

Univerzitet u Beogradu
Fakultet za fizičku hemiju

Elektronska struktura i gradijenti električnih polja u
čistim i dopiranim jedinjenjima vanadijuma

Seminarski rad

Jana Radaković

Beograd, Septembar 2012

Obrazloženje teme doktorske disertacije

Predmet rada

Naučnoistraživački rad ove doktorske disertacije pripada oblasti fizike čvrstog stanja i rađen je u okviru projekta “Istraživanje intermetalika i poluprovodnika i moguća primena u obnovljivim izvorima energije”, br. 171001. Doktorska disertacija je rađena u Institutu za nuklearne nauke “Vinča”, Laboratoriji za nuklearnu i plazma fiziku (011), pod rukovodstvom dr Jelene Belošević-Čavor, višeg naučnog saradnika. Izabrani mentor sa fakulteta je prof. dr Miljenko Perić, redovni član SANU-a.

Osnovu istraživanja doktorske disertacije čine kompjuterski proračuni bazirani na teoriji funkcionala gustine (Density functional theory - DFT), odnosno metodi linearizovanih proširenih ravnih talasa sa komplementim potencijalom (Full potential - linearized augmented plane waves – FP-LAPW). FP-LAPW je relativno nova teorijska metoda implementirana u programskom paketu Wien2k, kojim je ova disertacija i rađena. Planirano je da se ova doktorska disertacija sastoji iz dva segmenta. Prvi deo se bavi ispitivanjima elektronske strukture i gradijenata električnih polja jedinjenja HfV_2 i ZrV_2 bez i sa ubačenim dopantima Ta i Cd, dok se u drugom delu ispituje elektronska struktura, gradijenti polja i stabilnost HfV_2H_x , $x = 1, 2, 3, 4$.

Korišćenjem pomenute metode izvršeno je ispitivanje lokalnih struktura, elektronskih osobina i gradijenata električnog polja (Electric field gradient - EFG) intermetalnih jedinjenja V sa Hf i Zr. Istraživanja su koncipirana tako da je prvo ispitivna elektronska struktura tri temperaturske modifikacije HfV_2 , i jedne ZrV_2 , a zatim su izračunati gradijenti električnih polja na svim neekvivalentnim atomima u pomenutim strukturama. Nakon analize čistih jedinjenja izvršen je proračun gradijenata električnog polja na ubačenim dopantima Ta i Cd, u kubnim modifikacijama oba jedinjenja. Ovaj deo istraživanja je za cilj imao utvrđivanje atomske pozicije koju zauzimaju dopanati u kubnim HfV_2 i ZrV_2 C15 Laves fazama. Da bi se to ustanovilo dobijeni rezultati su upoređivani sa eksperimentalnim vrednostima EFG-a i parametrima asimetrije, dobijenim metodom vremenski razloženih perturbovanih ugaonih korelacija (Time differential perturbed angular correlation – TDPAC). Na osnovu dobijenih rezultata, takođe su nepobitno utvrđene prostorna grupa i atomske pozicije Hf i V u niskotemperaturskoj ortorombičnoj modifikaciji HfV_2 , koje su ranije bile sporne usled postojanja protivrečnih rezultata u literaturi.

Drugi deo istraživanja se odnosi na proračun gradijenata električnog polja na poziciji atoma V u kubnoj C15 Laves fazi HfV_2 , pri čemu je na tri različite intersticijalne pozicije u kristalnoj rešeci ubacivan atom vodonika. Na ovaj način se formirao intersticijalni hidrid HfV_2H_x , gde je broj vodonika po jedinici formule iznosio od 1 do 4. Svrha ovog dela istraživanja je utvrđivanje intersticijalne pozicije koju vodonik najlakše zauzima i u kojoj koncentraciji. Pored ispitivanja gradijenata polja u planu je i proračun entalpija formiranja svakog intersticijalnog hidrida, čijim međusobnim poređenjem bi trebalo da se ustanovi koji od njih je najstabilniji i najlakše se formira, kao i da li se prati trend entalpija uspostavljen kod ostalih intersticijalnih hidrida C15 Laves faza.

Uvod

U poslednje vreme je posebno aktuelno pravljenje novih materijala željenih osobina, takoreći inženjering kristalnih sistema. Izrada novih funkcionalnih materijala zahteva odlično poznavanje veze elektronske i kristalne strukture sa makroskopskim osobinama materijala. Da bi ovo bilo omogućeno bez nepotrebnog trošenja eksperimentalnih i finansijskih sredstava neophodno bi bilo predviđanje makrostrukture, odnosno mikrostrukture, koja bi odgovarala zahtevanim osobinama. Prema tome, da bi se uspostavila korelacija između elektronske strukture i makroosobina, teorijsko i eksperimentalno ispitivanje kristalnih sistema zahteva pažnju kako sa tačke gledišta moguće primene materijala, tako i sa čisto fundamentalnog stanovišta. Jedan od načina za postizanje tog cilja je ispitivanje hiperfinskih interakcija u kristalnim sistemima, koje je poslednje decenije posebno bilo usmereno ka izučavanju kristalografske strukture, lokalne simetrije i tačkaste grupe simetrije atoma; preciznom određivanju pozicija atoma u kristalu, kao i prisustva i pozicije nečistoća i šupljina u kristalnoj rešeci [1-11]. Posebno značajan doprinos u kristalografiji je omogućen od početka devedesetih godina prošlog veka nakon objavljivanja rada u kome je predstavljeno teorijsko i kompjutaciono ispitivanje hiperfinskih interakcija u kristalima [12, 13].

Zahvaljujući velikom broju kvadrupolnih jezgara moguća je upotreba nuklearnih metoda za analizu mikrokarakteristika kristalnih sistema. Standardne eksperimentalne tehnike ispitivanja hiperfinskih interakcija su nuklearna magnetna rezonanca (Nuclear magnetic resonance - NMR) i elektronska paramagnetna rezonanca, a u posebnim eksperimentalnim uslovima se koriste: interakcija polarizovanih neutrona sa polarizovanim jezgrima, nuklearna specifična toplota ili metoda vremenski razloženih perturbovanih ugaonih korelacija. Jednoznačna i nedvosmislena interpretacija rezultata ovih merenja, često nije moguća bez teorijskih proračuna odgovarajućih parametara, kao što su EFG, parametri asimetrije ili po potrebi hemijski pomeraj. Zbog velike hemijske i izotopske selektivnosti nuklearne metode, u kombinaciji sa kompjuterskim proračunima, daju vrlo precizne „lokalne“ informacije, a samim tim i precizne podatke o elektronskoj strukturi, strukturnoj uređenosti kristala, raspodeli atoma-proba (kvadrupolnih jezgara) i njegovih najbližih suseda, prisutnim nečistoćama, dopantima ili šupljinama.

Ispitivani materijali

Materijali ispitivani u ovoj tezi su binarna intermetalna jedinjenja (Hf,Zr)V₂, koja na sobnoj temperaturi pripadaju grupi kubnih C15 Laves faza. Ovaj tip legura predstavlja veliku grupu binarnih intermetalnih materijala, stehiometrijske strukture AB₂, koji kristališu u jedan od tri strukturna tipa, izomorfna sa jedinjenjima MgCu₂ (C15 – kubna struktura, prostorne grupe Fd-3m), MgZn₂ (C14 – heksagonalna struktura, P6₃/mmc) i MgNi₂ (C36 - diheksagonalna). Ovi materijali su poznati po izuzetno visokim temperaturama topljenja, velikoj čvrstoći i otpornosti na oksidaciju, a takođe podnose i izuzetno visoke pritiske. Pored ovih osobina, u poslednje vreme se ispituje njihova potencijalna primena kao materijala za skladištenje vodonika. Broj atoma vodonika koji može da se smesti po jedinici formule bilo kog materijala koji ima kubnu C15 fazu varira i istraživanja koja se vrše na ovom polju su brojna.

Kako su oba ispitivana jedinjenja visokotemperaturni superprovodnici (8 K – 10 K), sa velikim kritičnim magnetnim poljem (23 T) [14,15] bilo je interesantno proučiti njihovu

elektronsku strukturu kada se nalaze na temperaturama ispod sobne. Ispod 120 K postoje dve temperaturske modifikacije HfV_2 , tetragonalna ($I4_1/amd$) i ortorombična ($Imma$). Za ZrV_2 je prijavljena romboedarska modifikacija, ali do sada nije utvrđena konačna prostorna grupa, niti atomske pozicije Zr i V u kristalnoj rešeci, što je onemogućilo postavljanje proračuna za ovu modifikaciju jedinjenja.

Metod

Teorija funkcionala gustine u kristalnim sistemima

Doktorska disertacija je rađena programskim paketom Wien2k [12], zasnovanom na DFT-u [16], pri čemu je za bazisni set korišćen FP-LAPW. DFT opisuje sva svojstva osnovnog stanja višeelektronskog sistema pomoću funkcionala elektronske gustine, a bazira se na Hoenberg-Konovim teoremama [17]. Hoenberg i Kon su dokazali da je ukupna energija osnovnog stanja interagujućeg, nehomogenog elektronskog gasa, u prisustvu spoljašnjeg potencijala, jedinstven funkcional elektronske gustine. Praktičnu primenu Hoenberg-Konovim teoremama su dali Kon i Šam [18], time što su sistem interagujućih elektrona zamenili sistemom neinteragujućih elektrona iste gustine. Trodimenzionalni problem, Kon i Šam prevode u 3N dimenzionalni, ponovo uvodeći orbitale, koje su u potpunosti zanemarene u osnovnoj postavci DFT-a. Ovim se uvodi novi parametar pri postavci Šredingerove jednačine, takozvana izmensko-korelaciona energija, član koji sadrži sve kvantnomehaničke parametre sistema i predstavlja razliku između egzaktne kinetičke energije i energije neinteragujućeg elektronskog gasa, ali i neklasičan deo potencijalne elektron-elektron interakcije. Kon-Šamov Hamiltonijan sadrži operator kinetičke energije neinteragujućeg sistema elektrona, operator klasične potencijalne interakcije elektrona, izmensko-korelacioni operator i operator spoljašnjeg potencijala. Pri postavci Kon-Šamovih jednačina KŠ Hamiltonijan deluje na jednočestične talasne funkcije i rešava se tipičan samousaglašeni problem, uveliko poznat iz Hartri-Fokove postavke. Bitno je da se naglasi da jednočestične talasne funkcije u ovom slučaju nisu talasne funkcije elektrona, one opisuju matematičke kvazičestice, bez direktnog fizičkog značenja. Takođe, ni jednočestične energije nisu energije pojedinih elektrona. Fizički smisao može da ima samo gustina ovih kvazičestica!

Kada bi oblik izmensko-korelacionog funkcionala bio poznat izračunata energija bi odgovarala egzaktnoj energiji sistema. Međutim, kako njegov oblik nije poznat uvode se razne aproksimacije, koje omogućavaju dalji rad sa ovim jednačinama. Široko korišćena aproksimacija je takozvana aproksimacija lokalne gustine (Local density approximation-LDA) koja posmatra homogen elektronski gas bez ikakve interakcije između elektrona. Izotropni materijal je podeljen na beskonačno male zapremine ispunjene homogenim elektronskim gasom konstantne gustine, tako da je izmensko-korelacioni funkcional aproksimiran funkcijom lokalne gustine. Bez obzira na drastično pojednostavljenje sistema, LDA predstavlja dobru aproksimaciju u slučajevima kondenzovanih sistema. Problem nastaje kada su u pitanju atomski i molekulski sistemi ili pri računu kohezivne energije i jačine veza.

Poboljšanje LDA je izvršeno uvođenjem zavisnosti aproksimiranog izmensko-korelacionog funkcionala i od gustine susednih zapremina [19]. Izmensko-korelaciona energija ne zavisi više samo od lokalne gustine već i od njenog gradijenta. Na osnovu ovoga ova aproksimacija je nazvana aproksimacija generalizovanog gradijenta (Generalized gradient

approximation-GGA). Vrednosti izračunatih atomskih energija i energija veze su znatno bolje ako se koristi GGA, a vreme utrošeno na proračun je neznatno duže.

Linearizovani prošireni ravni talasi u kristalima

Moderni kompjuterski kodovi koji se bave fizičkim ili hemijskim problemima metodom DFT-a, vrlo precizno računaju KŠ jednačine. Kvalitet rezultata često zavisi od izbora izmenskorelacionog potencijala, a sam izbor ovog potencijala se menja u zavisnosti od posmatranog problema. Takođe, tip bazisnih setova koji se koriste za rešavanje KŠ jednačina varira u zavisnosti od vrste problema, ali i od posmatranog sistema. Naime, izbor bazisnog seta najčešće zavisi od toga da li je proračun postavljen za atomski, molekularni ili kristalni sistem. Zajedničko za sve bazisne sisteme je da izabrani bazis mora da bude efikasan i nepristrasan, odnosno bazis mora da bude „dovoljno mali” i ne sme da „predlaže“ rešenje unapred. Prirodan bazis koji se nameće u čvrstim sistemima su takozvani prošireni ravni talasi, odnosno njihove modifikacije. Ideja na kojoj se zasniva ovaj metod je sledeća. Kristalni sistem može da se podeli u dva segmenta, okolina jezgra (atomska oblast; muffin tin sphere) i deo između atoma (intersticijalna oblast). U blizini jezgra se uzima da potencijal ima sferno simetričan oblik, dok je u intersticijalnoj oblasti konstantan, samim tim bazisni setovi korišćeni za opisivanje ove dve oblasti se razlikuju. Ovakva podela prostora omogućava da se u atomskoj oblasti za bazis koristi linearna kombinacija rešenja Šredingerove jednačine za sferni potencijal, a u intersticijalnoj oblasti ravni talasi. Svaki ravni talas je na prelasku između dve oblasti proširen odgovarajućim atomskim parcijalnim talasima. Ovaj tip bazisnih funkcija zavisi od energije i može da dovede do nefizičkih rešenja, posebno kada se funkcija unutar sfere brzo menja sa energijom. Radi prvazilaženja ovih ograničenja bazisne funkcije unutar sfere su modifikovane. Umesto standardnog rešenja radijalnog dela Šredingerove jednačine, koristi se razvoj ovih funkcija do na prvi član oko neke fiksne, probne energije, čime se radijalna bazisna funkcija linearizuje. Ovim je omogućeno da bazisne funkcije unutar sfere budu jednake kako u vrednosti tako i u nagibu odgovarajućem ravnom talasu. Sada su bazisne funkcije nezavisne od energije. Pod uslovom da su probne energije dobro izabrane, ovako definisan bazis je dosta dobar. Potencijal i elektronska gustina u okviru svake atomske sfere su dodatno adaptirani na harmonike rešetke, odnosno na grupu tačke atoma u rešeci. Ovakav bazisni set je u potpunosti generalizovan, tako da su ovakvi proračuni označeni kao proračuni kompletnog potencijala.

Iako postoje druge znatno brže metode za proračune elektronske strukture u čvrstom stanju, izabrana metoda je korišćena zbog preciznosti proračuna elektronske strukture neposredno oko jezgra. Ovo je bilo neophodno zbog proračunavanja gradjenata polja, veličine koja je veoma osetljiva na raspodelu elektronske strukture oko jezgra.

Gradijent električnog polja i parametar asimetrije

Gradijent električnog polja se javlja kada je prisutna nehomogena raspodela elektronskog naelektrisanja, a veličina EFG-a zavisi od stepena u kom elektronska raspodela oko jezgra odstupa od sferne raspodele. EFG je matematički određen drugim izvodom elektrostatičkog potencijala na mestu jezgra.

Sve lokalne osobine kristalnog ili molekularnog sistema se jednostavnije opisuju u lokalnom koordinatnom sistemu vezanom za posmatrani atom ili molekul. Zbog toga se odgovarajućim transformacijama koordinatnog sistema iz globalnog koordinatnog sistema vezanog za kristal prelazi u sistem glavnih osa (Principle axis system – PAS), u kome je matrica EFG-a dijagonalna. Po konvenciji se uzima odnos matričnih komponenti takav da je $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ i važi Laplasova jednačina $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$. Zbog transformacije koordinatnog sistema pri prelasku na PAS javljaju se još tri stepena slobode, a to su Ojlerovi uglovi, kojima je određena orijentacija jednog koordinatnog sistema u odnosu na drugi. U zavisnosti od simetrije kristala i posmatranog atoma pomenuta dva koordinatna sistema mogu da se poklapaju, kada su komponente EFG-a u atomskom koordinatnom sistemu paralelne sa osama kristala. Po konvenciji, za karakterisanje gradijenta polja se uvek uzima njegova najveća komponenta V_{zz} . Fizička interpretacija glavne komponente EFG-a je mera odstupanja elektronske gustine od kubne simetrije u blizini posmatranog jezgra. Znak ove komponente daje dodatnu informaciju o raspodeli elektronskog naelektrisanja. Ako je naelektrisanje izduženo oko pravca z-ose, V_{zz} ima negativnu vrednost, dok ako je spljošteno ima pozitivan znak. Veličina kojom je određeno odstupanje od aksijalne simetrije gradijenta električnog polja definiše se kao parameter asimetrije η , bezdimenzionalna veličina koji može da ima vrednosti od 0 do 1

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} .$$

Pregled literature

Osetljivost gradijenta polja na i najmanje promene u elektronskoj gustini omogućava detaljnu i konzistentnu analizu raspodele elektronske gustine u kristalu. Kako je raspodela elektronske gustine direktna posledica hemijskih veza između atoma, pozicije atoma u rešeci i njegove grupa tačke, saznanje o raspodeli elektronske gustine, odnosno vrednostima i znaku EFG-a na mestu probe postaje skoro neizostavan faktor pri strukturnoj i elektronskoj analizi kristala. U poslednje vreme poseban akcenat je postavljen na ispitivanje intermetalnih jedinjenja kod kojih tip hemijske veze nije nedvosmisleno određen [20-23] ili se sumnja da imaju prisutne nečistoće [21, 24-26]. Nečistoće koje imaju odgovarajući spin mogu da se detektuju direktnim merenjem i poređenjem sa referentnim vrednostima. Merenje apsorbovanog zračenja takođe daje bitnu informaciju o koncentraciji nečistoća. Problem kod ovakvih merenja je to što mora da postoji predznanje o mogućim prisutnim nečistoćama, ali i o njihovoj očekivanoj koncentraciji. Sa druge strane, veličina gradijenta polja se znatno menja sa koncentracijom nečistoća u kristalu ili substitucijom atoma, što nedvosmisleno doprinosi utvrđivanju prisustva i koncentracije određene nečistoće. Prema tome, poziciju atoma u kristalnoj rešeci koji je substituisan drugim atomom je na osnovu ovakvih analiza jednostavno utvrditi [1, 3, 21, 27, 28]. Pomeraji atoma oko njihovih ravnotežnih položaja, odnosno distorzija kristalne rešetke koja dovodi do dislociranja atoma može takođe da se prati kroz promenu veličine vrednosti gradijenata polja [3].

Zbog velike otpornosti Laves faze se često koriste u ekstremnim uslovima i istraživanja koja se vrše na tom polju su brojna [29-32].

HfV₂ i ZrV₂ su posebno bili aktuelni osamdesetih i devedesetih godina prošlog veka, kada su vršena mnoga ispitivanja TDPAC-om i NMR-om [33, 34], pri čemu su ispitivana kako

čista, tako i hidrirana jedinjenja [35-36]. Interesovanje vezano za Laves faze bazirane na Hf, Zr ili Ti je naročito poraslo u poslednjoj deceniji kada je kompjutacionim metodama ispitivna elektronska struktura ovih materijala [14, 29, 37, 38]. Do sada je uglavnom ispitivana elektronska struktura čistih materijala (Hf,Zr,Ti)V₂ i to isključivo kubnih C15 Laves faza, a teorijska i eksperimentalna ispitivanja su se uglavnom svodila na elementarna poređenja njihove kristalne i elektronske zonske strukture. U zavisnosti od cilja istraživanja, odnosno praktičnih potreba, osnovni intermetalik je u eksperimentima dopiran nekim metalom, jer je dokazano da se mehaničke osobine materijala i mogućnosti za skaldištenje vodonika znatno poboljšavaju dodatkom ternarnog elementa [29, 39] npr. Hf sa Zr, ili Ti, pa čak i Nb ili Ta. U takvim istraživanjima su ispitivane osobine ternarnih materijala, posebno uticaj trećeg elementa na superprovodne osobine, faznu stabilnost osnovnog intermetalika ili osobine potrebne za skladištenje vodonika [29, 40]. Fazni prelazi HfV₂ su eksperimentalno ispitivani XRD metodom i neutronskom difrakcijom u više navrata [15, 41], ali do sada nije urađeno teorijsko istraživanje elektronske strukture celokupnog faznog sistema. Da bi se video uticaj vodonika na promenu parametara rešetke i ponašanje u okviru kristalne rešetke raznih Laves faza ispitivani su mnogi sistemi koji na isti način formiraju intersticijalne hidride. Cilj istraživanja uglavnom je nalaženje trenda u određenoj klasi materijala, u ovom slučaju različitih binarnih Laves faza [42, 45].

Dosadašnji i očekivani rezultati

Ispitivanje gradijenata polja na HfV₂ i ZrV₂ sa i bez dopanata Ta i Cd

HfV₂ je materijal koji je posebno bio aktuelan osamdesetih i devedesetih godina prošlog veka, kada su vršena mnoga ispitivanja TDPAC i NMR metodom [33, 34]. Zbog specifičnosti TDPAC metode vrlo je ograničen izbor upotrebljivih kvadrupolnih jezgara, a najčešće su to ¹⁸¹Hf i ¹¹¹In. Zato su najjednostavnija merenja na materijalima koji već sadrže jedan od ova dva izotopa. Nakon ozračavanja uzorka izotopi (jezgra-probe) se raspadaju na ¹⁸¹Ta, odnosno ¹¹¹Cd, pri čemu novonastala jezgra mogu da substituišu neki atom u kristalnoj rešeci ili da se nalaze u intersticijama. Ta ili Cd se obično nalaze u granicama nečistoća u kristalnoj rešeci, a poređenjem eksperimentalnih i teorijskih vrednosti EFG-a i parametra asimetrije može da se ustanovi gde se nalazi atom proba, da li substituiše neki matični atom ili je intersticijalno ubačen.

U ispitivanom materijalu ¹⁸¹Ta se zbog prirodnog raspada ¹⁸¹Hf u ¹⁸¹Ta nalazio na poziciji Hf. Eksperimentalni rezultati su ukazivali su na postojanje gradijenta polja na ovom atomu u vrednosti od $0.6 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ do $0.8 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$, a merenja su pokazivala nepromenjene rezultate i na sobnoj temperaturi i na temperaturi tečnog helijuma [33]. S' obzirom na kubnu strukturu HfV₂ i grupu tačke (-43m) atoma Hf, ovaj rezultat je bio u potpunosti neočekivan i ako bi Ta substituisao Hf u ovoj rešeci, nikako ne bi smeo da ima nenulti EFG. Bez detaljne analize ponuđeno je objašnjenje prema kome se Hf, odnosno Ta, nalazi van svog ravnotežnog položaja, u distorziranoj kristalnoj rešeci. Ova tvrdnja je proverena teorijskim proračunom na sledeći način.

Da bi Ta predstavljao nečistoću u rešeci prvo je formirana takozvana superćelija. Jedinična rešetka HfV₂ je duplirana u sva tri pravca koordinatnog sistema čime je dobijena ćelija osam puta veće zapremine. U takvu strukturu je ubačen Ta umesto jednog od Hf i na taj način je odražavan realan sistem. Posle optimizacije strukture izračunata vrednost EFG-a na Ta je i dalje

bila nula, što je ukazivalo da se Ta sigurno ne nalazi u svom ravnotežnom položaju u kristalnoj rešeci. Distorzija ravnotežnog položaja Ta je simulirana pomeranjem atoma u različitim pravcima. Kada je Ta dislociran iz svog ravnotežnog položaja u pravcu (001) pojavio se EFG u vrednosti od $-1.4 \cdot 10^{21} \text{Vm}^{-2}$. Pomeraji ovog atoma su izvršeni takođe u (010) i (100) pravcima i pri tome su davali iste rezultate. Ovim je ustanovljeno da Ta može da bude dislociran samo u opsegu od 10^{-4}Å do 10^{-2}Å , jer bi svaki veći pomeraj dovodio do drastično velikih vrednosti EFG-a, ali i do potpune distorzije kristalne rešetke. Radi konzistentnosti rezultata Ta kao nečistoća je u jednom od proračuna zamenjivao V umesto Hf. EFG je u ovom slučaju iznosio $-12 \cdot 10^{21} \text{Vm}^{-2}$, što je bio i više nego jasan pokazatelj da ovo nikako ne odgovara realnom slučaju.

Kao što je već napomenuto, u temperaturskom opsegu od 4 K do 300 K HfV_2 ima dva fazna prelaza, iz kubne prelazi u tetragonalnu, a zatim u ortorombičnu strukturu. Na temperaturama tečnog helijuma određena je ortorombična struktura, prostorne grupe Imma, sa dva neekvivalentna atoma V, od čega je jedan postavljen na $4d$ Vikofovoj poziciji, dok drugi neekvivalentni V ima dve različite prijavljene pozicije, $4a$ i $4b$ [15, 41]. U ovom delu istraživanja je bilo interesantno proveriti da li se eksperimentalni gradijent na Ta u kubnoj rešeci, ispitivan u prethodnom delu istraživanja, javljao zbog neopaženog strukturnog prelaza. Pored toga, trebalo je ispitati koja je od dve prijavljene pozicije V u ortorombičnoj modifikaciji ispravna. Postupak simulacije nečistoće je bio isti kao kod kubne strukture. Izračunata vrednost EFG-a na Ta u tetragonalnoj strukturu je iznosila $5.34 \cdot 10^{21} \text{Vm}^{-2}$. Za dve ortorombične strukture je dobijena je vrednost EFG-a na Ta $2.85 \cdot 10^{21} \text{Vm}^{-2}$ i $-4.61 \cdot 10^{21} \text{Vm}^{-2}$, za Imma-A i Imma-B, respektivno. Sasvim je jasno da je sa stanovišta gradijenta polja bilo nemoguće ne primetiti da se odigrao strukturni prelaz. Što se tiče tačne atomske pozicije V u HfV_2 , oba prijavljena merenja EFG-a na Ta su dala vrednost $4.27 \cdot 10^{21} \text{Vm}^{-2}$. Kada su poređene ove vrednosti sa izračunatim, pri čemu je u jednom proračunu V pozicioniran na $4a$, a u drugom na $4b$, bilo je jasno da pozicija jednog od dva neekvivalentna V atoma u ortorombičnoj modifikaciji mora da bude $4b$.

Ovde su dati samo osnovni zaključci izvedeni iz ovog dela istraživanja. Detaljni rezultati su predstavljeni u radu koji je prihvaćen za štampanje u časopisu *Intermetallics* [46]. Veći deo istraživanja je podrazumevao i analizu elektronske strukture osnovnog stanja HfV_2 , tako da je pored numeričke vrednosti EFG-ova analizirana i usmerenost gradijenta polja u kristalnoj rešeci, kao i elektronska gustina stanja.

Laves faze i skladištenje vodonika (HfV_2H_x $x=1,2,3,4$)

AB_2 Laves faze sa vodonikom formiraju intersticijalne hidride, u kojima vodonik okupira intersticijalne pozicije u kristalnoj rešeci, ne izazivajući strukturne promene. U C15 Laves fazama vodonik može da okupira tri intersticije 8b, 32e i 96g. Poznato je da broj atoma vodonika po jediničnoj ćeliji zavisi od samog materijala, odnosno od veličine intersticije i atoma koji formiraju osnovnu kristalnu rešetku. Od ove tri intersticije najveća je 96g i formiraju je dva A atoma i dva B atoma (A_2B_2 ili g-pozicija), nešto manja je 32e pozicija (AB_3) dok je najmanja 8b (4B).

Ulazak vodonika u kristalnu rešetku izaziva promene u elektronskoj strukturi, a samim tim i gradijentima polja okolnih atoma. EFG vrednosti se drastično menjaju u zavisnosti od prisustva, koncentracije i intersticijalne pozicije koju vodonik zauzima. Na ovaj način je moguće

ispitivanje materijala za skladištenje vodonika sa fundamentalnog aspekta i to konkretno ispitivanje mikroskopskih osobina potrebnih za skladištenje vodonika.

U toku je istraživanje vezano upravo za uticaj vodonika na parametre EFG-a u kubnom HfV_2 na atomu V. Konkretno, prati se promena gradijenta polja na V kada vodonik ulazi prvo u poziciju 96g, zatim 32e i konačno 8b, pri čemu formira intersticijalne hidride HfV_2H_x ($x=1,2,3,4$). Analizira se promena EFG-a na V u svakoj poziciji posebno za različite koncentracije vodonika, ali se i poredi ponašanje EFG-a na V kada je vodonik u različitim intersticijama.

Pored EFG-a, u planu su proračuni entalpija formiranja svih ispitivanih intersticijalnih hidrida HfV_2 . Na ovaj način je moguće odrediti stabilnost sistema, jer će najstabilniji sistem da bude onaj sa najnižom apsolutnom entalpijom formiranja. Očekuje se da entalpije formiranja prate dosadašnji trend, ustanovljen kod jedinjenja ZrV_2 , ali i ostalih ispitivanih kubnih Laves faza.

Zaključak

U ovom seminarskom radu je dat kratak pregled ideje na kojoj je bazirana ova doktorska disertacija. Predstavljeni su rezultati istraživanja C15 Laves faza HfV_2 i ZrV_2 , kao i ostalih temperaturnih modifikacija intermetalnog jedinjenja HfV_2 . Na osnovu dobijenih rezultata nepobitno su utvrđene prostorna grupa i atomske pozicije Hf i V u niskotemperaturnoj ortogonalnoj modifikaciji HfV_2 , koje su ranije bile sporne usled postojanja protivrečnih rezultata u literaturi. Istraživanja su sprovedena kako na čistim, kubnim materijalima, tako i na materijalima dopiranim Ta i Cd. Rezultati proračuna gradijenata polja na Ta i Cd su poređeni sa već postojećim rezultatima TDPAC merenja, čime je utvrđeno koju poziciju Ta i Cd zauzimaju u kristalnoj strukturi C15 Laves faze HfV_2 . Ustanovljeno je zašto se javlja neočekivano odstupanje od nulte vrednosti EFG-a kada Ta substituiše Hf u kubnoj strukturi, odnosno koliko je Ta izmešten iz svog ravnotežnog položaja. U slučaju ZrV_2 direktno poređenje nije bilo moguće izvršiti, jer eksperimentalna merenja još uvek ne postoje. Poređenje eksperimentalnih vrednosti EFG-a na V sa izračunatim vrednostima je omogućilo precizno određivanje atomskih pozicija Hf i V u ortorombičnoj kristalnoj strukturi.

Pored ovoga, predstavljena je i ideja istraživanja koja su trenutno u toku, a odnosi se na proračun gradijenata električnog polja na poziciji atoma V u kubnoj C15 Laves fazi HfV_2 , pri čemu je na tri različite intersticijalne pozicije u kristalnoj rešeci ubačen atom vodonika. Svrha ovog dela istraživanja je utvrđivanje intersticijalne pozicije koju vodonik najlakše zauzima i u kojoj koncentraciji. Pored ispitivanja gradijenata električnog polja u planu je i proračun entalpija formiranja svakog intersticijalnog hidrida, a u cilju ispitivanja njihove stabilnosti.

Reference:

1. D. Bryce, E. Bultz, D. Aebi. 2008, Journal of american chemical society, Vol. 130, pp. 9282- 9292.
2. M. R. Hansen, G. K. H. Madsen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted. 2006, Journal of physical chemistry B, Vol. 110, pp. 5975–5983.
3. C. M. Widdifield, D. L. Bryce. 2009, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 11, pp. 7120–7122.

4. A. Falepin, S. Cottenier, C. M. Comrie, A. Vantomme. 2006, *Physical Review B*, Vol. 74, p. 1841.
5. D. Mao, E. J. Walter, H. Krakauer, Z. Wu. 2007, *Physical Review B*, Vol. 76, pp. 4105-4114.
6. R. E. Alonso, L. A. Errico, E. L. Peltzer y Blanca, A. Lopez-Garcia, A. Svane, N. E. Christensen. 2008, *Physical Review B*, Vol. 78, pp. 165206–10.
7. J. Cuny, S. Messaoudi, V. Alonzo, E. Furet, J. F. Halet, E. L. Fur, S. E. Ashbrook, C. J. Pickard, R. Gautier, L. L. Polles. 2008, *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 29, pp. 2279–2287.
8. S. Decoster, S. Cottenier, U. Wahl, J. G. Correia, A. Vantomme. 2010, *Physical Review B*, Vol. 81, p. 5204.
9. J. Belošević-Čavor, V. Koteski, J. Radaković, B. Cekić. 2009, *Physical Review B*, Vol. 79, p. 172407.
10. J. Belošević-Čavor, V. Koteski, B. Cekić, A. Umićević. 2008, *Computational Materials Science*, Vol. 43, pp. 867-871.
11. J. Belošević-Čavor, V. Koteski, B. Cekić, A. Umićević, A. 2007, *Computational Materials Science*, Vol. 41, pp. 164-167.
12. P. Blaha, K. Schwarz, P. Herzig. 1985, *Physical Review Letters*, Vol. 54, pp. 1192-1195.
13. P. Blaha, K. Schwarz, P.H. Dederichs. 1988, *Physical Review B*, Vol. 38, pp. 9368-9374.
14. F. R. Drymiotis, J. C. Lashley, T. Kimura, G. Lawes, J. L. Smith, D. J. Thoma, R. A. Fisher, N. E. Phillips, Y. Mudryk, V. K. Pecharsky, X. Moya, A. Planes. 2005, *Physical Review B*, Vol. 72, p. 024543.
15. M. J. Parsons, P. J. Brown, J. Crangle, K-U. Neumann, B. Ouladdiaf, T. J. Smith, N. K. Zayer, K. R. A. Ziebeck. 1998, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 10, p. 8523.
16. R. G. Parr, W. Yang. *Density – Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York : Oxford University Press, 1994.
17. Kohn, P. Hohenberg and W. 1964, *Physical Review* , Vol. 136B, p. 864.
18. W. Kohn, K. Sham. 1965, *Physical Review*, Vol. 140A, pp. 1133-1138.
19. J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. 1996, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, p. 3865.
20. S.K. Mohanta, S.N. Mishra, S.K. Srivastava, M. Rots. 2010, *Solid State Communications* , Vol. 150, p. 1789.
21. L. A. Errico, H. M. Petrilli, L. A. Terrazos, A. Kulińska, P. Wodniecki, K. P. Lieb, M. Uhrmacher, J. Belosevic-Cavor, V. Koteski. 2010, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 22, p. 215501.
22. M.D. Johannes, D.J. Singh. 2005, *Physical Review B*, Vol. 71, p. 212101.
23. P. Blaha, K. Schwarz, P. Novak. 2005, *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 101, pp. 550 – 556.
24. L.A.Terrazos, H.M.Petrilli, M.Marszalek, H.Saitovitch, P.R.J.Silva, P.Blaha, K.Schwarz. 2002, *Solid State Communication*, Vol. 121, p. 525.
25. S. Lany, V. Ostheimer, H. Wolf, Th. Wichert. 2001, *Physica B*, Vol. 980, pp. 308-310.

26. D. Jürgens, M. Uhrmacher, H.-G. Gehrke, M. Nagl, U. Vetter, C. Brüsewitz, H. Hofsäss, J. Mestnik-Filho, M. W. Barsoum. 2010, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 23, p. 505501.
27. J. Belošević-Čavor, V. Koteski, J. Radaković. 2012, *Solid State Communications*, Vol. 152, pp. 1072-1075.
28. W. Sato, Y. Itsuki, S. Morimoto, H. Susuki, S. Nasu, A. Shinohara, Y. Ohkubo. 2008, *Physical Review B*, Vol. 78, pp. 045319-5.
29. W.-Y. Kim, D. E. Luzzi, and D. P. Pope. 2003, *Intermetallics*, Vol. 11, p. 257.
30. A. Ormeci, F. Chu, J. M. Wills, T. E. Mitchell, R. C. Albers, D. J. Thoma, S. P. Chen. 1996, *Physical Review B*, Vol. 54, p. 12753.
31. F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff. 2004, *Intermetallics*, Vol. 12, pp. 713-720.
32. F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff. 2005, *Intermetallics*, Vol. 13, pp. 1056-1074.
33. R. Heidinger, P. Peretto, S. Choulet. 1983, *Solid State Communications*, Vol. 47, pp. 283–289.
34. H. C. Jain, M. A. A. Saad. 1983, *Physics Letters A*, Vol. 96, pp. 419–421.
35. W. Daumer, H. R. Khan and K. Luders. 1988, *Physical Review B*, Vol. 38, pp. 4427–4436.
36. Forker M, Herz W, Simon D, Bedi S C. 1995, *Physical Review B*, Vol. 51, pp. 15994-16007.
37. L, . 2008, *Physica B*, Vol. 403, pp. 2088-2092.
38. Z. Charifi, A. H. Reshak, H. Baaziz. 2009, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 21, pp. 0255021–6.
39. T. B. Zhang, X. F. Wang, R. Hu, J. S. Li, X. W. Yang. 2012, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 2328-2335.
40. F. Chu, M. Sob, R. Sigel, T. E. Mitchell, D. P. Pope S. P. Chen. 1994, *Philosophical Magazine B*, Vol. 70, pp. 881–892.
41. Y. Zhao, F. Chu, R. B. von Dreele, Q. Zhu. 2000, *Acta Crystallographica B*, Vol. 56, pp. 601-606.
42. H. Figiel, S. Osuchowski, A. Paja. 2007, *Phys. Status Solidi*, Vol. 204, pp. 3286-3290.
43. A. Irodova, G. Andre, F. Bouree. 2003, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 350, pp. 196-204.
44. M. Dorogova, T. Hirata, S. M. Filipek. 2003, *Phys. Status Solidi*, Vol. 198, pp. 38-42.
45. R.G. Leisure, K. Foster, J.E. Hightower, D.S. Agosta. 2003, *Journal of Alloys and Compounds*, Vols. 356-357, pp. 283-289.
46. J. Radaković, J. Belošević-Čavor, V. Koteski. 2012, *Intermetallics*.