovski // Int. J. Refrig. – 2010. – V. 33. – P.1029.
52. Manekar, B. Reproducible room temperature giant magnetocaloric effect in Fe–Rh / M.Manekar, S. B. Roy // J. Phys. D Appl. Phys. – 2008. – V. 41. – P. 1920.04.
53. Stipe, B. C. Magnetic recording at 1.5 Pb m−2 using an integrated plasmonic antenna / B.C.Stipe, T. C. Strand, C. C. Poon, H. Balamane, J. A. Katine, et al // Nat. Photon. – 2010. – V.4. – P. 484.
54. Challener, W. Heat-assisted magnetic recording by a near-field transducer with efficient optical energy transfer / W. Challener, C. Peng, A. Itagi, D. Karns, W. Peng, et al. // Nat.Photon. – 2009. – V. 3. – P. 220.
55. Suess, D. Fundamental limits in heat-assisted magnetic recording and methods to overcome it with exchange spring structures / D. Suess, C. Vogler, C. Abert, F. Bruckner, R. Windl, L. Breth, and J. Fidler // J. Appl. Phys. – 2015. – V. 117. – P. 163913.

56. Swartzendruber, L. J. The Fe−Rh (Iron-Rhodium) system / L. J. Swartzendruber // J.PhaseEquilib. – 1984. – V. 5. – № 5. – P. 456–462.
57. Kouvel, J. S. Anomalous Magnetic Moments and Transformations in the Ordered Alloy FeRh / J. S. Kouvel and C. C. Hartelius // J. Appl. Phys. – 1962. – V. 33. – P. 1343.
58. Moruzzi, V. L. Antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh / V. L. Moruzzi and P.M.Marcus // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46. – P. 2864.
59. Annaorazov, M. Alloys of the Fe Rh system as a new class of working material for magnetic refrigerators / M. Annaorazov, K. Asatryan, G. Myalikgulyev, S. Nikitin, A.Tishin, and A.Tyurin // Cryogenics. – 1992. – V. 32. – № 10. – P. 867.
60. Bordel, C. Fe Spin Reorientation across the Metamagnetic Transition in Strained FeRh Thin Films / C. Bordel, J. Juraszek, David W. Cooke, C. Baldasseroni, S. Mankovsky, J.Mina´r et. al., Phys. Rev. Lett. – 2012. – V. 109 – P. 117201.
61. Yap, Q. J. Phase ordering and its effect on magnetic and structural properties of FeRh ultrathin films / Q. J. Yap, J. J. Qiu, P. Luo1, J. F. Ying, G. C. Han, et al // J. Appl. Phys. – 2014. – V.116. – P. 043902.
62. Chirkova, A. Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions / A. Chirkova, K. Skokov, L. Schultz, N. Baranov, O.Gutfleisch, and T. Woodcock // Acta Mater. – 2016. – V. 106 – P. 15.
63. Tebble, R. S. Magnetic materials / R. S. Tebble and D. J. Craik. – New York: Chichester, Wiley-Interscience, 1969.
64. Wolloch, M. Impact of lattice dynamics on the phase stability of metamagnetic FeRh: Bulk and thin films / M. Wolloch, M. E. Gruner, W. Keune, P. Mohn, J. Redinger, F. Hofer, D.Suess, R.Podloucky, J. Landers, et al. // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 94. – P. 174435.
65. Aschauer, U. Strain-induced structural instability in FeRh / U. Aschauer, R. Braddell, S.A.Brechbühl, P. M. Derlet, and N. A. Spaldin // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 94. – P.014109.
66. Kim, J. Revealing the hidden structural phases of FeRh / J. Kim, R. Ramesh and N.Kioussis // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 94. – P. 1804.07(R).
67. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G.Kresse and D. Joubert // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1999. – V. 59 – P. – 1758.
68. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke and M.Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77 – P. 3865.
69. Setyawan, W. High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools / Wahyu Setyawan, Stefano Curtarolo // Comp Mat Sci. – 2010. – V.49. – №2. – P.299. – arXiv:1004.2974 [cond-mat.mtrl-sci]

70. Taulats, E.-S. Barocaloric and magnetocaloric effects in Fe49Rh51 / E. Stern-Taulats, A.Planes, P. Lloveras, M. Barrio, J. L. Tamarit, et al Phys. Rev. B. – 2014. – V. 89. – P. 214105.
71. Richardson, M. Specific heat measurements on an Fe Rh alloy / M. Richardson, D.Melville and J. Ricodeau // Phys. Lett. A. – 1973. – V. 46 – P. 153.
72. Ponomarev, B. K. Investigation of the Antiferro-Ferromagnetism Transition in an FeRh Alloy in a Pulsed Magnetic Field up to 300 kOe / B. K. Ponomarev // Sov. Phys. JETP. – 1973. – V. 36 – P. 105.
73. Zakharov, A. M. Magnetic and Magnetoelastic Properties of a Metamagnetic Iron-rhodium Alloy / A. I. Zakharov, A. M. Kadomtseva, R. Z. Levitin and E. G. Ponyatovskii // Sov.Phys. JETP. – 1964. – V. 19 – P. 1348.
74. Tu, P. Mechanism for the First-Order Magnetic Transition in the FeRh System / P.Tu,A.J.Heeger, J. S. Kouvel and J. B. Comly // J. Appl. Phys. -1969. – V. 40 – P. 1368.
75. Koenig, C. Self-consistent band structure of paramagnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic ordered FeRh / C. Koenig // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1982. – V. 12. – P. 1123.
76. Kobayashi, Y. The Hall effect and thermoelectric power correlated with the giant magnetoresistance in modified FeRh compounds / Y. Kobayashi, K. Muta and K. Asai // J.Phys.: Condens. Matter. – 2001. – V. 13 – P. 3335.
77. Fogarassy, B. Electronic Specific Heat of Iron-Rhodium and Iron-Rhodium-Iridium Alloys / B.Fogarassy, T. Kemény, L. Pál and J. Tóth // Phys. Rev. Lett. – 1972. – V. 29 – P. 288.
78. Gruner, M. E. Instability of the rhodium magnetic moment as the origin of the metamagnetic phase transition in α−FeRh / M. E. Gruner, E. Hoffmann, and P. Entel // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67. – P. 064415.
79. Gu, R. Y. Dominance of the spin-wave contribution to the magnetic phase transition in FeRh / R.Y. Gu, V. P. Antropov // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – P. 012403.
80. Sandratskii, L. M. Magnetic excitations and femtomagnetism of FeRh: A first-principles study / L. M. Sandratskii and P. Mavropoulos // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 83 – P. 174408.
81. Radu, I. Laser-induced generation and quenching of magnetization on FeRh studied with time-resolved x-ray magnetic circular dichroism / I.Radu, C. Stamm, N. Pontius, T.Kachel, P. Ramm, et al // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 81. – P. 1044.15.
82. Kerr, J. On rotation of the plane of polarization by reflection from the pole of a magnet / J.Kerr // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1877. – V. 3. – № 19. – P. 321-343.
83. Mariager, S. O. Structural and Magnetic Dynamics of a Laser Induced Phase Transition in FeRh / S. O. Mariager, F. Pressacco, G. Ingold, A. Caviezel, E. Möhr-Vorobeva et al. // Phys.Rev.Lett. – 2012. – V. 108. – P. 087201.

84. Ricodeau, J. A. Model of the antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh alloys / J.A.Ricodeau and D. Melville // J. Phys. F. – 1972. – V. 2, – P. 337.
85. Derlet, P. M, Landau-Heisenberg Hamiltonian model for FeRh / P. M. Derlet // Phys.Rev.B. – 2012. – V. 85. – P. 174431.
86. Ashcroft, N. W. Solid State Physics / N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. – New York: Holt,Rinehart, and Winston, 1976. – P. 87.
87. Paul, W. Band Structure of the Intermetallic Semiconductors from Pressure Experiments / W.Paul // J. Appl. Phys. – 1961. – V. 32. – P. 2082.
88. Groves, S. Band structure of gray tin / S. Groves, W. Paul // Phys. Rev. Lett. – 1963. – V.11. – P.194.
89. Price, D. L. THE CRYSTAL DYNAMICS OF GREY (a) TIN AT 900K / D.L. Price, J.M.Rowe // Solid State Commun. – 1969. – V. 7. – P. 1433-1438.
90. Busch, G. A. Semiconducting Properties of Gray Tin / G.A. Busch, R. Kebn // Solid State Physics. – 1960. – V. 11. – P. 1-40.
91. Smith, R. The α(Semiconductor) ↔ β (metal) transition in tin / R. Smith // J.LessCommonMet. – 1986. – V. 114 – P. 69–80.
92. Pearson, W. B. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys / W. B.Pearson. – New York: Wiley-Interscience, 1972. – P.311.
93. Plumbridge, W. J. Recent observations on tin pest formation in solder alloys / W.J.Plumbridge // J. Electron. Mater. – 2008. – V. 37. – № 2 – P. 218–223.
94. Plumbridge, W. J. Tin pest issues in lead-free electronic solders / W. J. Plumbridge // J.Mater Sci: Materials in Electronics – 2007. – V.18. – P. 307–318.
95. Gialanella, S. Kinetics and microstructural aspects of the allotropic transition in tin / S.Gialanella, F. Deflorian, F. Girardi, I. Lonardelli, S. Rossi // J. Alloys Compd. – 2009. – V.474. – P. 134–139.
96. Erdman, O. L. Uber eine merkwürdige Structurveränderung bleihaltigen Zinnes / O.L.Erdman // J Prakt.Chem. – 1851. – V. 52 – P. 428-431.
97. Becker, J. H. On the quality of Gray Tin Crystals and Their Rate of Growth / J.H. Becker // J.Applied Physics. – 1958. – V. 29. – № 7 – P. 1110-1121.
98. Ewald, A. W. Gray Tin Single Crystals / A.W. Ewald, O.N. Tufte // J Applied Physics. – 1958. – V. 29. – № 7. – P. 1007.-1009.
99. Leodolter-Dworak, M. Tin Pest in Sn-0.5Cu Lead-Free Solder Alloys: A Chemcal Analysis of Trace Elements / M. Leodolter-Dworak, I. Steffan, W.J. Plumbridge, H. Ipser // J Electronic Mater. – 2010. – V. 39. – № 1. – P. 105-108.

100. Directive 2002 / 95 / EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. Official Jounrnal of the European Union (L37). – 2003. – V. 19. –P.24.
101. Cohen, E. Effect of mechanical deformation on the velocity of transformation of polymorphic metals. II. Effect of metallic additions. I / E. Cohen, A.K.W.A. Van Lieshout // Proc.K.Akad.Wet. Amsterdam. – 1936. – V. 39. – P. 1174-1179.
102. Skwarek, A. Witek, Inoculator dependent induced growth of α-Sn. / A. Skwarek, P.Zachariasz, J.Kulawik, K. // Mater. Chem. Phys. – 2015.–V.166. – P. 16–19
103. Skwarek, A Occurrence of tin pest on the surface of tin-rich leadfree alloys / A. Skwarek, M.Sroda, M. Pluska, A. Czerwinski, J. Ratajczak, K. Witek // Solder. Surf. Mt. Tech. – 2011.– V.23. N.3. – P. 184–190.
104. Joo, Y. J. Transformation of Sn–Cu alloy from white tin to gray tin / Y.J. Joo, T. Takemoto // Mater Lett. – 2002.–V.56. – № 5. – P. 793.
105. Kariya, Y Tin pest in Sn–0.5 wt.% Cu leadfree solder / Kariya Y, Williams N, Gagg C, Plumbridge W.J. // JOM. – 2001.–V.53. – № 6. – P. 39-41.
106. Puttlitz, K. J. Impact of the ROHS directive on high-performance electronic systems. Part II: Key reliability issues preventing the implementation of lead-free solders / K. J. Puttlitz, G.T.Galyon // J Mater Sci: Mater Electr. – 2007.–V.18. – P. 347–365.
107. Matvienko, A. A. The influence of relaxation of stresses occurring during the beta->alpha transformation of tin on the kinetics of the transformation / A. A. Matvienko, A.A.Sidelnikov // J.Alloys Compd. – 1997.–V.252. – № 1-2.–V.172-178.
108. Illés, B. Whiskering behaviour of immersion tin surface coating / B. Illés, B. Horváth, // Microelectron. Reliab. – 2013.–V.53. – P. 755–760.
109. Semenova, O. On the non-occurrence of tin pest in tin–silver–indium solders / OSemenova, H.Flandorfer, H. Ipser // Scripta Mater. – 2005.–V. 52 – P. 89–92.
110. Peng, W. An investigation of Sn pest in pure Sn and Sn-based solders. / W. Peng // Microelectron. Reliab. – 2009.–V.49. – P. 86–91.
111. Giuranno, D. Effects of Sb addition on the properties of Sn–Ag–Cu / (Cu, Ni) solder systems / D.Giuranno, S. Delsante, G. Borzone, R. Novakovic // J. Alloys Compd. – 2016.–V. 689. – P.918–930.
112. Zhan, Y. High-quality InSb nanocrystals: synthesis and application in graphene-based near-infrared photodetectors / K. Zhang, Y. Wang, W. Jin, X. Fang, Y. Wan, Y. Zhang, L.Dai // RSCAdv. – 2016.–V.6 – № 30. – P. 25123-25127.
113. Ito, T. Effective mobility enhancement in Al 2O3 / InSb / Si quantum well metal oxide semiconductor field effect transistors for thin InSb channel layers / T. Ito, A. Kadoda,

K.Nakayama, Y. Yasui, M. Mori, K. Maezawa, T. Mizutani // Jpn. J. App. Phys. – 2013.–V.52. – № 4S. – P. 04CF01.

114. Shenouda, A. Y. Synthesis, characterization and performance of Cd 1–xInxTe compound for solar cell applications / A.Y. Shenouda, M.M. Rashad, L. Chow // J. Alloys Compd.–V.563. – P.39–43.
115. Vanalakar, G. L. A review on pulsed laser deposited CZTS thin films for solar cell applications / S.A. Vanalakar, G.L. Agawane, S.W. Shin, M.P. Suryawanshi, K.V. Gurav, K.S. Jeon, J.H. Kim // J. Alloys Compd. – 2015.–V.619. – P. 109–121.
116. Maio, D. Monitoring the growth of the a phase in tin alloys by electrical resistance measurements / D. Di Maio, C.P. Hunt // J. Electron. Mater. – 2009.–V.38. – № 9. – P.1874. – 1880.
117. Olijnyk, H Phase transitions in Si, Ge and Sn under pressure / Olijnyk H., Holzapfel W. B. // LeJournal de Physique Colloques. – 1984. – V. 45. – № C8. – P. 153-156.
118. Desgreniers, S. Tin at high pressure: An energy-dispersive x-ray-diffraction study to 120 GPa / S. Desgreniers, Y.K. Vohra, and A.L. Ruoff // Phys. Rev. B. – 1989. -V.39. – № 10. – P. 359.
119. Bridgman, P. W. Some properties of single metal crystals / P.W. Bridgeman // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 1924. – V. 10. – № 10. – P. 411.
120. Mason, W. P. Ultrasonic attenuation at low temperatures for metals in the normal and superconducting states / W.P. Mason and H.E. Bommel // The Journal of the Acoustical Society of America. – 1956. – V. 28. – № 5. – P. 930-943.
121. Rayne, J. A. Elastic Constants of β tin from 4.2 K to 300 K / J.A. Rayne and B.S.Chandrasekhar // Phys. Rev. – 1960.–V.120. – P. 1658-1663.
122. Barnett, J. D. X-ray diffraction studies on tin at high pressure and high temperature / J.D.Barnett, R.B. Bennion, H.T. Hall // Science. – 1963. – V. 141. – № 3585. – P. 1041.-1042.
123. Barrett, C. S. Structure of Metals / C. S. Barrett, T. B. Massalski. – New York: McGrawHill, 1966
124. Rowe, J. M. Crystal Dynamics of Metallic β− S n at 110° K / J.M. Rowe // Physical Review. – 1967. – V. 163. – № 3. – P. 547.
125. Vaboya, S. N. Compressibility of 18 metals to 45 kbar / S.N. Vaidya and G.C. Kennedy // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1970. – V. 31. – № 10. – P. 2329-2345.
126. Buchenauer, C. J. Raman scattering in gray tin / C.J. Buchenauer, M. Cardona, and F.H.Pollak // Physical Review B. – 1971. – V. 3. – № 4. – P. 1243.
127. Brandes, E. A. Smithells Metals Reference Book / E. A. Brandes. – London: Butterworths, 1983.

128. Ihm, J. Equilibrium properties and the phase transition of grey and white tin / J. Ihm and M.L.Cohen // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – № 4. – P. 1576.
129. Rodriguez, C. O. Structural properties of tetrahedrally coordinated crystals from first-principles calculations of pressure and total energies / C.O. Rodrı´guez, V.A. Kuz, E.L.Peltzer y Blanca´, O.M. Capannini // Physical Review B. – 1985. – V. 31. – № 8. – P.5327.
130. 130Cheong, B. H. First-principles study of the structural properties of Sn under pressure / B.H.Cheong, K.J. Chang // Physical Review B. – 1991. – V. 44. – № 9. – P. 4103.
131. Christensen, N. E. Density-functional calculations of the structural properties of tin under pressure / N.E. Christensen, M. Methfessel // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – № 9. – P.5797.
132. Ravelo, R. Equilibrium and thermodynamic properties of grey, white, and liquid tin / R.Ravelo, M. Baskes // Physical Review Letters. – 1997. – V. 79. – № 13. – P. 2482.
133. Pavone, P. α↔ β phase transition in tin: A theoretical study based on density-functional perturbation theory / P. Pavone, S. Baroni and S. Gironcoli // Physical Review B. – 1998. – V.57. – № 17. – P. 1042.1.
134. Bernard, S. First-principles calculation of the melting curve and Hugoniot of tin / S.Bernard and J.B. Maillet // Physical Review B. – 2002. – V. 66. – № 1. – P. 012103.
135. Pearce J, Plubridge W. Tin Pest Growth Trials Notes Ectract. International tin association. Private communication, 2018
136. Brönsted, J. N. Stadien zur chemischen Affinität. IX / J.N. Brönsted // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1914. – U.88. – № 1. – P. 479-489.
137. Rodebush, W. H. The atomic heats of cadmium and tin at low temperatures / W.H.Rodebush // Journal of the American Chemical Society. – 1923. – V. 45. – № 6. – P.1413-1416.
138. Lange, F. Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen / F. Lange // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1924. – V. 110. – № 1. – P. 343-362.
139. Hill, R. W. The specific heats of germanium and grey tin at low temperatures / R.W. Hill, D.H.Parkinson // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1952. – V. 43. – № 338. – P. 309-316.
140. Hultgren, R. Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, American Society for Metals / R. Hultgren et al //Ohio: Metals Park, 1973.
141. Webb, F.G The Measurement of Lattice Specific Heats at Low Temperatures Using a Heat Switch Proc / F.G. Webb, J. Wilks // Roy. Soc. Chem. A. – 1955.–V.230. P.549–559.
142. Keesom, W.H. The specific heats of solids at temperatures obtainable with liquid helium. IV, At.Heat. tin zinc, Leiden / W.H. Keesom, J.N. van den Ende // Comm. – 1932.–V.219b. – P.143–155.

143. Corak, W. S. Atomic heats of normal and superconducting Tin between 1.2 and 4.5 K / W.S.Corak, C.B. Satterthwaite // Phys. Rev. – 1956.–V.102. – № 3. – P. 662–666.
144. Ramanathan, K. G. A new vacuum calorimeter for low temperatures / K.G. Ramanathan, T.M.Srinivasan // Philos. Mag. – 1995.–V.46. – P. 338–340.
145. Zavaritskii, N. V. Investigation of the Thermal Properties of Superconductors. I. Tin (Down to 0.15° K) / N.V. Zavaritskii // Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1958. – V. 6. – P. 837.
146. Bryant, C. A. Low-temperature specific heat of indium and tin / C.A. Bryant // Phys. Rev. – 1961.–V.123. – № 2. – P. 491–499.
147. O'Neal, H. R. Low-temperature heat capacities of indium and tin / H.R. O'Neal // Phys.Rev.A. – 1965.–V.137. – № 3. – P. 748–759.
148. Cetas, T.C. Heat capacities from 1 to 30 K of Zn, Cd, Sn, Bi and Y / T.C. Cetas // Phys.Rev. – 1969.–V.182. – № 3. – P. 679–685.
149. Naumov, V. N. Entropiya Belogo Olova (β- Sn) s interval 1.8–311 K / V.N. Naumov, V.V.Nogteva, I.E. Paukov, Teploemkost // J. Phys. Chem. – 1978.–V.2. – P. 497–498.
150. Keeson, W.H. Measurements of the atomic heats of tin in the superconductive and in the non-superconductive state / W.H. Keeson, P.H. Van Laar // Physica. – 1938.–V.5. – № 3. – P. 193–201.
151. Yaqub, M. Atomic Heats of Tin and Tin-indium / M. Yaqub // Cryogenics. – 1961.–V.1. – № 3. – P. 166–170.
152. Kramer, W. Anomale spezifische wärmen und fehlordnung der metalle indium, zinn, blei, zink, antimony und aluminium / W. Kramer, J. Nölting // Acta Metall. – 1972.–V.20. – P.1353–1359.
153. Klinghardt, H. Messung von wahren spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen durch Heizung mit Glühelektronen / H. Klinghardt // Ann. Phys. – 1927.–V.84. – P. 167–200.
154. Bartenev, G.M. Teploemkost' legkikh metallov v tverdom I jidkom sostoyaniyakh / G.M.Bartenev // Zh. Techn. Fiz. – 1947.–V.17. – P. 1321–1324.
155. Cohen, E. Physikalisch-chemische Studien am Zinn / E. Cohen, C. van Eijk // Z.Phys.Chem., Stöchiom. Verwandtschaftsl. – 1899.–V.30. – P. 601–622.
156. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. B. – 1964. – V. 136. – P. 864-871.
157. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J.Sham // Phys. Rev. – 1965. – V. 140. – P. A1133-A1138.
158. Souvatzis, P. Entropy driven stabilization of energetically unstable crystal structures explained from first principles theory / P. Souvatzis, O.Eriksson, M.I. Katsnelson, S.P.Rudin // PhysRev.Lett. – 2008. – V. 100. – № 9. – P. 095901.

159. Huang, L.-F. An efficient ab-initio quasiharmonic approach for the thermodynamics of solids / L.-F. Huang, X.-Z. Lu, E. Tennessen, J.M. Rondinelli // Comput. Mater. Sci. – 2016. – V. 120. – P. 84–93.
160. Hooton, D. J. Edinburgh Dublin Philos. Mag / D.J. Hooton // J. Sci. – 1955. – V. 46. – P.422.
161. Dickey, J. M. Computer simulation of the lattice dynamics of solids / J.M. Dickey, A.Paskin // Phys. Rev. – 1969.–V.188. – № 3. – P. 1407–1418.
162. Belonoshko, A.B. An ab initio molecular dynamics study of iron phases at high pressure and temperature / A.B. Belonoshko, S. Arapan, A. Rosengren // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011.–V.23. – № 48. – P. 485402.
163. Minakov, D. V. Vibrational spectrum and entropy in simulation of melting / D.V.Minakov, P.R.Levashov, V.B. Fokin // Comput. Mater. Sci. – 2017.–V.127(Suppl. C). – P.42–47.
164. Kirkwood, J. G. Statistical mechanics of fluid mixtures / J.G. Kirkwood // J. Chem. Phys. – 1935.–V.3. – № 5. – P. 300–313.
165. Alfè, D. Thermodynamics of hexagonal-close-packed iron under Earth's core conditions / D.Alfè, G.D. Price, M.J. Gillan // Phys. Rev. B. – 2001.–V.64. – № 4. – P. 045123.
166. Freitas, R, Nonequilibrium free-energy calculation of solids using LAMMPS / R. Freitas, M.Asta, M. de Koning // Comput. Mater. Sci. – 2016.–V.112(Part A). – P. 333–341.
167. Grabowski, B Ab initio up to the melting point: anharmonicity and vacancies in aluminum / B.Grabowski, L. Ismer, T. Hickel, J. Neugebauer // Phys. Rev. B 2009.–V.79. – № 13. – P.134106.
168. Hellman, O. Lattice dynamics of anharmonic solids from first principles / O. Hellman, I.A.Abrikosov, S.I. Simak // Phys. Rev. B. – 2011.–V.84. – № 18. – P. 1803.01.
169. Hellman, O. Temperature dependent effective potential method for accurate free energy calculations of solids / O. Hellman, P. Steneteg, I.A. Abrikosov, S.I. Simak // Phys. Rev.B. – 2013.–V.87. – № 10. P.1041.11.
170. Mosyagin, I. Highly efficient free energy calculations of the Fe equation of state using temperature-dependent effective potential method / I. Mosyagin, O. Hellman, W.Olovsson, S.I.Simak, I.A. Abrikosov // J. Phys. Chem. A. – 2016.–V.120. № 43. – P. 8761–8768.
171. Payne, M, C. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients / Payne M. C., Teter M. P., Allan D. C. et al. // Rev.Mod.Phys. – 1992. V.64. – № 4. – P. 1045.
172. Fetter, A. L. Quantum theory of many-particle systems / A. L. Fetter, J. D. Walecka J. D. – Courier Corporation, 2012.
173. Ceperley, D. M. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method / D. M.Ceperley and B. J. Alder. // Phys. Rev. Lett. – 1980.–V.45. – P. 566.

174. Perdew, J. P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / John P Perdew, J A Chevary, SHVosko et al. // Phys. Rev. B. – 1992. — V.46. – № 11. — P.6671–6687.
175. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, B. Kieron, E.Matthias // Phys. Rev. Lett. — 1997. — V.78. – № 7. — P.1396
176. Perdew, J. P. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy / J. P. Perdew, K. J. Schmidt //AIP Conference Proceedings. – American Institute of Physics, 2001. – V.577. – N.1. – P. 1-20.
177. Vosko, S. H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // Canadian Journal of physics. – 1980.–V.58. – P. 1200–1211.
178. Barbiellini, B. Effects of gradient corrections on electronic structure in metals / B.Barbiellini, E.Moroni, T. Jarlborg // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1990.–V.2. – P. 7597.
179. Tao, J. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta–generalized gradient approximation designed for molecules and solids / J. Tao, J. P Perdew, V. N. Staroverov, G.E.Scuseria // Physical Review Letters. – 2003.–V.91. – P. 146401.
180. Sun, J. Communication: Effect of the orbital-overlap dependence in the meta generalized gradient approximation / J. Sun, B. Xiao, A. Ruzsinszky // The Journal of Chemical Physics. – 2012.–V.137. – P. 051101.
181. Heyd, J. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential / J. Heyd, G.E.Scuseria, M.Ernzerhof // The Journal of Chemical Physics. – 2003.–V.118. – P. 8207–8215.
182. Ren, X. Random-phase approximation and its applications in computational chemistry and materials science / X. Ren, P. Rinke, C. Joas, M. Scheffler // Journal of Materials Science. – 2012.–V.47. – P. 7447–7471.
183. Sun, J. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional / J.Sun, A.Ruzsinszky & J. P. Perdew // Phys. Rev. Lett. – 2015. – V. 115. – P. 036402.
184. Batista, E. R. Comparison of screened hybrid density functional theory to diffusion Monte Carlo in calculations of total energies of silicon phases and defects / E. R. Batista et al. // Phys. Rev. B. – 2006.–V.74. – P. 121102.
185. Xiao, B. Testing density functionals for structural phase transitions of solids under pressure: Si, SiO2, and Zr. / B. Xiao et al. // Phys. Rev. B. – 2013.–V.88. P.1841.03.
186. Marzari, N. Thermal Contraction and Disordering of the Al (110) Surface / N. Marzari, D.Vanderbilt, A. De Vita, M.C. Payne. // Phys. Rev. Lett. – 1999. − V. 82. – P. 3296.

187. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmuller // Phys. Rev. B. — 1996. — V.54. – № 16. — P.11169–11186.
188. Martin, R. M. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods / R. M. Martin. – Cambridge university press, 2004.
189. Hellmann, H. Einführung in die Quantenchemie / H. Hellmann. – Leipzig: Franz Deuticke, 1937. – P. 285.
190. Feynman, R. P. Forces in Molecules / R. P. Feynman // Phys. Rev. – 1939.–V.56. – P. 340.
191. Teter, M. P. Solution of Schrödinger's equation for large systems / M.P. Teter, M.C. Payne and D.C. Allan // Physical Review B. – 1989. – V. 40. – № 18. – P. 12255.
192. Bylander, D. M. Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of B12 C3 / D.M. Bylander, L. Kleinman and S. Lee // Physical Review B. – 1990. – V. 42. – № 2. – P.1394.
193. Davidson, E. R. Methods in computational molecular physics //NATO Advanced Study Institute. New York: Plenum, 1983. – V.113. – P.95.
194. Liu, in Report on Workshop "Numerical Algorithms in Chemistry: Algebraic Methods" edited by C. Moler and I. Shavitt. Lawrence Berkley Lab. Univ. of California, 1978, P. 49.
195. Wood, D. M. A new method for diagonalising large matrices / D. M. Wood and A. Zunger // Journal of Physics A: Mathematical and General. – 1985. – V. 18. – № 9. – P. 1343.
196. Pulay, P. Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration / P.Pulay // Chemical Physics Letters. – 1980. – V. 73. – № 2. – P. 393-398.
197. Blügel, PhD Thesis, RWTH Aachen (1988).
198. Johnson, D. D. Modified Broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations / D.D. Johnson // Physical Review B. – 1988. – V. 38. – № 18. – P. 12807.
199. Press, W. H. Numerical recipes: The art of scientific computing / W. H. Press et al. – Cambridge and New York: Cambridge University Press, 1986. – P.839. – 1986.
200. Car, R. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory / R.Car, M.Parrinello // Phys. Rev. Lett. – 1985. V.55. – P. 2471-2474.
201. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics, seventh edition / C. Kittel. –New York: John Wiley & Sons,1996. – P.97.
202. Togo, A. First-principles phonon calculations of thermal expansion in Ti3SiC2, Ti3AlC2, and Ti3GeC2 / A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka, and G. Hug. // Phys. Rev. B. – 2010. – V.81. – P.174301.
203. Grimvall, B. Lattice instabilities in metallic elements / G. Grimvall, B. Magyari-Köpe, V.Ozoliņš, K.A. Persson // Rev. Mod. Phys. – 2012.–V.84. – № 2. – P. 945–986.

204. Curtarolo, S. The high-throughput highway to computational materials design / S.Curtarolo, G.L.W. Hart, M.B. Nardelli, N. Mingo et al // Nature materials. – 2013. – V.12. – № 3. – P. 191-201.
205. Gonze, X. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm / X. Gonze // Physical Review B. – 1997. – V. 55. – № 16. – P. 1033.7.
206. Baroni, S. Green's-function approach to linear response in solids / S. Baroni, P. Giannozzi, A.Testa // Physical review letters. – 1987. – V. 58. – № 18. – P. 1861.
207. Giannozzi, P. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors / P.Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni // Physical Review B. – 1991. – V. 43. – № 9. – P. 7231.
208. Togo, A. First principles phonon calculations in materials science / A. Togo, I. Tanaka // Scr.Mater. – 2015. – V. 108. – P. 1-5.
209. Зейн, Н. Е. К расчетам упругих модулей и фононных спектров кристаллов методом функционала плотности / Н.Е. Зейн // Физика твердого тела. – 1984. – Т.6. – № 9-12. – С.1825.
210. Sternheimer, R. M. Electronic polarizabilities of ions from the Hartree-Fock wave functions / R.M. Sternheimer // Physical Review. – 1954. – V. 96. – № 4. – P. 951.
211. Gironcoli, S. Lattice dynamics of metals from density-functional perturbation theory / S.DeGironcoli // Physical Review B. – 1995. – V. 51. – № 10. – P. 6773.
212. Birch, F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals / F. Birch // Phys. Rev. — 1947. — V.71. – №11. — P.809–824.
213. Murnaghan, F. D. The compressibility of media under extreme pressures / F. D.Murnaghan // Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America. – 1944. – V.30. – № 9. – P. 244.
214. Giannozzi, P. QUANTUM ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials / Giannozzi P. et. al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V. 21. – P.395502.
215. Nose, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S.Nose // J. Chem. Phys. – 1984.–V.81. – P. 511.
216. Nose, S. Constant Temperature Molecular Dynamics Methods / S. Nose // Prog.Theor.Phys.Suppl. – 1991.–V.103. – P. 1-46.
217. Bylander, D. M. Energy fluctuations induced by the Nosé thermostat / D. M. Bylander, L.Kleinman // Physical Review B. – 1992. – V. 46. – № 21. – P. 13756.
218. Methfessel, M. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals / M.Methfessel, A. T. Paxton // Physical Review B. – 1989. – V. 40. – № 6. – P. 3616.

219. Cupp, C. R. Gases in metals / C.R. Cupp // Progress in Metal Physics. – 1953. – V. 4. – P.105-173.
220. Shabaev, A. First-principles calculations and tight-binding molecular dynamics simulations of the palladium-hydrogen system / A. Shabaev, D.A. Papaconstantopoulos, M.J. Mehl, N.Bernstein // Phys. Rev. B. – 2010. V.81. – P. 1841.03.
221. Smith, D.P. Hydrogen in metals / D. P. Smith. – Chicago: Chicago University Press 1948. – P.366.
222. Schirber, J. E. Lattice constants of β− P d H x and β− P d D x with x near 1.0 / J. E.Schirber, Morosin B. // Physical Review B. – 1975. – V. 12. – № 1. – P. 117.
223. Wang, X. W. Hydrogen interactions in PdHn / X.W. Wang, S.G. Louie, M.L. Cohen // Phys. Rev. B. – 1989.–V.40. – № 8. – P. 5822.
224. Krimmel, H. Self-trapped hydrogen states in metals determined from quantum mechanical calculations using potentials based on ab initio data: I. Hydrogen isotopes in Pd / H.Krimmel, L.Schimmele, C. Elsasser, M. Fahnle // J. Phys.: Cond. Matter. – 1994.–V.6. – P. 7679.
225. Togo, A. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl 2-type SiO 2 at high pressures / A. Togo, F. Oba and I. Tanaka // Physical Review B. – 2008. – V. 78. – № 13. – P. 134106.
226. McKinnon, J. B. The antiferromagnetic-ferromagnetic transition in iron-rhodium alloys / J.B. McKinnon, D. Melville and E. W. Lee // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1970. – V.3. – № 1S. – P. S46.
227. Makhlouf, S. A. Structure and magnetic properties of FeAl1− xRhx alloys / S.A.Makhlouf, T.Nakamura, and M. Shiga // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1994. – V. 135. – №3. – P. 257-264.
228. Jekal, S. Surface-termination-dependent magnetism and strong perpendicular magnetocrystalline anisotropy of an FeRh (001) thin film / S. Jekal, S. H. Rhim, S. C.Hong et al // Physical Review B. – 2015. – V. 92. – № 6. – P. 064410.
229. Zarkevich, N. A. Reliable thermodynamic estimators for screening multicaloric materials / N.A.Zarkevich, D. D. Johnson. – arXiv:1702.03042v3 [cond-mat.mtrl-sci]
230. Kresse, G. Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite / G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner // EPL (Europhysics Letters). – 1995. – V. 32. – №9. – P. 729.
231. Wigner, E. On the Interaction of Electrons in Metals / E. Wigner // Phys. Rev. – 1934.–V.46. – P. 1002.-1011.
232. Thewlis, J. Thermal expansion of grey tin / J. Thewlis, A.R. Davey // Nature. – 1954. – V.174. – № 4439. –P.1011.-1011.

233. Ievină, A. Die Präzisionsbestimmnng von Gitterkonstanten nichtkubischer Stoffe (Iii, Mg, Sn) nach der asymmetrischen Methode / A. Ievină, M. E. Straumanis, and K. Karlsons // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1938. – V. 40. – № 1. – P. 347-356.
234. Straumanis, M. E. The Precision Determination of Lattice Constants by the Powder and Rotating Crystal Methods and Applications / M. E. Straumanis // J.Appl.Phys.- 1949.–V.20. – P. 726.
235. Brownlee, L. D. Lattice Constant of Grey Tin / L. D. Brownlee // Nature. 1950.–V.166. – P. 482.
236. Lee, J. A. The Lattice Spacings of Binary Tin-Rich Alloys / J.A. Lee, G.V. Raynor // Proc.Phys.Soc. B. – 1954.–V.67. – P. 737-747.
237. Jette, E. R. Precision determination of lattice constants / E.R. Jette, F. Foote // The Journal of Chemical Physics. – 1935. – V. 3. – № 10. – P. 605-616.
238. Aguado, A. First-principles study of elastic properties and pressure-induced phase transitions of Sn: LDA versus GGA results / A. Aguado // Physical Review B. – 2003. – V.67. – № 21. – P.212104.
239. initio calculation of the properties and pressure induced transition of Sn / Chun Yu, J. Liu, H. Lu, J. Chen // Solid state communications. – 2006. – V. 140. – № 11-12. – P. 538-543.
240. Cui, S. First-principles study of phase transition of tin and lead under high pressure / S.Cuiet al // Phys. stat. sol. (b). – 2008. – V. 245. – № 1. – P. 53-57.
241. Bragg, W. H. The structure of the diamond / W. H. Bragg and W. L. Bragg // Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. – 1913. – V. 89. – № 610. – P. 277-291.
242. Deshpande, V. T. Thermal expansion of tetragonal tin / V. T. Deshpande and D.B.Sirdeshmukh // Acta Crystallographica. – 1961. – V. 14. – № 4. – P. 355-356.