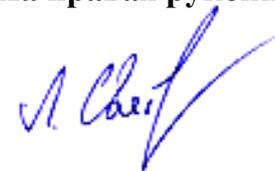


На правах рукописи



Святкин Леонид Александрович

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ВОДОРОДА С  $\alpha$ -Zr В СИСТЕМАХ Zr–H, Zr–vac–H И Zr–He–H:  
РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико–математических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации

**Чернов Иван Петрович**

Официальные оппоненты: **Липницкий Алексей Геннадьевич**  
доктор физико-математических наук, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологий ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г. Белгород

**Филимонов Сергей Николаевич**

кандидат физико-математических наук, декан физического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск

**Защита диссертации состоится** «10» октября 2018 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/909/worklist>

Автореферат разослан «\_\_» июля 2018 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.02, доктор физико-математических наук



Коровкин М.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Деградация механических свойств конструкционных материалов, обусловленная водородным охрупчиванием, на протяжении многих десятилетий стимулирует интенсивные исследования влияния водорода на атомную и электронную структуру металлов и сплавов. Особый интерес представляет изучение системы цирконий-водород, поскольку сплавы на основе циркония используются в качестве конструкционных материалов оболочек тепловыделяющих элементов водородных ядерных реакторов на тепловых нейтронах и подвергаются в процессе эксплуатации негативному воздействию со стороны водорода, образующегося в системе охлаждения и в активной зоне ядерных реакторов. Растворение и накопление водорода в сплавах циркония приводит к формированию в металле хрупких подсистем – гидридов циркония. Увеличение размеров и количества таких включений в решетке металла приводит к возникновению упругих напряжений, способствующих образованию и росту дислокаций, а впоследствии и трещин. В результате, накопление водорода в циркониевых сплавах приводит к заметному снижению пластических и других эксплуатационных свойств материалов, то есть к их водородному охрупчиванию.

На взаимодействие между цирконием и водородом оказывают влияние различные точечные дефекты. Поэтому для решения проблем, связанных с водородным охрупчиванием и коррозией циркониевых сплавов, необходимо понимание процессов, происходящих в системе цирконий-водород в присутствии точечных дефектов, на микроскопическом уровне. В первую очередь, необходимо учитывать наличие в кристалле таких термодинамически равновесных дефектов, как вакансии. Также интерес представляет изучение влияния примесных атомов He, образующихся в результате ( $n, \alpha$ ) ядерных реакций, на систему цирконий-водород.

Одним из важнейших направлений изучения системы цирконий-водород является исследование процессов диффузии водорода в цирконии и сплавах на его основе. Знание особенностей механизмов миграции водорода по решетке металла и его соединений, является важным фактором борьбы с разрушением конструкционных материалов, а также фундаментом для изучения формирования стабильных и метастабильных гидридных фаз, влияние которых на свойства металлов еще мало изучено. В связи с этим особый интерес представляет изучение особенностей взаимодействия водорода с металлом при значениях концентрации водорода близких к его максимальному пределу растворимости в цирконии (~ 6 ат.%), при превышении которого в металле образуются гидриды.

**Степень разработанности темы исследования.** К настоящему времени накоплен огромный экспериментальный и теоретический материал в области исследования поведения переходных металлов с примесью атомов гелия и водорода. Поскольку, как правило, экспериментальные результаты не позволяют объяснить природу многих процессов, обусловленных

присутствием этих примесей, то для изучения влияния примеси гелия на поведение водорода в металле используются теоретические расчеты. Однако большинство теоретических работ носят полуэмпирический или модельный характер (модель желе) и не учитывают распределения электронной плотности металла в присутствии примеси, которая, по сути, и определяет атомные и электронные свойства материала. В связи с этим изучение из первых принципов атомной и электронной структуры циркония, содержащего примесь гелия и водорода, является актуальным.

Экспериментальные исследования твердого раствора водорода в ниобии показали, что растворение водорода в металле способствует образованию вакансий с последующим формированием сложных комплексов водород–вакансия, структура которых зависит как от концентрации водорода в металле, так и от способа его введения. В ряде теоретических исследований твердых растворов водорода в металлах с кубической структурой, а также в ГПУ металлах показано, что наличие водорода в решетке металла приводит к понижению энергии образования вакансий и формированию различных комплексов водород–вакансия. Накопление этих комплексов может явиться дополнительным фактором водородного охрупчивания конструкционных материалов. Поэтому детальное теоретическое исследование влияния вакансий на взаимодействие между цирконием и водородом представляет, как практический, так и научный интерес.

В ГПУ решетке  $\alpha$ -Zr можно выделить несколько возможных неэквивалентных друг другу направлений диффузионных скачков атомов водорода. И хотя определяющую роль в миграции водорода по решетке металла всегда будут играть барьеры с наименьшей энергией активации, однако с ростом температуры в процесс диффузии будут «включаться» диффузионные скачки и с более высокой энергией активации. К настоящему моменту времени в литературе отсутствуют методики расчета температурной зависимости коэффициентов диффузии водорода в ГПУ металлах с учетом вклада всех возможных направлений диффузионных скачков атома водорода.

**Целью** настоящей диссертационной работы является установление влияния водорода на атомную и электронную структуры циркония при концентрациях близких к максимальному пределу растворимости ( $\sim 6$  ат.%), вычисление температурной зависимости коэффициентов диффузии водорода в  $\alpha$ -цирконии и выявление причин усиления связи водорода с цирконием в присутствии точечных дефектов: вакансии и внедренного атома гелия.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Провести оптимизацию значений параметров кристаллической решетки и релаксацию положений атомов в твердом растворе Zr–H и системах Zr–vac, Zr–H–vac, Zr–He, Zr–He–H при концентрации примесей и вакансий  $\sim 6$  ат.%;

2. Вычислить сдвиги основных уровней атомов циркония, обусловленные растворением водорода в решетке металла.

3. Определить геометрические и энергетические параметры для всех возможных неэквивалентных направлений диффузионных скачков атома водорода в решетке циркония;

4. Разработать схему расчета температурной зависимости коэффициентов диффузии примеси в ГПУ решетке металла с учетом вклада всех диффузионных барьеров и рассчитать соответствующую зависимость коэффициентов диффузии водорода в цирконии.

5. Вычислить энергии образования вакансии в твердом растворе Zr–H и энергии связи водорода с цирконием при наличии вакансий;

6. Провести расчет распределения зарядовой плотности систем Zr–vac, Zr–H, Zr–H–vac и выявить влияние вакансий на взаимодействие между водородом и цирконием;

7. Вычислить энергии внедрения гелия в твердый раствор Zr–H и энергии связи водорода с цирконием при наличии гелия;

8. Провести расчет распределения зарядовой плотности систем Zr–He, Zr–He–H и выявить влияние гелия на взаимодействие между водородом и цирконием.

#### **Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Растворение водорода в цирконии приводит к сдвигам основных уровней атомов металла, как к большим, так и к меньшим энергиям связи в зависимости от расстояния между атомами H и Zr на величину, не превышающую 0,07 эВ. Сложный осциллирующий характер этой зависимости обусловлен анизотропным перераспределением электронной плотности вследствие образования химической связи Zr–H.

2. Миграция атома водорода по решетке циркония осуществляется преимущественно двумя типами диффузионных скачков, один из которых происходит вдоль гексагональной оси между тетраэдрическими междоузлиями (диффузионный барьер  $\sim 0,27$  эВ), а другой – между тетраэдрическими и октаэдрическими междоузлиями (диффузионный барьер  $\sim 0,47$  эВ). Барьеры диффузии водорода в базальной плоскости превышают барьеры вдоль гексагональной оси в 3–5 раз. При увеличении температуры от 500 К до 720 К вклад в процесс диффузии высокоэнергетических барьеров в базальных плоскостях увеличивается, в результате чего отношение коэффициентов диффузии вдоль гексагональной оси и в базальной плоскости уменьшается с 1,37 до 1,08.

3. Образование вакансий в системе Zr–H приводит к формированию комплекса водород–вакансия, в котором атом водорода занимает ближайшую к вакансии ГПУ пустоту. При этом наблюдается увеличение энергии связи водорода с цирконием на 58 % за счет роста доли ионно-ковалентной составляющей этой связи (в результате переноса заряда от атома водорода к ближайшим атомам циркония и в область между атомами Zr и H) и повышение степени ковалентности связей металл–металл, что может являться причиной охрупчивания материала.

4. Присутствие гелия в системе Zr–H повышает энергию связи Zr–H на 25–48% за счет увеличения доли ее ионной составляющей в результате

перетекания заряда, вытесненного атомом гелия из занимаемого им междоузлия, в область атомов циркония, ближайших к атому водорода. Гелий и водород в решетке циркония формируют комплексы, в которых первый занимает ГЦК пустоты, а второй – ближайшие к гелию тетраэдрические междоузлия. Наличие этих комплексов в решетке циркония приводит к более сильному «распуханию» металла, чем присутствие каждой примеси по отдельности.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

1. Установлено, что зависимость сдвига основных уровней от расстояния между атомами циркония и водорода имеет сложный немонотонный характер, обусловленный переносом заряда от или к атомам циркония и образованием химической связи Zr–H.

2. Предложена процедура вычисления коэффициента диффузии с учетом вклада всех возможных путей миграции, на основе которой проведены расчеты температурной зависимости коэффициентов диффузии водорода вдоль гексагональной оси и в базальной плоскости решетки циркония.

3. Установлено, что присутствие гелия или вакансий в твердом растворе водорода в цирконии повышает энергию связи Zr–H за счет увеличения доли ее ионной или ионно-ковалентной составляющей, соответственно.

4. Обнаружено, что вблизи комплексов гелий-водород и вакансия-водород наблюдается повышение степени ковалентности связей в металле, что может являться причиной его охрупчивания.

**Практическая значимость:**

1. Результаты расчетов могут быть использованы в качестве первичной информации при интерпретации результатов экспериментальных исследований физических и механических свойств циркония в процессе его насыщения водородом.

2. Представленный в работе алгоритм расчета температурной зависимости коэффициентов диффузии водорода в ГПУ цирконии позволяет прогнозировать образование и накопление гидридов в сплавах циркония.

3. Рассчитанные в работе сдвиги основных уровней циркония, обусловленные растворением водорода, позволяют получить дополнительную информацию о химическом состоянии атомов металла, их положении в решетке матрицы, а также о химическом составе материалов.

**Достоверность полученных в работе результатов** обеспечивается корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, корректным использованием современных методов и методик исследования квантовой теории твердого тела, сопоставлением установленных в работе закономерностей с фактами, полученными другими исследователями.

**Личный вклад автора** заключается в проведении большей части компьютерных расчетов, непосредственном участии в анализе и

интерпретации полученных результатов, подготовке материалов исследования к публикации.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы были представлены и обсуждены на следующих конференциях: XLIII Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, Россия, 2013; XI Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2014; XII Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2015; XLV Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, Россия, 2015; XLVII Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, Россия, 2017.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 14 работ, из них 5 статей в журналах из перечня ВАК, 4 статьи в зарубежных изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, основных выводов, списка литературы. Общий объем диссертации составляет 117 страниц, включая 46 рисунков, 14 таблиц, 105 библиографических источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, обоснованы научная новизна и практическая обоснованы научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** проанализированы результаты экспериментальных и теоретических работ по исследованию влияния водорода на атомную и электронную структуру металлов. Здесь также рассмотрены основные типы дефектов водородного происхождения в металлах и их влияние на физико-механические свойства изделий. Особое внимание уделено описанию различных комплексов водород-вакансия, образующихся в металлах при их насыщении водородом. Также изучены результаты работ, посвященных структурной стабильности Zr, содержащего примесь гелия и водорода, и основным характеристикам взаимодействия атомов гелия и водорода с цирконием. Анализ литературных данных показал актуальность исследований особенностей взаимодействия водорода с цирконием, а также недостаток теоретических сведений о поведении атома водорода в  $\alpha$ -фазе циркония в присутствии таких точечных дефектов, как вакансия или внедренный атом гелия.

Также в первой главе рассмотрены основные механизмы диффузии водорода в металле. Представлены результаты первопринципных расчетов

величины всех возможных неэквивалентных диффузионных барьеров для атома водорода в  $\alpha$ -Zr. Отмечено, что в рассмотренных работах считалось, что в процессе смещения атома водорода в направлении диффузионного скачка решетка металла искажается, т.е. время диффузионного скачка намного больше времени релаксации решетки, что может некорректно описывать процессы диффузии водорода в металле при высоких температурах, например, при рабочих температурах водо-водяных ядерных реакторов (500–600 К). Анализ литературных данных также показал актуальность проблемы учета вклада различных диффузионных барьеров в температурную зависимость коэффициентов диффузии водорода в металлах с ГПУ структурой решетки.

**Вторая глава** посвящена описанию методов и приближений, применяемых при расчете из первых принципов электронной структуры кристаллов. Подробно рассмотрен полнопотенциальный линеаризованный метод присоединенных плоских волн, используемый в настоящей работе, и представлены основные параметры расчетов атомной и электронной структур исследуемых систем.

**В третьей главе** исследовано влияние  $\sim 6$  ат.% водорода на атомную и электронную структуру циркония. В главе представлены результаты расчета полной энергии кристалла с различной структурой решетки в зависимости от его удельного объема для чистого Zr и объема его элементарной ячейки для твердого раствора  $ZrH_{0,0625}$  (рисунок 1). Установлено, что водороду при концентрациях  $\sim 6$  ат.% энергетически наиболее выгодно размещаться в тетраэдрических междоузлиях циркония с ГПУ структурой. Но при гидростатическом сжатии на 1,5 % наиболее выгодными для атомов водорода становятся октаэдрические междоузлия, объем которых в четыре раза больше объема тетраэдрических междоузлий. Также выявлено, что при гидростатическом сжатии кристалла на 21,1 % наблюдается фазовый переход кристалла  $ZrH_{0,0625}$  из ГПУ в ГЦК структуру. Также в работе представлены вычисленные значения параметров решетки для кристаллических структур ГПУ-, ГЦК-, ОЦК-фаз решетки Zr и твердого раствора  $ZrH_{0,0625}$ , которые находятся в хорошем согласии с результатами как экспериментальных, так и других теоретических работ.

В работе обоснована важность учета в исследованиях системы Zr–H релаксации атомной структуры. Так, согласно результатам исследования, в идеальной ГПУ решетке циркония (т.е. без учета релаксации) энергетически наиболее выгодным (на 30 мэВ) положением водорода является октаэдрическое междоузлие. В результате релаксации происходят небольшие смещения ближайших к водороду атомов металла ( $\sim 0,04$ – $0,09$  Å), и энергетически наиболее выгодным (на 34 мэВ) положением водорода становится тетраэдрическое междоузлие. Это хорошо согласуется с результатами эксперимента и других теоретических работ.

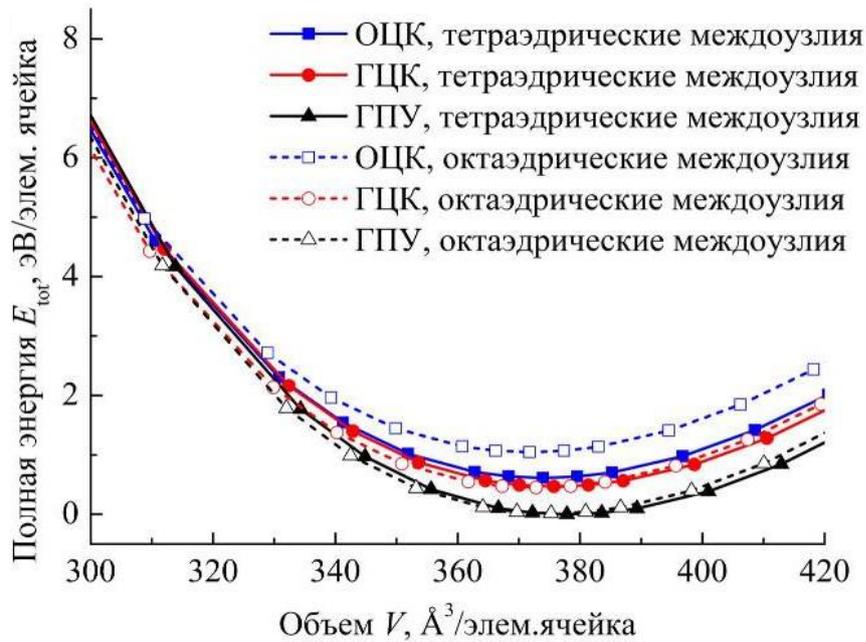


Рисунок 1 – Зависимость полной энергии  $E_{tot}$  кристалла твердого раствора  $ZrH_{0,0625}$  от объема его элементарной ячейки.

В третьей главе также представлены результаты расчета сдвига  $\delta E$  энергий связи остовных электронов циркония в присутствии водорода. Для анализа формирования величины сдвигов остовных уровней циркония в присутствии водорода процесс образования дефекта был разбит на три стадии: образование дефекта ( $\delta E_{def}$ ), изменение объема и формы кристалла (изменение параметров решетки) ( $\delta E_{opt}$ ) и релаксация положений атомов в решетке ( $\delta E_{relax}$ ). Установлено, что растворение водорода в цирконии приводит к сдвигу остовных уровней атомов металла, как к большим, так и меньшим энергиям связи (на величину, не превышающую 0,07 эВ) в зависимости от номера координационной сферы. В случае тетраэдрической координации атома водорода остовные уровни сдвигаются преимущественно к большим энергиям связи. Отмечено, что для всех атомов величина этого сдвига слабо зависит от номера энергетического уровня.

На примере состояния  $3d^{3/2}$  показано, что зависимость суммарного сдвига от расстояния между атомами циркония и водорода имеет осциллирующий характер, который формируется на стадиях растворения водорода ( $\delta E_{def}$ ) и релаксации положений атомов ( $\delta E_{relax}$ ) (рисунок 2а и 3а). Увеличение объема кристалла смещает остовные уровни циркония на величину  $\delta E_{opt}$ , почти не зависящую от номера координационной сферы. Отмечено, что каждая рассматриваемая в работе стадия вносит существенный вклад в формирование величины суммарного сдвига  $\delta E$ .

Также в работе исследована зависимость переноса заряда  $\delta Q$ ,  $\delta Q_{def}$ ,  $\delta Q_{opt}$  и  $\delta Q_{relax}$  в МТ-сферы атомов циркония от расстояния до атома водорода в тетраэдрическом и октаэдрическом междоузлиях, соответственно (рисунок 2а и 3а). Из анализа рисунков 2 и 3 установлено, что между сдвигом остовных уровней и переносом заряда в МТ-сферы атомов есть корреляция, так, например, увеличение валентного электронного заряда в МТ-сферах

атомов циркония приводит к уменьшению энергии связи остовных уровней. Наиболее отчетливо корреляция между сдвигом остовных уровней и переносом заряда в МТ-сферы атомов наблюдается на стадиях увеличения объема кристалла (зависимости  $\delta E_{\text{opt}}$  и  $\delta Q_{\text{opt}}$  от расстояния) и релаксации положений атомов (кривые  $\delta E_{\text{relax}}$  и  $\delta Q_{\text{relax}}$ ). Показано, что сдвиги остовных уровней на этих стадиях обусловлены только переносом заряда в или из МТ-сфер атомов Zr. То есть при отсутствии переноса заряда сдвиги остовных уровней не наблюдаются.

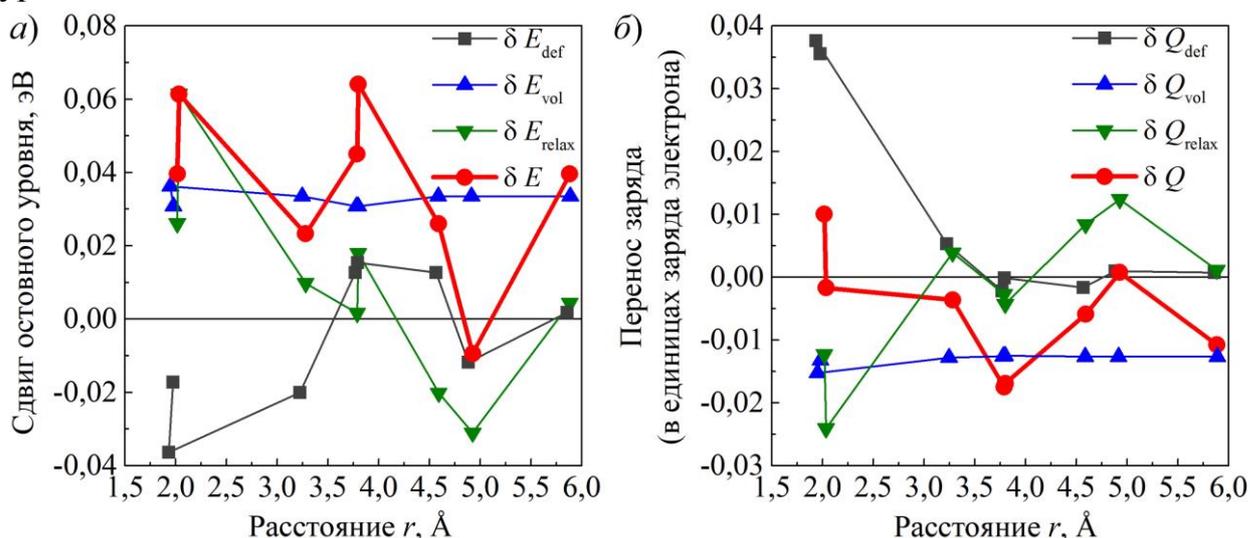


Рисунок 2 – (а) Сдвиги остовного  $3d_{3/2}$  уровня атомов циркония  $\delta E$ ,  $\delta E_{\text{def}}$ ,  $\delta E_{\text{vol}}$ ,  $\delta E_{\text{rel}}$  в системе Zr–H с водородом в тетраэдрических междуузлиях и (б) перенос заряда  $\delta Q$ ,  $\delta Q_{\text{def}}$ ,  $\delta Q_{\text{vol}}$ ,  $\delta Q_{\text{rel}}$  из(в) МТ-сфер(ы) атомов Zr в зависимости от расстояния между атомами металла и водородом.

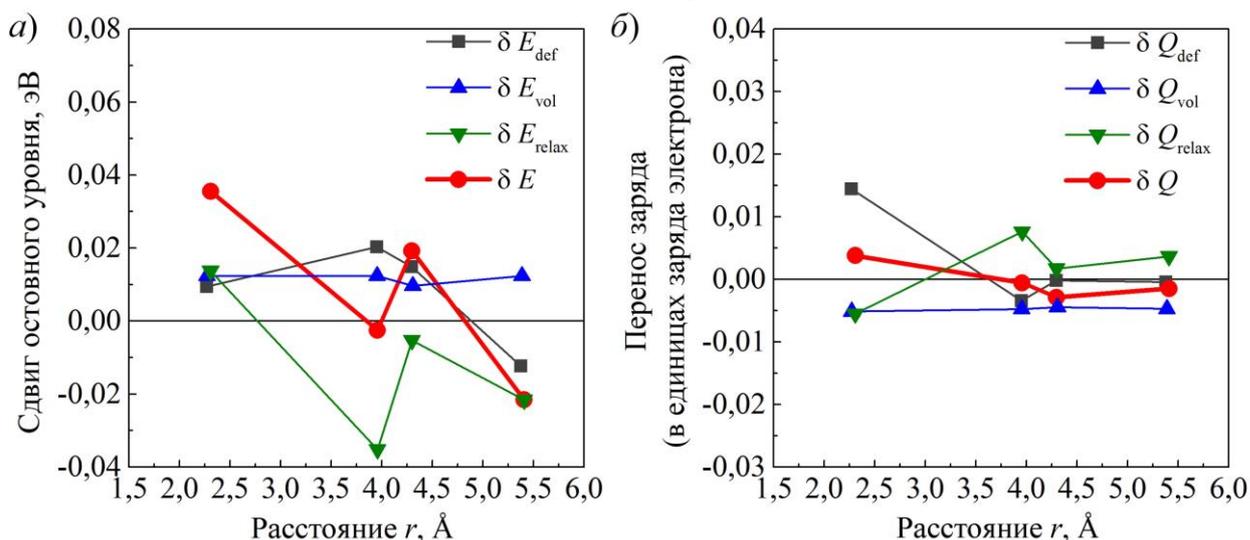


Рисунок 3 – То же, что и на рисунке 2 для системы Zr–H с водородом в октаэдрическом междуузлии.

На стадии возникновения дефекта корреляция между сдвигом остовных уровней  $\delta E_{\text{def}}$  и переносом заряда  $\delta Q_{\text{def}}$  в работе не прослеживается. Однако отмечено, что наблюдаемый осциллирующий характер зависимости  $\delta E_{\text{def}}(r)$  на рисунках 2 и 3 обусловлен тем фактом, что растворение водорода в цирконии приводит к образованию химической связи Zr–H, проявляющейся в

анизотропном распределении электронной плотности. В результате этого экранирование потенциалов, создаваемых ядрами атома Н и ближайших к нему атомов Zr, электронной плотностью металла зависит от направления в кристалле. Это, в свою очередь, приводит к различным по величине и знаку сдвигам основных уровней циркония в разных координационных сферах атома водорода.

В третьей главе для всех возможных неэквивалентных направлений диффузионных скачков атома водорода в решетке циркония (рисунок 4) представлены результаты расчета профиля диффузионных барьеров  $E_{dif}$  (рисунок 5). При расчете профилей в работе предполагалось, что при высоких температурах время диффузионного скачка намного меньше времени релаксации решетки, поэтому при смещении атома водорода в результате диффузионного скачка атомы циркония практически не будут сдвигаться из своих начальных положений.

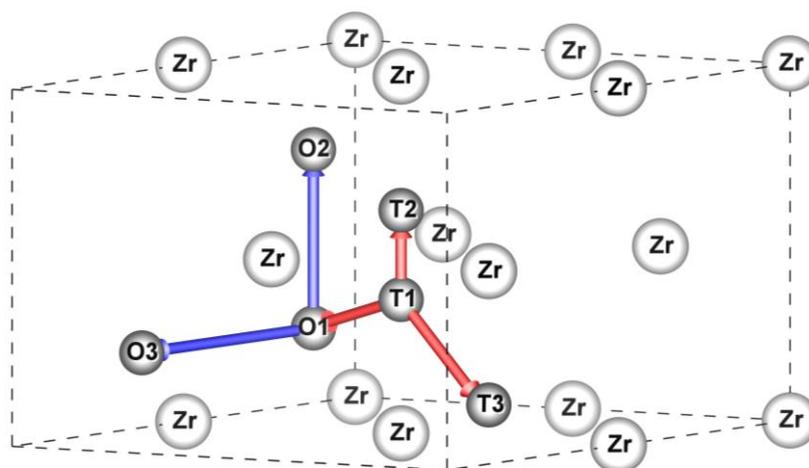


Рисунок 4 – Неэквивалентные направления диффузионных скачков: атом циркония – светлый кружок, атом водорода – темный кружок; литерами О и Т отмечены октаэдрические и тетраэдрические координации атома водорода, соответственно.

В работе получено, что минимальный барьер диффузии в  $\alpha$ -фазе соответствует переходу атома водорода из одного тетраэдрического междоузлия в другое вдоль гексагональной оси (величина барьера  $T_1T_2$  составляет 0,270 эВ). Отмечено, что данный переход не позволяет атому водорода перемещаться по всему объему кристалла. В качестве основного пути миграции атома водорода может считаться переход  $T_1O_1$ , величина барьера которого составляет 0,466 эВ. В твердом растворе  $ZrH_{0,0625}$  существует диффузионный барьер, несколько превышающий барьер  $T_1O_1$  (величина барьера  $O_1O_2$  составляет 0,563 эВ). Получено, что для  $\alpha$ -Zr барьеры диффузии в базальной плоскости (0001) больше барьеров вдоль гексагональной оси в 3–5 раз. В качестве наиболее вероятных путей диффузии водорода в решетке циркония в работе выдвигаются переходы тетрапора – октапора – тетрапора и переходы тетрапора – октапора – тетрапора, осуществляемые вдоль гексагональной оси. В работе предположено, что данный механизм диффузии атома водорода в чистом

цирконии позволяет объяснить образование в  $\alpha$ -фазе циркония (при концентрациях ниже  $X = \text{H}/\text{Zr} = 0,15$ ) при низких температурах (ниже  $-123^\circ\text{C}$ ) упорядоченных вдоль гексагональной оси цепочкообразных структур (так называемых структур компактных пар), формируемых устойчивыми единицами (парами)  $\text{H}-\text{Zr}-\text{H}$ .

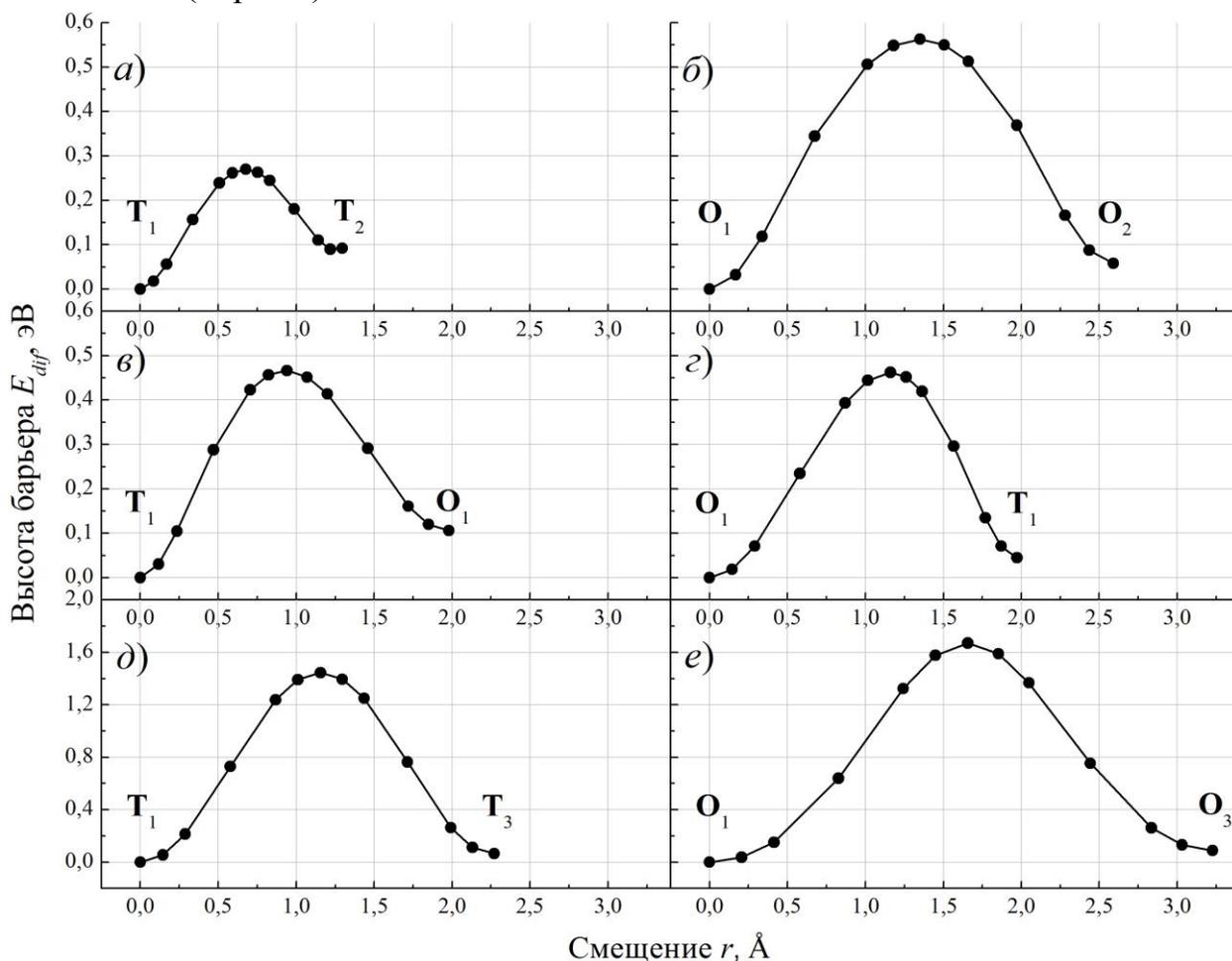


Рисунок 5 – Профили барьеров диффузии для атомов водорода в твердом растворе  $\text{ZrH}_{0,0625}$  ( $\alpha$ -фаза): *a* – барьер  $T_1T_2$  вдоль гексагональной оси; *b* – барьер  $O_1O_2$  вдоль гексагональной оси; *в* – барьер  $T_1O_1$ ; *г* – барьер  $O_1T_1$ ; *д* – барьер  $T_1T_3$ ; *е* – барьер  $O_1O_3$  в базальной плоскости.

В работе для каждого рассмотренного направления диффузионного скачка атома водорода в решетке циркония была рассчитана температурная зависимость коэффициента диффузии в рамках теории переходного состояния [1,2]:

$$D = \frac{n}{6} d^2 \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_a - \frac{h\nu}{2}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $E_a$  – высота диффузионного барьера;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $n/6$  – геометрический фактор, учитывающий количество  $n$  возможных однотипных переходов из рассматриваемого междоузлия;  $d$  – длина диффузионного скачка;  $\nu$  – частота осцилляций атома H в междоузлии. Считая, что на атом

водорода при его небольших смещениях из положения равновесия действуют упругие силы, величина  $\nu$  оценивалась в работе с помощью квадратичной аппроксимации зависимости энергии  $E_{dif}$  от величины смещения  $r$  атома водорода из положения равновесия в направлении «седловой» точки диффузионного барьера.

В работе представлен алгоритм, позволяющий рассчитать вклад различных диффузионных скачков в суммарный коэффициент диффузии, поскольку в ГПУ решетке есть шесть неэквивалентных друг другу направлений диффузионных скачков, каждый из которых при высоких температурах может давать значительный вклад в суммарный коэффициент диффузии. Показано, что в случае, когда атом водорода может переместиться из одного междоузлия в другое посредством двух различных диффузионных скачков, которые осуществляются параллельно друг другу и характеризуются коэффициентами диффузии  $D_1$  и  $D_2$ , то суммарный коэффициент диффузии определяется как

$$D = D_1 + D_2. \quad (2)$$

В случае, когда атом водорода перемещается из одного междоузлия в другое посредством двух последовательно идущих диффузионных скачков, которые характеризуются коэффициентами диффузии  $D_1$  и  $D_2$ , то суммарный коэффициент диффузии вычисляется как

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2}. \quad (3)$$

Для расчета коэффициента диффузии в качестве элементарного перемещения атома водорода в решетке циркония рассмотрено перемещение на величину равную постоянной решетки. В этом случае, атом водорода перемещается в результате диффузии в точно такое же междоузлие, как и то, в котором он находился первоначально, но в соседней элементарной ячейке. С учетом того, что миграция атомов водорода через октаэдрические и тетраэдрические междоузлия осуществляется независимо друг от друга, суммарный коэффициент диффузии водорода в решетке циркония рассчитывался как

$$D = D^{O-O} + D^{T-T}, \quad (4)$$

где  $D^{O-O}$  ( $D^{T-T}$ ) – коэффициент диффузии, характеризующий перемещение из одного октаэдрического (тетраэдрического) междоузлия в соответствующее другое междоузлие в соседней элементарной ячейке. Используя этот алгоритм, в работе рассчитан коэффициент диффузии водорода в базальной плоскости и вдоль гексагональной оси с учетом всех возможных комбинаций диффузионных скачков необходимых для перемещения атома водорода в решетке циркония на величину равную постоянной решетки.

Результаты расчетов температурной зависимости коэффициента диффузии водорода в базальной плоскости ( $D_{xy}$ ) и вдоль гексагональной оси ( $D_z$ )  $\alpha$ -фазы циркония представлены на рисунке 6 в сравнении с результатами экспериментальных исследований [3-5]. Полученные в работе теоретические зависимости хорошо согласуются с результатами экспериментов [3] и [5] в

диапазоне температур 530–670 К. При более высоких температурах рассчитанные значения коэффициентов диффузии завышены по сравнению с экспериментальными результатами на 30–70%. Разработанный алгоритм расчета коэффициентов диффузии позволяет выявить зависимость отношения коэффициентов диффузии водорода вдоль гексагональной оси и в базальной плоскости ГПУ решетки металла от температуры (рисунок 7). Из рисунка 7 видно, что с ростом температуры это отношение уменьшается от 1,37 при 500 К до 1,08 при 720 К, что объясняется увеличением вклада высокоэнергетических барьеры в базальной плоскости в суммарный коэффициент диффузии при увеличении температуры. В таблице 1 представлены результаты расчетов параметров аррениусовской зависимости коэффициентов диффузии от температуры в сравнение с результатами экспериментов [3-5].

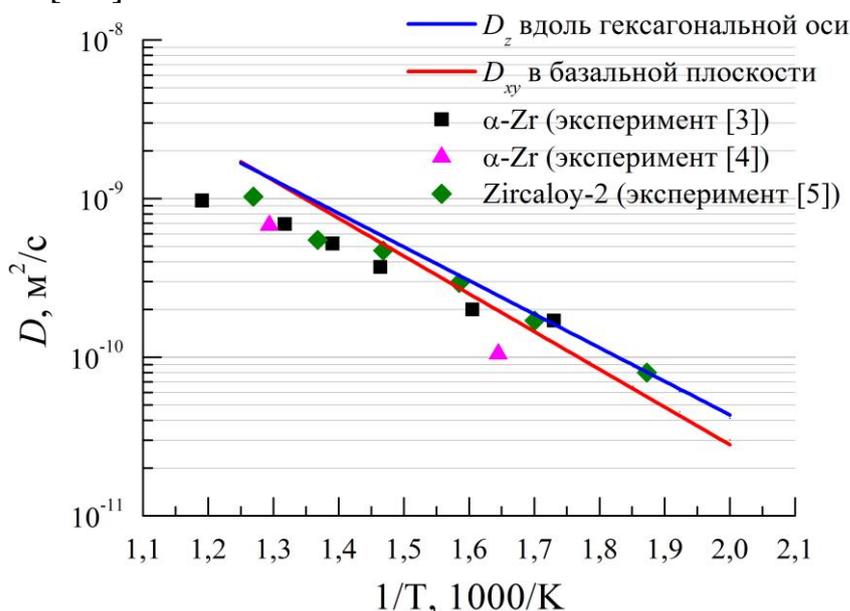


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента диффузии от величины обратной температуре.

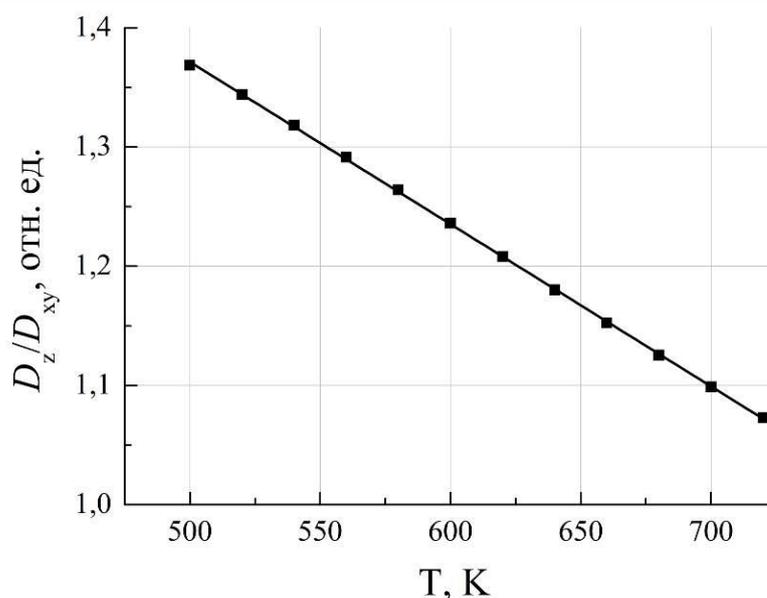


Рисунок 7 – Зависимость отношения коэффициентов диффузии вдоль гексагональной оси ( $D_z$ ) и в базальной плоскости ( $D_{xy}$ ) от температуры.

Таблица 1 – Параметры в уравнении Аррениуса  $D=D_0\exp(-Q/RT)$ 

Параметры	Настоящий расчет		$\alpha$ -Zr, эксп. [3]	$\alpha$ -Zr, эксп. [4]	Zircaloy-2, эксп. [5]
	Вдоль гексагональной оси $z$	В базальной плоскости $xy$			
$D_0,$ $10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$	7,74	16,14	1,09	7,0	0,71
$Q,$ кДж/моль	40,534	45,565	47,69	44,37	29,53

В четвертой главе исследовано влияние  $\sim 6$  ат.% гелия и вакансий на взаимодействие водорода с  $\alpha$ -Zr. Расчетные ячейки систем Zr–vac и Zr–vac–H представляли собой блок  $2 \times 2 \times 2$  элементарных ячеек ГПУ решетки циркония (рисунок 8). Для твердого раствора с вакансиями (Zr–vac–H) было рассмотрено пять вариантов размещения водорода в решетке металла: в вакансии vac и вблизи вакансии в тетраэдрических T1, T2 и T3 и октаэдрическом O междуузлиях.

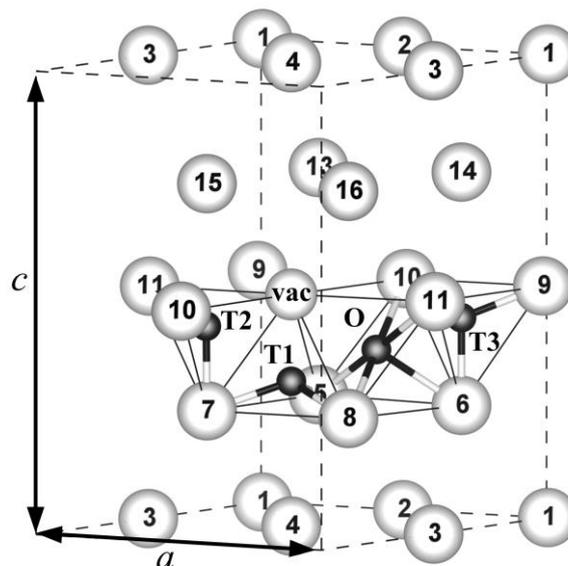


Рисунок 8 – Расчетная ячейка системы Zr–vac–H, где атомы водорода занимают тетраэдрические (Т, T1, T2 и T3) или октаэдрические (О) междуузлия.  $a$  и  $c$  – параметры расчетной ячейки. Атомы циркония пронумерованы в работе для удобства обсуждения.

В работе установлено, что образование вакансии вызывает заметное искажение кристаллической решетки металла, как в слое, где она находится, так и в соседних слоях. Смещения атомов циркония из узлов идеальной ГПУ решетки в результате образования вакансии достигают  $0,08 \text{ \AA}$ . Показана также важность учета релаксационных эффектов в системе Zr–vac–H. Согласно результатам расчета ее полной энергии без учета релаксации решетки металла, наиболее энергетически выгодным положением водорода является ближайшее к вакансии октаэдрическое междуузлие, которое на  $28 \text{ мэВ}$  выгоднее тетраэдрического междуузлия T2 и более чем на  $115 \text{ мэВ}$  – междуузлий T1 и T3. В результате релаксации наиболее предпочтительным

положением водорода становится междуузлие Т2, где полная энергия системы Zr–vac–H на 70 мэВ меньше, чем при октаэдрической координации. Согласно результатам работы, при небольших смещениях атома водорода из центра вакансии в системе Zr–H<sup>vac</sup> приводят к возникновению сил, сдвигающих атом H в ближайшее междуузлие, что свидетельствует о неустойчивости этой конфигурации комплекса водород–вакансия в цирконии.

Для исследования взаимного влияния водорода и вакансий на энергетику их взаимодействия с цирконием в работе были рассчитаны энергия связи водорода  $E_H$  с Zr и системой Zr–vac, энергия образования вакансии  $E_{vac}$  в Zr и системе Zr–H и энергия связи водорода с вакансией  $E_{H-vac}$  в цирконии. Показано, что наличие вакансий в металле увеличивает энергию связи водорода с цирконием на 23, 58 и 20% в тетраэдрических Т1, Т2 и Т3, соответственно, и на 53% в октаэдрическом междуузлиях по сравнению с бездефектным кристаллом. Энергия связи циркония с водородом вблизи вакансии (междуузлия Т1, Т2 и О) больше, чем вдали от нее (междуузлие Т3). При этом наибольшее значение  $E_H$  соответствует размещению атома водорода в тетраэдрическом междуузлии Т2. Энергия связи циркония с водородом, находящимся в вакансии, отрицательна (–0,603 эВ), то есть для размещения атома водорода в вакансии необходимо затратить энергию.

Также установлено, что присутствие водорода в цирконии понижает энергию образования вакансии для ближайших к нему атомов металла на величину 0,136–0,285 эВ. Для более удаленных атомов Zr это изменение не столь велико (0,086 эВ). Это свидетельствует о том, что водород заметно ослабляет связь между ближайшими к нему атомами циркония. Согласно результатам расчетов в цирконии, в случае расположения водорода в междуузлиях величина энергии связи водорода с вакансией  $E_{H-vac}$  варьируется от 0,086 до 0,244 эВ. Наибольшее значение энергии связи достигается при размещении атома H в тетраэдрическом междуузлии Т2.

С целью выявления влияния вакансий и атомов водорода на взаимодействие между атомами циркония в работе был проведен сравнительный анализ распределений электронной плотности чистого металла, металла с вакансиями, а также систем Zr–H и Zr–vac–H. Обнаружено, что в базальной плоскости, в которой образовывается вакансия, происходит значительный перенос заряда из области ГЦК пустот решетки циркония в область ГПУ пустот. Это вызывает ослабление взаимодействия между атомами Zr в области ГЦК пустот и усиление их взаимодействия в области ГПУ пустот. Вместе с тем, в ГПУ и ГЦК пустотах вблизи атомов циркония в соседних базальных плоскостях над и под вакансией наблюдается заметное повышение электронной плотности (на ~ 2 и 10 %, соответственно), что указывает на усиление взаимодействия между этими атомами за счет регибридизации части валентных состояний металла. Показано, что присутствие вакансий усиливает связи между атомами водорода и циркония, При тетраэдрической координации водорода Т1 и Т2 вблизи вакансии уровень электронной плотности между атомом H и ближайшими к нему

атомами Zr возрастает по сравнению с системой Zr–H на 5,0 и 2,4%, соответственно, а при октаэдрической координации – на 28,7%. Это свидетельствует об увеличении доли ковалентной составляющей связи между атомами водорода и циркония. Также выявлено, что образование вакансий в системе Zr–H приводит к увеличению электронного заряда в МТ-сферах атомов Zr, ближайших к вакансии и атому водорода, на  $0,008e-0,046e$ , что свидетельствует о росте доли ионной составляющей связи Zr–H. Присутствие водорода вблизи вакансии уменьшает область пониженной электронной плотности в ее окрестности, что коррелирует с результатами экспериментов по электронно-позитронной аннигиляции в системах Ti–vac–H и Zr–vac–H, где наблюдается уменьшение времени жизни позитрона в вакансии после растворения водорода.

При рассмотрении в работе систем Zr–He и Zr–He–H расчетная ячейка представляла собой блок  $2 \times 2 \times 2$  элементарных ячеек ГПУ решетки циркония (рисунок 9), в которой атом гелия занимал либо тетраэдрическое, либо октаэдрическое междуузлие. В работе получено, что даже небольшие смещения атома гелия из центра октаэдра приводят к возникновению сил, сдвигающих атом He в направлении базальной плоскости атомов Zr в центр грани октаэдра (положение ВО, рисунок 9б), что свидетельствует о неустойчивом положении гелия в октаэдрическом междуузлии.

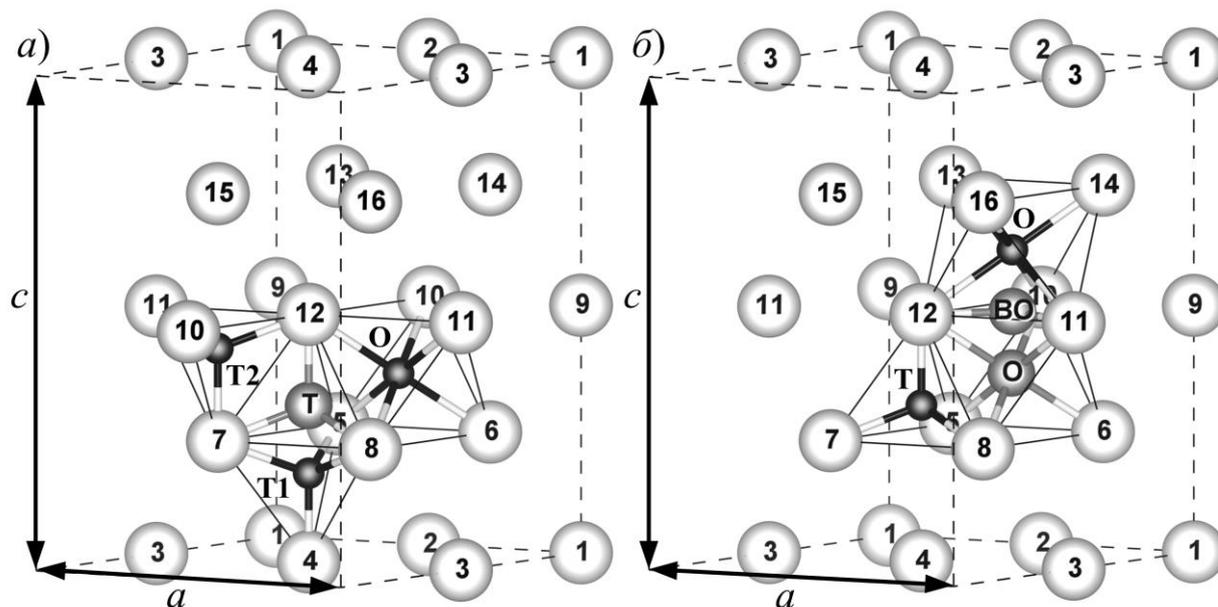


Рисунок 9 – Расчетные ячейки системы Zr–He–H с тетраэдрической (а) и октаэдрической (б) координацией атомов He (темно-серые кружки), в которых атомы водорода (черные кружки) занимают тетраэдрические (Т, Т1 и Т2) или октаэдрические (О) междуузлия.  $a$  и  $c$  – параметры расчетной ячейки. Атомы циркония пронумерованы в работе для удобства обсуждения.

В случае системы Zr–He–H в работе было рассмотрено пять вариантов размещения водорода в решетке металла вблизи атомов гелия: при тетраэдрической координации гелия водород находился в междуузлиях Т1, Т2 и О, при координации гелия в положении ВО водород находился в ближайших к нему междуузлиях Т и О. В работе был рассчитан избыточный

объем, вносимый атомом гелия и комплексом гелий-водород в цирконий. Наибольшие избыточные объемы вносятся в цирконий комплексами  $\text{He}^{\text{T}}-\text{H}^{\text{O}}$  и  $\text{He}^{\text{BO}}-\text{H}^{\text{T}}$ . Получено, что во всех рассмотренных в работе случаях избыточный объем вносимый комплексом гелий-водород превышает сумму избыточных объемов, вносимых гелием и водородом в цирконий по отдельности. То есть наличие в решетке циркония комплекса гелий-водород приводит к более сильному «распуханию» материала, чем присутствие каждой примеси по отдельности.

Для исследования взаимного влияния водорода и гелия на энергетику их взаимодействия с цирконием были рассчитаны энергия связи водорода  $E_{\text{H}}$  с Zr и системой Zr-He, энергия внедрения гелия  $E_{\text{He}}$  в Zr и систему Zr-H и энергия связи водорода с гелием  $E_{\text{H-He}}$  в цирконии. Установлено, что в большинстве случаев присутствие гелия в решетке металла увеличивает энергию связи водорода с цирконием. Так наибольшее увеличение энергии связи  $E_{\text{H}}$  (на 48 %) наблюдается при тетраэдрических координациях водорода T и T2 в системах Zr-He<sup>BO</sup> и Zr-He<sup>T</sup>, соответственно. При октаэдрической координации водорода O в системах Zr-He<sup>T</sup> и Zr-He<sup>BO</sup> увеличение энергии связи  $E_{\text{H}}$  составляет, соответственно, 32 и 25 % по сравнению с чистым цирконием. Уменьшение энергии связи  $E_{\text{H}}$  (на 27 %) наблюдается при тетраэдрической координации водорода T1 в системе Zr-He<sup>T</sup>.

Энергия внедрения гелия в чистый цирконий имеет положительные значения, т.е. для размещения атома гелия в решетке металла необходимо затратить энергию. В работе получено, что наименьшая энергия внедрения  $E_{\text{He}}$  необходима для размещения атома гелия в базальной плоскости Zr (положение BO на рисунок 9б). Присутствие водорода в цирконии в большинстве случаев понижает эту энергию на величину порядка 0,098–0,206 эВ. Наименьшее значение энергии внедрения гелия  $E_{\text{He}}$  соответствует положению BO гелия в системе Zr-H<sup>T</sup>.

Анализ результаты расчетов энергии связи  $E_{\text{H-He}}$  водорода с гелием показал неустойчивость конфигурации  $\text{He}^{\text{T}}-\text{H}^{\text{T1}}$  комплекса гелий-водород в решетке циркония, связанную с низким значением расстояния  $d_{\text{He-H}}$  между атомами водорода и гелия (1,78 Å) по сравнению с другими конфигурациями комплекса гелий-водород в решетке циркония. В остальных рассмотренных случаях величина  $E_{\text{H-He}}$  положительна и варьируется от 0,098 до 0,206 эВ. Наибольшее значение энергии связи  $E_{\text{H-He}}$  достигается при размещении атома H в тетраэдрических междоузлиях T и T2 систем Zr-He<sup>BO</sup> и Zr-He<sup>T</sup>, соответственно. Расстояние  $d_{\text{He-H}}$  в этих случаях составляет, соответственно, 2,09 и 2,12 Å.

С целью выявления влияния атомов водорода и гелия на взаимодействие между атомами циркония был проведен сравнительный анализ распределений электронной плотности чистого металла и систем Zr-He, Zr-H и Zr-He-H. Получено, что внедрение атомов гелия вызывает значительное анизотропное перераспределение электронной плотности металла, обусловленное вытеснением атомами гелия из своих междоузлий валентных электронов циркония. Для ближайших к гелию атомов металла

наблюдается увеличение электронного заряда в их МТ-сферах, обусловленное внедрением He в решетку Zr, на  $0,028e-0,040e$ . Обнаружено, что, как и в случае образования вакансии, внедрение гелия в междоузлие ВО решетки циркония приводит к значительному переносу заряда из области ГЦК пустот в область ГПУ пустот. Это свидетельствует об ослаблении взаимодействия между атомами Zr в области ГЦК пустот и усиление их взаимодействия в области ГПУ пустот. Однако отмечено, что усиление взаимодействия между атомами Zr в базальной плоскости с внедренными атомами гелия слабее, чем в базальной плоскости с вакансиями, что связано с меньшими смещениями этих атомов в системе  $Zr-He^{BO}$  по сравнению с системой  $Zr-vac$ . Установлено, что при размещении водорода в тетраэдрических междоузлиях систем  $Zr-He^T$  и  $Zr-He^{BO}$  электронный заряд в МТ-сферах атомов циркония, ближайших к атому водороду, увеличивается на  $0,009e-0,025e$ . При октаэдрической координации водорода в системе  $Zr-He^T$  незначительное увеличение валентного заряда (до  $0,004e$ ) наблюдается только в МТ-сферах атомов циркония близких либо к атому гелия, либо к атому водорода. В МТ-сферах остальных атомов циркония, ближайших к комплексу гелий-водород, увеличение валентного заряда (на  $0,009e-0,019e$ ), обусловленное близостью к комплексу  $He-H$ , компенсируется его уменьшением (на  $\sim 0,023e$ ) в результате расширения кристалла  $Zr-He^T$  при растворении в нем водорода. При октаэдрической координации водорода в системе  $Zr-He^{BO}$  в МТ-сферах атомов циркония, ближайших к атому водорода, наблюдается увеличение заряда на  $0,015e$ . В работе отмечено, что перенос заряда в МТ-сферы атомов циркония в системе  $Zr-He-H$ , обусловленный присутствием водорода, больше, чем в системе  $Zr-H$ . Также получено, что внедрение He в систему  $Zr-H^T$  ( $Zr-H^O$ ) приводит к переносу электронного заряда из(в) МТ-сферы атома водорода, а растворение H в системе  $Zr-He$  практически не изменяет зарядового состояния гелия. Таким образом, увеличение энергии связи водорода с цирконием вблизи внедренного атома гелия обусловлено ростом доли ионной составляющей связи  $Zr-H$  в результате переноса валентного заряда из междоузлия, занимаемого гелием, к атомам циркония.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Системе цирконий-водород при концентрации водорода  $\sim 6$  ат.% (близкой к максимуму предела растворимости) энергетически наиболее выгодно иметь ГПУ структуру, в которой атомы водорода занимают тетраэдрические междоузлия. При гидростатическом сжатии на 1,5 % энергетически наиболее выгодными становятся октаэдрические междоузлия. Дальнейшее гидростатическое сжатие до 21,1 % приводит к фазовому переходу системы цирконий-водород в ГЦК структуру с октаэдрической координацией атомов водорода.

2. Сдвиги основных уровней атомов циркония, обусловленные растворением водорода, не превышают 0,07 эВ и осуществляются как к

большим, так и к меньшим энергиям связи в зависимости от расстояния между атомами H и Zr. Зависимость этих сдвигов от расстояния между атомами водорода и циркония имеет сложный осциллирующий характер, обусловленный анизотропным перераспределением электронной плотности вследствие образования химической связи Zr–H.

3. Минимальный барьер миграции водорода в  $\alpha$ -Zr составляет 0,27 эВ и соответствует скачку атома водорода вдоль гексагональной оси из одного тетраэдрического междоузлия в другое. Однако эти скачки не позволяют атому водорода перемещаться по всему объему кристалла. Основными путями диффузии водорода в  $\alpha$ -Zr являются скачки между тетраэдрическим и октаэдрическим междоузлиями (величина барьера  $\sim 0,47$  эВ), а также между октаэдрическими междоузлиями вдоль гексагональной оси (величина барьера  $\sim 0,56$  эВ). Барьеры диффузии водорода в базальной плоскости превышают барьеры вдоль гексагональной оси в 3–5 раз.

4. Предложена процедура вычисления коэффициента диффузии с учетом всех возможных путей миграции, на основе которой проведены расчеты температурной зависимости коэффициентов диффузии водорода вдоль гексагональной оси  $D_z$  и в базальной плоскости  $D_{xy}$ :

$$D_z = 7,74 \cdot 10^{-3} \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \exp\left(-\frac{40,534 \text{ кДж/моль}}{RT}\right) \text{ и}$$

$$D_{xy} = 16,14 \cdot 10^{-3} \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \exp\left(-\frac{45,565 \text{ кДж/моль}}{RT}\right).$$

5. Увеличение температуры приводит к росту вклада в процесс диффузии высокоэнергетических барьеров в базальных плоскостях, в результате чего отношение коэффициентов  $D_z/D_{xy}$  уменьшается с 1,37 при 500 К до 1,08 при 720 К.

6. Растворение водорода ( $\sim 6$  ат.%) в цирконии понижает энергию образования вакансий до 14 %, что обусловлено ослаблением связи Zr–Zr вблизи атома водорода в результате анизотропного перераспределения электронной плотности и формирования связи Zr–H. Образование вакансий ( $\sim 6$  ат.%) в твердом растворе  $\text{ZrH}_{0,0625}$  увеличивает энергию связи Zr–H до 58 % за счет усиления ионно-ковалентной составляющей этой связи в результате переноса заряда от атома водорода к ближайшим атомам циркония и в область между атомами Zr и H.

7. Растворение водорода ( $\sim 6$  ат.%) в цирконии понижает энергию внедрения гелия ( $\sim 6$  ат.%) в металл до 9 % за счет увеличения объема междоузлий в результате расширения решетки кристалла и ее релаксации. Внедрение гелия ( $\sim 6$  ат.%) в твердый раствор  $\text{ZrH}_{0,0625}$  увеличивает энергию связи Zr–H до 48 % за счет усиления ионной составляющей связи Zr–H в результате переноса валентного заряда из междоузлия, занимаемого гелием, к атомам циркония. Наличие комплексов гелий-водород в решетке циркония приводит к более сильному «распуханию» металла, чем присутствие каждой примеси по отдельности.

### Список цитируемой литературы

1. Vineyard, G.H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes / G.H. Vineyard. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1957. – Vol. 3. – P. 121-127.
2. Kehr, K.W. Hydrogen in Metals I: Theory of the diffusion of hydrogen in metals / K.W. Kehr; edited by G. Alefeld, J. Vökl. – Berlin: Springer, 1978. – P. 197-226.
3. Gulbransen, E.A. Diffusion of hydrogen and deuterium in high purity zirconium / E.A. Gulbransen, J. Andrew. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1954. – Vol. 101. – P. 560–566.
4. Kearns, J.J. Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 / J.J. Kearns. // *Journal of Nuclear Materials*. – 1972. – Vol. 43. – P. 330–338.
5. Mallet, M.W. Low-pressure solubility and diffusion of hydrogen in zirconium / M.W. Mallet, W.M. Albrecht. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1957. – Vol. 104. – P. 142–146.

### Список основных публикаций по теме диссертации:

1. Святкин, Л.А. Диффузионные барьеры для атома водорода в чистом цирконии: расчеты из первых принципов / Л.А. Святкин, Ю.М. Коротеев, И.П. Чернов // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2012. – Т. 55. – № 11/2. – С. 271-275.
2. Святкин, Л.А. Электронная структура системы  $\alpha$ -Zr-H: расчеты из первых принципов / Л.А. Святкин, Ю.М. Коротеев, И.П. Чернов // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2013. – Т. 56. – №. 11/3. – С. 148-153.
3. Святкин, Л.А. Расчеты из первых принципов атомной и электронной структуры системы цирконий–водород–гелий / О.В. Лопатина, Л.А. Святкин, Ю.М. Коротеев, И.П. Чернов // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2013. – Т. 56. – №. 11/3. – С. 154-158.
4. Святкин, Л.А. Особенности электронной структуры систем Zr-He, Zr-H, Zr-He-H / О.В. Лопатина, Л.А. Святкин, Ю.М. Коротеев, И.П. Чернов // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57. – № 9. – С. 1679-1684.  
Svyatkin, L.A. Electronic structures of the Zr-He, Zr-H, and Zr-He-H systems // O.V. Lopatina, L.A. Svyatkin, Yu.M. Koroteev, I.P. Chernov // *Physics of the Solid State*. – 2015. – Vol. 57. – № 9. – P. 1719-1725.
5. Святкин, Л.А. Взаимное влияние водорода и вакансий в  $\alpha$ -цирконии на энергетику их взаимодействия с металлом / Л.А. Святкин, Ю.М. Коротеев, И.П. Чернов // *Физика твердого тела*. – 2018. – Т. 60. – № 1. – С. 13-21.  
Svyatkin, L.A. Mutual influence of hydrogen and vacancies in  $\alpha$ -zirconium on the energy of their interaction with metal / L.A. Svyatkin, Yu.M. Koroteev, I.P. Chernov // *Physics of the Solid State*. – 2018. – Vol. 60. – № 1. – P. 10-19.

6. Svyatkin, L.A. First principle calculations of diffusion barriers for hydrogen in  $\alpha$ -zirconium / **L.A. Svyatkin**, Yu.M. Koroteev, I.P. Chernov // Advanced Materials Research: Radiation and nuclear techniques in material science: Scientific Journal. – 2015. – Vol. 1084. – P. 133-137.

7. Svyatkin, L.A. Features of valence electron density distribution in Zr-H and Zr-He / O.V. Lopatina, **L.A. Svyatkin**, Yu.M. Koroteev, I.P. Chernov // Advanced Materials Research: Radiation and nuclear techniques in material science: Scientific Journal. – 2015. – Vol. 1084. – P. 241-245.