

**ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В СИСТЕМЕ ТИТАН–ВОДОРОД  
С ВАКАНСИЕЙ**

Син Синхао, Л.А. Святкин

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [465888645@qq.com](mailto:465888645@qq.com)

**DENSITY OF ELECTRON STATES IN THE TITANIUM–HYDROGEN SYSTEM  
WITH VACANCY**

Xing Xinghao, L.A. Svyatkin

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [465888645@qq.com](mailto:465888645@qq.com)

**Annotation.** *The first-principle calculations of electron state density in the titanium–hydrogen system with vacancy have been carried out. It was shown that the dissolution of hydrogen in the interstitial site near the vacancy leads to the formation of hybridized metal-hydrogen states. In the case of the hydrogen location in the vacancy these states do not appear.*

Влияние водорода на механические свойства таких легких и пластичных конструкционных материалов как титан является темой многочисленных исследований в связи с технологическими проблемами, обусловленными их водородным охрупчиванием [1]. Для решения проблем, вызванных водородным охрупчиванием, необходимо понимание процессов, происходящих в системе титан-водород как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях. Одним из важнейших направлений изучения систем титан-водород является исследование их атомной и электронной структур при различных концентрациях водорода. Особый интерес представляет изучение взаимодействия водорода с точечными дефектами – вакансиями. Целью настоящего исследования явилось теоретическое изучение из первых принципов влияния комплексов водород–вакансия на плотность электронных состояний  $\alpha$ -Ti при концентрациях водорода  $\sim 7$  и  $13\%$ .

В рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн [3], реализованном в пакете программ FLEUR [4], проведены расчеты плотности электронных состояний (ПЭС) систем титан–водород–вакансия (Ti-H-Vac) при различной координате атома водорода относительно вакансии. Обменно-корреляционные эффекты рассмотрены с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердью-Бурке-Эрнцерхофа (PBE) [5]. Радиусы МТ-сфер атомов металла и водорода были выбраны равными 1,058 и 0,529 Å, соответственно, что позволяло атомам водорода свободно помещаться в тетраэдрических междоузлиях кристаллической решетки  $\alpha$ -Ti. Самосогласование считалось достигнутым, когда среднеквадратичное отклонение между входной и выходной зарядовой плотностью валентных электронов становилось меньше  $10^{-3}$  электронов/Å<sup>3</sup>, что соответствует сходимости полной энергии не хуже 0,02 мэВ. ПЭС рассчитывались

линейным методом тетраэдронов на сетке из 54 k-точек в неприводимой части зоны Бриллюэна ГПУ решетки. Сглаживание ПЭС осуществлялось гауссианами со среднеквадратичной шириной 0,14 эВ.

В результате оптимизации атомной структуры бездефектного твердого раствора  $\text{Ti}_{16}\text{H}$  с ГПУ решеткой с разной координацией атома водорода получено, что атому Н энергетически более выгодно размещаться в тетраэдрическом междоузлии решетки циркония. Поэтому для изучения влияния водорода на ПЭС  $\alpha\text{-Ti}$  с вакансиями рассмотрены следующие системы: дефектный кристалл  $\alpha\text{-Ti}$  с концентрацией вакансий  $\sim 6\%$  ( $\text{Ti}_{15}\text{-Vac}$ ); твердый раствор  $\text{Ti}_{15}\text{H}$ , в котором атом Н размещается в вакансии ( $\text{Ti}_{15}\text{H}^{\text{Vac}}$ ) и в тетраэдрическом междоузлии вблизи нее ( $\text{Ti}_{15}\text{H-Vac}$ ); твердый раствор  $\text{Ti}_{15}\text{H}_2$ , в котором атомы Н размещаются в двух тетраэдрических междоузлиях ближайших к вакансии и лежащих на одном и том же ребре расчетной ячейки ( $\text{Ti}_{15}\text{H}_2\text{-Vac}$ ). Для всех рассмотренных систем была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений атомов в ячейке. Релаксация считалась достигнутой, при достижении сил, действующих на каждый атом расчетной ячейки, меньше 25 мэВ/Å.

На рис. 1 представлены рассчитанные в работе кривые ПЭС чистого циркония без вакансий ( $\alpha\text{-Ti}$ ) и с ними ( $\text{Ti}_{15}\text{-Vac}$ ), а также твердых растворов  $\text{Ti}_{15}\text{H}^{\text{Vac}}$ ,  $\text{Ti}_{15}\text{H-Vac}$  и  $\text{Ti}_{15}\text{H}_2\text{-Vac}$ . Анализ полной (нижняя панель) и парциальных (верхние три панели) ПЭС, представленных на рис. 1, а и б, можно видеть, что образование вакансии, приводит преимущественно к понижению ПЭС металла, слабо изменяя форму зависимости. В частности, ПЭС на уровне Ферми понижается на 6,29 состояний/эВ/ячейка, а ширина валентной зоны металла уменьшается на 0,12 эВ.

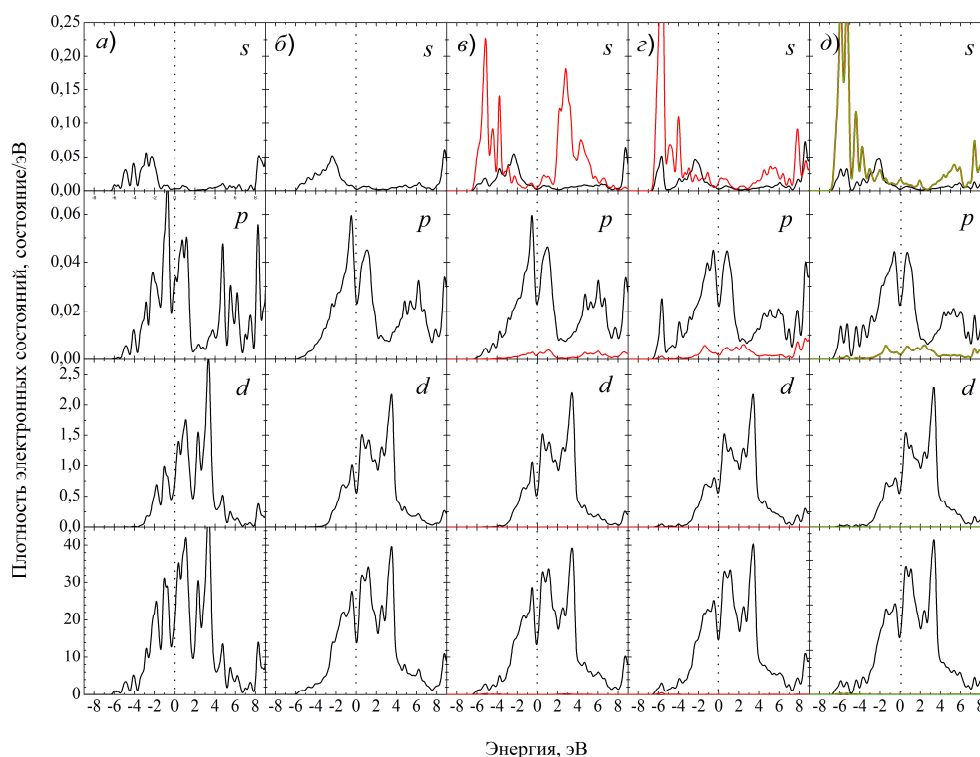


Рис. 1. Плотность электронных состояний чистого  $\alpha\text{-Ti}$  (а) и системы  $\text{Ti}_{15}\text{-Vac}$  (б) и твердых растворов  $\text{Ti}_{15}\text{H}^{\text{Vac}}$  (в),  $\text{Ti}_{15}\text{H-Vac}$  (г),  $\text{Ti}_{15}\text{H}_2\text{-Vac}$  (д). В трех верхних панелях показаны локальные ПЭС состояний s-, p- и d-типа в МТ-сферах атома Н (красная или зеленая линия) и атома Ti из первой координационной сферы атома водорода. В нижней панели показана полная ПЭС в расчетной ячейке. Энергия отсчитывается относительно уровня Ферми.

Размещение атома водорода в вакансии слабо изменяет ПЭС дефектного металла. На верхней панели парциальных ПЭС в твердом растворе  $Ti_{15}H^{Vac}$  (рис. 1, в) наблюдаются две сильно «размытые» зоны в области энергий от -6,5 до -2 эВ и от 1,5 до 6 эВ, соответствующие 1s и 2s состояниям водорода, не образующим гибридинизованные металл-водородные состояния. «Размытие» этих зон свидетельствует о слабом не химическом взаимодействии s-состояний водорода с состояниями металла. Растворение водорода в вакансии приводит к повышению ПЭС на уровне Ферми на 0,26 состояний/эВ/ячейка и увеличению ширины зоны проводимости на 0,43 эВ относительно соответствующих значения для дефектного кристалла  $\alpha$ -Ti.

При междоузельной координации атома водорода (рис. 1, г) вблизи дна валентной зоны Ti в области энергий -5,7 эВ относительно уровня Ферми наблюдается значительный пик шириной  $\sim 1,5$  эВ, соответствующий гибридинизованным металл-водородным состояниям. Об этом свидетельствует наличие перекрытия ПЭС водорода и металла в данной области энергий. При этом зона, соответствующая 1s состояниям водорода в занятой части спектра, имеет примерно такую же ширину, как и в твердом растворе  $Ti_{15}H^{Vac}$ , а зона, соответствующая 2s состояниям водорода в незанятой части спектра, находится в области более высоких энергий (более 3 эВ). Растворение атома водорода в ближайшем к вакансии междоузлии приводит к повышению ПЭС на уровне Ферми на 0,81 состояний/эВ/ячейка и увеличению ширины зоны проводимости на 0,53 эВ относительно соответствующих значения для дефектного кристалла  $\alpha$ -Ti.

В случае твердого раствора  $Ti_{15}H-Vac$  пик, соответствующий гибридинизованным металл-водородным состояниям, расщепляется: его максимумы находятся в области энергий -5,9 эВ и -5,3 эВ относительно уровня Ферми, а ширина составляет  $\sim 2$  эВ. Отметим, что расщепление пика, соответствующего 1s-состояниям водорода, свидетельствует о перекрытии электронных состояний разных атомов водорода в области вакансии и, как результат, о слабом взаимодействии атомов водорода друг с другом. Ширина зон, соответствующая 1s и 2s состояниям каждого атома водорода, имеет примерно такую же ширину, как и в твердом растворе  $Ti_{15}H-Vac$ . Размещение вблизи вакансии двух атомов водорода приводит к повышению ПЭС на уровне Ферми на 1,6 состояний/эВ/ячейка и уменьшению ширины валентной зоны металла на 1,77 эВ относительно соответствующих значения для дефектного кристалла  $\alpha$ -Ti. Отметим, что повышение ПЭС на уровне Ферми свидетельствует о более высокой степени металличности рассмотренных твердых растворов по сравнению с дефектным  $\alpha$ -Ti без примесей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Madina V., Azkarate I. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys // International journal of hydrogen energy. – 2009. – V. 34. – P.5976–5980.
2. Blügel S., Bihlmayer G. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method // Computational Nanoscience. – 2006. – V. 31. – P. 85–129.
3. The Juelich FLEUR project [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.flapw.de>. – 01.02.15.
4. Perdew J.P., Burke K., Matthias E. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Let. – 1996. – V. 77. – № 19 – P. 3865–3868.