

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА НА УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ
СОПРОТИВЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

Тан Цичэн

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: cichen1@tpu.ru

**INFLUENCE OF HYDROGEN CONCENTRATION ON ELECTRICAL RESISTIVITY OF
ZIRCONIUM: CALCULATIONS FROM FIRST PRINCIPLES**

Tang Qicheng

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

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

E-mail: cichen1@tpu.ru

***Abstract.** We present a first-principles study of the electron-phonon coupling and temperature dependence of intrinsic electrical resistivity in zirconium-hydrogen system with various concentration of hydrogen. By means of density functional theory and density functional perturbation theory, the Eliashberg function $\alpha^2F(\omega)$, Eliashberg transport function $\alpha_{tr}^2F(\omega)$ and their strength electron-phonon coupling constant λ and transport constant λ_{tr} were calculated. By solving Boltzmann equation in the lowest-order variational approximation, we got the temperature dependence of intrinsic electrical resistivity. We show that the tetragonal lattice distortion of FCC lattice leads to the formation of ϵ zirconium hydride with a weaker electron-phonon interaction, which, in turn, leads to the decrease in the electrical resistivity.*

Введение. Цирконий и сплавы на его основе широко используются для изготовления оболочек топливных элементов ядерных реакторов. В процессе эксплуатации эти материалы подвергаются интенсивному воздействию водорода, приводящему к изменению их эксплуатационных свойств. Так в работе [1] впервые было экспериментально установлено, что электрическое сопротивление системы ZrH_x при концентрациях водорода $x = H/Zr > 1,5$ резко уменьшается с ростом величины x . Однако до настоящего момента так и не было дано объяснения наблюдаемого характера зависимости электрического сопротивления циркония от концентрации водорода в нем. Целью настоящей работы является изучение из первых принципов температурной зависимости электрического сопротивления циркония от концентрации водорода в его решетке.

Метод и детали расчета. Электрон-фононное рассеяние вносит основной вклад в электрическое сопротивление металлических систем при очень низкой температуре. Влияние электрон-фононного взаимодействия на свойства переноса описывается транспортной спектральной функцией $\alpha_{tr}^2 F(\omega)$. В вариационном приближении решения уравнения Больцмана выражение для удельного электрического сопротивления имеет вид

$$\rho(T) = \frac{\pi \Omega k_B T}{N(\epsilon_F) \langle v^2 \rangle} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \frac{x^2}{\sinh^2 x} \alpha_{tr}^2 F(\omega), \quad (1)$$

где Ω – объем ячейки, $N(\varepsilon_F)$ – плотность состояния электронов каждого атома и каждого спина на уровне Ферми, $\langle v^2 \rangle$ – среднее значение скорости электронов, $x = \hbar\omega/(2k_B T)$, ω – частота фонона, k_B – постоянная Больцмана и T – температура. Более подробную информацию о теоретических методах можно найти в работе Саврасова [2].

В настоящей работе, все расчеты проводились в рамках теории функционала электронной плотности и теории возмущения электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербилта [3] с обменно-корреляционным потенциалом GGA – PBE [4], реализованным в пакете программа ABINIT [5]. Энергия обрезания при разложении по базису плоских волн составляла 30 Хартри. В работе были исследованы системы $ZrH_{0,5}$, ZrH , $ZrH_{1,25}$, $ZrH_{1,5}$, $ZrH_{1,75}$, ZrH_2 и чистый цирконий. Системы ZrH , $ZrH_{1,25}$, $ZrH_{1,5}$, $ZrH_{1,75}$ и ZrH_2 имеют ГЦК структуру, $ZrH_{0,5}$ и чистый цирконий имеют ГПУ структуру. В каждой системе, водород размещался в тетраэдрических междоузлиях. Для релаксации систем использовались расчетные ячейки, состоящие из 4 атомов циркония. Для описания электронной структуры в Zr и системе Zr_2H использовался набор k-точек $13 \times 13 \times 4$, в остальных системах – $14 \times 14 \times 14$. Для расчетов линейного отклика рассматривались системы Zr_2H , Zr_2H_2 , Zr_4H_5 , Zr_2H_3 , Zr_4H_7 , Zr_2H_4 и Zr_2 . Набор k-точек в этом случае составлял $14 \times 14 \times 10$ для Zr и системы Zr_2H и $14 \times 14 \times 14$ для остальных систем. Набор q-точек необходимый для описания фононной структуры составлял $7 \times 7 \times 5$ в Zr и системе Zr_2H и $7 \times 7 \times 7$ в остальных системах.

Результаты и выводы. На рис. 1 представлены экспериментальные и рассчитанные нами температурные зависимости удельного электрического сопротивления $\rho(T)$ для чистого циркония и систем ZrH_x с различными концентрациями водорода x . Рассчитанные нами зависимость $\rho(T)$ для чистого циркония и зависимость $\rho(x)$ при 300 К хорошо согласуются с экспериментальными данными. Из рис. 1б видно, что при низкой концентрации водорода ($0 \leq x < 1$), сопротивление почти не изменяется с ростом концентрации водорода. При высокой концентрации водорода ($1 \leq x \leq 2$) с ростом концентрации водорода x сопротивление сначала сильно увеличивается, а после значения $x = 1,5$ наблюдается резкое уменьшение сопротивления с ростом концентрации водорода x . Согласно нашим расчетам, сопротивление системы ZrH_2 при температуре 300 К (27,52 мкОм·см) меньше, чем у чистого циркония (43,95 мкОм·см), что хорошо согласуется с результатами эксперимента [6] (26,7 мкОм·см для системы $ZrH_{1,96}$ и 42,6 мкОм·см для чистого Zr).

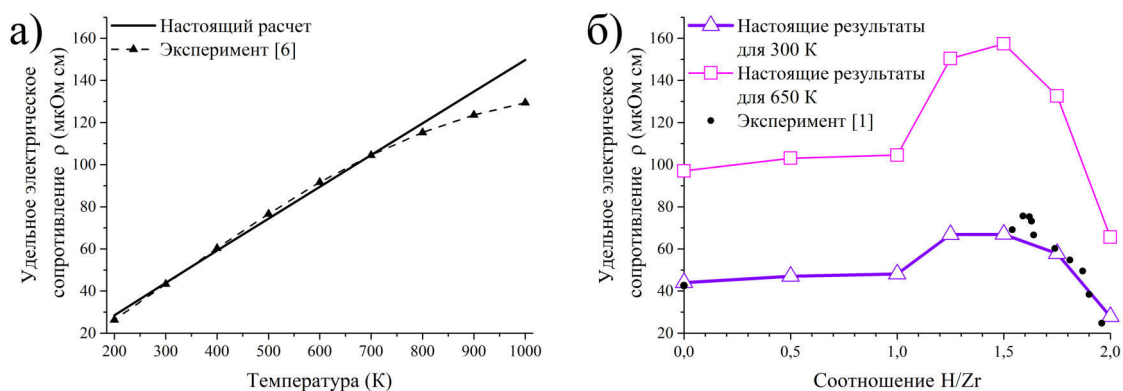


Рис. 1. Температурная зависимость $\rho(T)$ для чистого циркония (а) и концентрационная зависимость $\rho(x)$ для систем ZrH_x при 300 К и 650 К (б)

В настоящей работе показано, что понижение электрического сопротивления циркония с ростом концентрации водорода связано с тетрагональным искажением ГЦК решетки. Тетрагональные искажения решетки приводят к формированию ϵ -гидрида циркония с более слабым электрон-фононным взаимодействием, что, в свою очередь, приводит к уменьшению электрического сопротивления системы ZrH_x . Сравнение параметров электрон-фононного взаимодействия в δ - и ϵ -фазе ZrH_2 представлено на рис. 2.

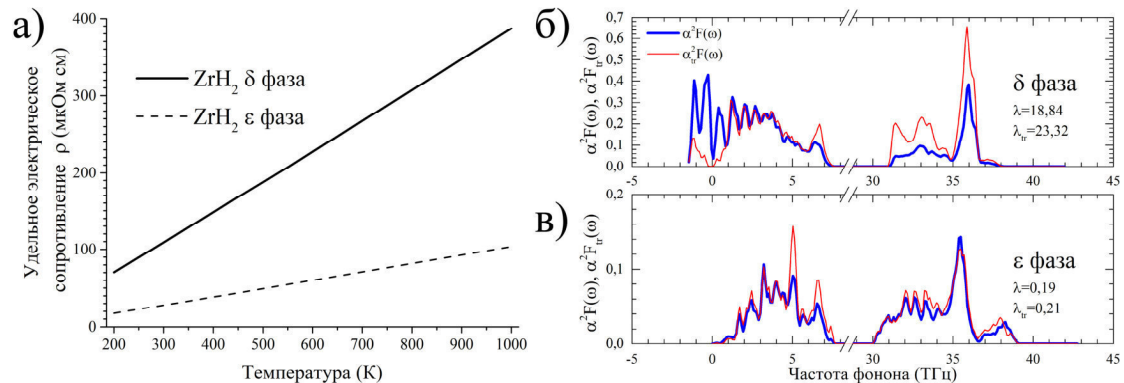


Рис. 2. Зависимость $\rho(T)$ для δ - и ϵ -фазы ZrH_2 (а), а также функции $\alpha^2 F(\omega)$ и $\alpha_v^2 F(\omega)$, рассчитанные нами для δ -фазы (б) и ϵ -фаз (в) ZrH_2

Как показано на рис. 2а, значения зависимости $\rho(T)$ и ее наклон у δ -фазы ZrH_2 больше, чем у ϵ -фазы при температурах выше 200 К. Это объясняется более сильным электрон-фононным взаимодействием в δ -фазе ZrH_2 . Так константа электрон-фононного взаимодействия λ и константа переноса λ_{tr} в δ -фазе составляют 18,84 и 23,32, что значительно превышает соответствующие значения λ и λ_{tr} в ϵ -фазе (0,19 и 0,21, соответственно). Также из рисунка 2б видно, что в δ -фазе частота фононов имеет отрицательные значения, что свидетельствует о более сильном электрон-фононном взаимодействии. После тетрагонального искажения, отрицательные частоты фононов исчезают (рис 2в), т.е. структура системы становится более стабильной, и электрон-фононное взаимодействие ослабляется. Также необходимо отметить, что высота пика, наблюдаемого в спектрах $\alpha^2 F(\omega)$ и $\alpha_v^2 F(\omega)$ при 35,5 ТГц и характеризующего колебания атомов водорода, в случае δ -фазы в 2,3-4,3 раза выше, чем в случае ϵ -фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bickel P.W., Berlincourt T.G. Electrical Properties of Hydrides and Deuterides of Zirconium // Phys. Rev. B – 1970. – Vol. 2. – № 12. – P. 4807-4813.
2. Savrasov S.Y., Savrasov D.Y. Electron-phonon interactions and related physical properties of metals from linear-response theory // Phys. Rev. B – 1996. – Vol. 54. – № 23. – P. 16487-16501.
3. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88. – № 8. – P. 085117(1-10).
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – № 18. – P. 3865-3868.
5. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org>.
6. Desai P.D. Electrical Resistivity of Vanadium and Zirconium / P. D. Desai, H. M. James, C. Y. Ho // J. Phys. Chem. Ref. Data – 1984. – Vol. 13. – № 4. – P. 1097-1130.