

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

Цзя Ци, Л.А. Святкин

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: 306076088@qq.com

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

Jia Qi, L.A. Svyatkin

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

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

E-mail: 306076088@qq.com

***Annotation.** The results of first-principle calculations of density of electron states in the zirconium–hydrogen system with vacancy have been performed. The vacancy formation energy in dependence on hydrogen location relative to the vacancy has been calculated. It was shown that hydrogen takes the place nearest to the vacancy.*

Влияние водорода на механические свойства таких конструкционных материалов как цирконий 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 цирконий-водород как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях. Одним из важнейших направлений изучения систем цирконий-водород является исследование их атомной и электронной структур. 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 α -Zr при концентрациях водорода ~ 7 и 13%.

В рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн [2], реализованном в пакете программ FLEUR [3], проведены расчеты плотности электронных состояний (ПЭС) систем цирконий–водород–вакансия (Zr-H-Vac) при различной координации атома водорода относительно вакансии. Обменно-корреляционные эффекты рассмотрены с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердю-Бурке-Эрнцерхофа (PBE) [4]. 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 α -Zr. Самосогласование считалось достигнутым, когда среднеквадратичное отклонение между входной и выходной зарядовой плотностью валентных электронов становилось меньше 10^{-3} электронов/Å³, 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 $Zr_{16}H$ с ГПУ решеткой с разной координацией атома водорода получено, что атому H энергетически более выгодно размещаться в тетраэдрическом междуузлии решетки циркония. Поэтому для изучения влияния водорода на ПЭС α -Zr с вакансиями рассмотрены следующие системы: дефектный кристалл α -Zr с концентрацией вакансий $\sim 6\%$ ($Zr_{15}Vac$); твердый раствор $Zr_{15}H$, в котором атом H размещается в вакансии ($Zr_{15}H^{Vac}$) и в тетраэдрическом междуузлии вблизи ($Zr_{15}H^{near}Vac$) или вдали ($Zr_{15}H^{far}Vac$) от нее; твердый раствор $Zr_{15}H_2$, в котором атомы H размещаются в двух ближайших к вакансии тетраэдрических междуузлиях ($Zr_{15}H_2Vac$). 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 $25 \text{ мэВ/\text{Å}}$.

В работе рассчитаны энергии образования рассмотренных систем Zr-H-Vac по формуле:

$$E_{\text{обр}} = E(Zr_{N-x}H_y) - \frac{N-x}{N} E(\alpha Zr) - y \cdot \frac{1}{2} E(H_2),$$

где $E(Zr_{N-x}H_y)$ – полная энергия твердого раствора $Zr_{N-x}H_y$, $E(\alpha Zr)$ – полная энергия чистого бездефектного α -Zr, $E(H_2)$ – энергия связи молекулы водорода. Анализ полученных результатов, представленных в таблице 1, показал, что размещение атома водорода в вакансии энергетически самое не выгодное из всех рассмотренных положений ситуаций, так как энергия образования соответствующей системы $Zr_{15}H^{Vac}$ наибольшая. Энергия образования систем Zr-H-Vac с атомом водорода в междуузлии ниже, чем энергия образования вакансии в чистом α -Zr, что свидетельствует о способствовании растворения водорода образованию точечных дефектов. При этом увеличение количества растворенных атомов водорода приводит к понижению энергии образования системы. Необходимо отметить, что атом водорода будет стремиться занять междуузлие ближайшее к вакансии, поскольку энергия образования системы $Zr_{15}H^{near}Vac$ меньше, чем соответствующая величина для системы $Zr_{15}H^{far}Vac$ на $0,09 \text{ эВ}$.

Таблица 1

Энергия образования систем Zr-H-Vac

Система	Энергия образования, эВ
Zr-Vac	2,30
$Zr_{15}H^{Vac}$	2,89
$Zr_{15}H^{near}Vac$	1,74
$Zr_{15}H^{far}Vac$	1,83
$Zr_{15}H_2Vac$	1,00

На рис. 1 представлены рассчитанные в работе кривые ПЭС чистого циркония без вакансий (α -Zr) и с ними ($Zr_{15}Vac$), а также твердых растворов $Zr_{15}H^{Vac}$, $Zr_{15}H^{near}Vac$, $Zr_{15}H^{far}Vac$ и $Zr_{15}H_2Vac$. Из анализа полной (нижняя панель рис. 1) и парциальных (верхние три панели) ПЭС можно видеть, что образование вакансии, приводит преимущественно к понижению ПЭС металла, слабо изменяя ее форму. Размещение водорода в вакансии также слабо меняет ПЭС металла. На верхней панели парциальных ПЭС (рис. 1, в) наблюдаются две сильно «размытые» зоны в области энергий от -6 до -2 эВ и от 0 до 4 эВ , соответствующие $1s$ и $2s$ состояниям водорода, не образующим гибридные металл-водородные состояния. В результате растворения водорода в междуузлии решетки дефектного металла (рис. 1, г-е)

ниже дна валентной зоны Zr появляется узкий (шириной $\sim 1,0$ эВ) пик, соответствующий гибридованным металл-водородным состояниям, образованным преимущественно s -состояниями водорода. В случае системы $Zr_{15}H^{far}-Vac$ этот пик отделен от валентных состояний металла щелью $\sim 1,0$ эВ, в системе $Zr_{15}H^{near}-Vac$ щель исчезает. Отметим, что расщепление пика, соответствующего s -состояниям водорода, в системе $Zr_{15}H_2-Vac$ косвенно может свидетельствовать о взаимодействии атомов водорода друг с другом за счет гибридованных $1s$ состояний водорода и s -, p -, d - состояний циркония. Также из анализа парциальных ПЭС на рис. 1, e следует, что атомы водорода взаимодействуют по-разному с ближайшим к ним атомом циркония: наблюдается различный характер гибридации s -состояний разных атомов примеси с s -, p -, d - состояниями металла.

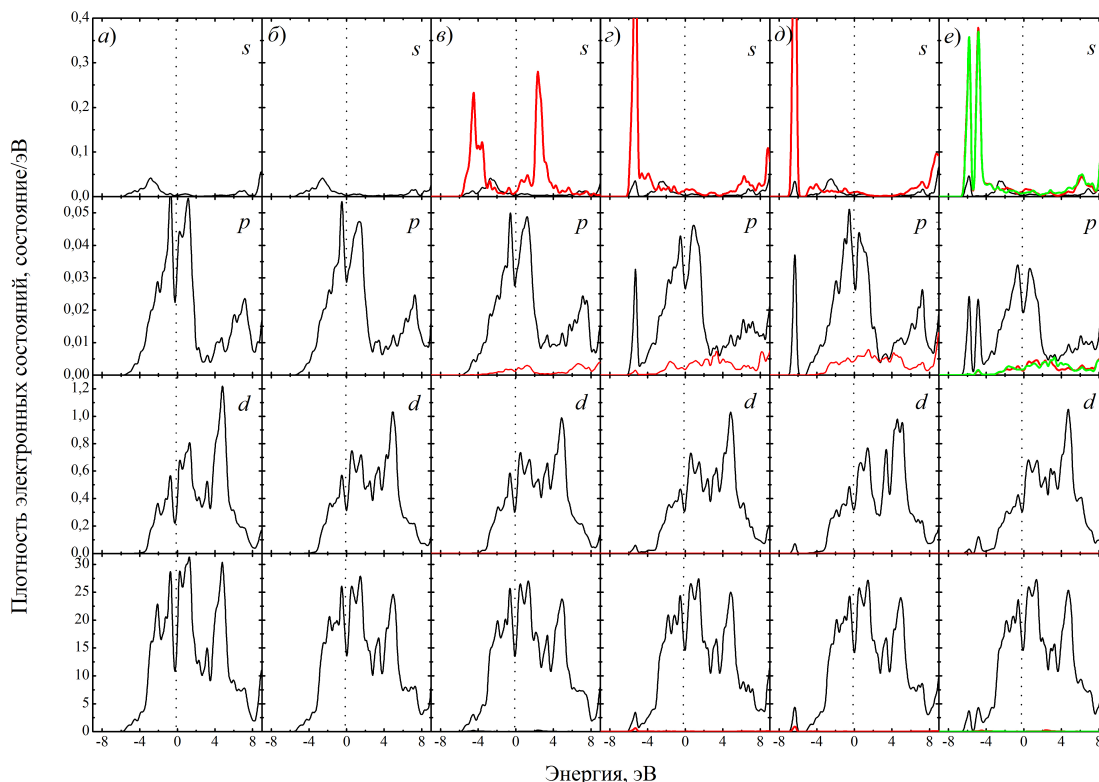


Рис. 1. Плотность электронных состояний чистого α -Zr (а) и системы $Zr_{15}-Vac$ (б) и твердых растворов $Zr_{15}H^{Vac}$ (в), $Zr_{15}H^{near}-Vac$ (г), $Zr_{15}H^{far}-Vac$ (д) и $Zr_{15}H_2-Vac$ (е). В трех верхних панелях показаны локальные ПЭС состояний s -, p - и d -типа в МТ-сферах атома H (красная или зеленая линия) и атома Zr из первой координационной сферы атома водорода. В нижней панели показана полная ПЭС в расчетной ячейке. Энергия отсчитывается относительно уровня Ферми

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zielinski A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // International journal of hydrogen energy. – 2011. – V. 36. – P.8619–8629.
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.