На правах рукописи

Лопатина Оксана Валерьевна

АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СИСТЕМ Zr–He и Zr–He–H: первопринципные исследования

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск 2013

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

Научный руководитель: *доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации* ***Чернов Иван Петрович***

Официальные оппоненты: ***Арефьев Константин Петрович***,
доктор физико-математических наук, *профессор*, «*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*», *Физико-технический институт*, *заведующий кафедрой высшей математики*;

Русина Галина Геннадьевна,
доктор физико-математических наук, *Института физики прочности и материаловедения СО РАН, лаборатория физики поверхностных явлений*, *старший научный сотрудник*.

Ведущая организация: *Северский технологический институт – филиал ФГАОУ ВПО* «*Национальный исследовательский ядерный университет* «*МИФИ*».

Защита состоится «25» декабря 2013 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 в *ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»* по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке *ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»* по адресу ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан «22» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
профессор *Коровкин М.В.*
mvk@tpu.ru

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Цирконий и сплавы на его основе широко используются в качестве конструкционных материалов для активных зон водоводяных ядерных реакторов. Это объясняется низким сечением захвата тепловых нейтронов, хорошими прочностными характеристиками и высокой коррозионной стойкостью этих материалов. Теплоносителем в таких реакторах является вода. В процессе эксплуатации реакторов под действием радиации происходит радиолиз воды, выделяется атомарный водород, который активно аккумулируется в конструкционных материалах. Дополнительно, примесные атомы водорода и атомы гелия накапливаются в материалах в результате (n, p) и (n, α) ядерных реакций. Накапливаясь, атомы водорода и гелия создают в приповерхностной области металла твердый раствор с высокой концентрацией примеси. Это может быть причиной концентрационного полиморфизма циркония. Накопление водорода приводит к понижению пластичности и повышению хрупкости сплавов. Степень охрупчивания изделий зависит от количества поглощенного водорода и его состояния в структуре циркониевых сплавов: в виде твердого раствора или гидрида. Выделение хрупких гидридов становится причиной разрушения изделий.

Гелий, накапливаясь в материале, захватывается дефектами кристаллической решетки, такими как вакансии, дислокации и границы зерен. В результате взаимодействия гелия с вакансиями в металле образуются наполненные гелием вакансионные комплексы (He–*vac*). Предполагается, что такие комплексы могут образовываться уже при комнатной температуре с участием одиночных вакансий. Наличие таких дефектов в металле ведет к изменению его свойств на локальном микроскопическом уровне, а с увеличением их концентрации и на макроскопическом уровне. Таким образом, присутствие примесей гелия и водорода приводит к ухудшению эксплуатационных свойств изделий из Zr и его сплавов.

К настоящему времени накоплен некоторый экспериментальный и теоретический материал в области исследования поведения простых и переходных

металлов с примесью атомов гелия и водорода. Как правило, экспериментальные результаты не позволяют раскрыть природу многих процессов, обусловленных присутствием этих примесей.

Для изучения состояния и поведения примесей гелия и водорода в металле и их влияния, совместно и по отдельности, на свойства материала на атомном уровне, используются теоретические расчеты. К настоящему моменту опубликован ряд работ, посвященных расчетам различных энергетических характеристик водорода и гелия в Al, Fe, Ni, Cu, Pd, La, Ti, Zr, Y, Sc, Hf и их сплавах. Однако большинство теоретических работ носит полуэмпирический или модельный характер (модель желе) и не учитывает перераспределение электронной плотности металла в присутствии примеси, которое, по сути, определят атомные и электронные свойства системы металл−примесь. В связи с этим изучение атомной и электронной структуры циркония содержащего атомы гелия и водорода совместно и по отдельности, выполненные на базе первопринципного подхода, является актуальным.

Целью настоящей диссертационной работы является теоретическое исследование закономерностей изменения атомной и электронной структуры циркония при внедрении гелия и растворении водорода.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Определить на основе расчётов из первых принципов наиболее энергетически выгодную атомную структуру основного состояния системы Zr–He с «низкой» (6 ат.%) и систем Zr–He, Zr–H с «высокой» (33.3 ат.%) концентрацией примеси.
2. Провести первопринципные расчеты основных характеристик взаимодействия примеси и металла: энергии растворения H и He в чистом Zr, атома He в системе Zr–H и атома H в системе Zr–He, а также избыточного объема, вносимого в металл атомами примеси.
3. Изучить влияния примесей H и He на электронную структуру Zr: плотность электронных состояний, зонный энергетический спектр, распределение валентной зарядовой плотности.

Положения, выносимые на защиту

1. Наличие примеси водорода или гелия в Zr способно приводить к неустойчивости ГПУ решетки металла:
    - при концентрации примеси 6 ат.% ГПУ структура Zr остается энергетически наиболее выгодной, однако в случае междоузельного положения примеси He она может быть неустойчивой относительно сдвигов в плоскости плотной упаковки, а захват гелия вакансией эту неустойчивость устраняет;
    - при концентрации водорода 33.3 ат.% энергетически наиболее выгодной становится ГЦК структура Zr с октаэдрической координацией примеси, а при такой же концентрации He стабилизируется ОЦК решетка металла с тетраэдрическим положением атома He.
2. При нормальных условиях гелий не растворяется ни в чистом Zr, ни в системе Zr−H, а присутствие таких дефектов как вакансии или примесные атомы водорода снижают энергию его растворения, уменьшая энергетические затраты на внедрение гелия в металл. Водород хорошо растворяется как в чистом Zr, так и в системе Zr−He, при этом наличие гелия понижает его энергию связи с металлом, облегчая выход H из Zr.
3. Совокупность результатов первопринципных самосогласованных расчетов электронных энергетических спектров, плотностей электронных состояний и распределения валентной электронной плотности систем Zr−He и Zr−He−H, а также анализ влияния примеси водорода и гелия на электронную структуру (на указанные выше характеристики) циркония.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые выполнены первопринципные расчеты энергии растворения гелия в цирконии и изучено взаимное влияние водорода и гелия на их энергию растворения в этом металле.
2. Впервые выполнены первопринципные расчеты избыточного объема вносимого атомами водорода и гелия (совместно и по отдельности) при их растворении в цирконии.

3. Впервые в рамках первопринципного метода изучено влияние внедренного атома гелия и растворенного водорода на атомную и электронную структуру циркония.
4. Впервые рассчитаны химические сдвиги остовных состояний атомов Zr, обусловленные присутствием гелия в решетке металла.

Научная и практическая значимость

1. Результаты расчётов могут быть использованы для построения микроскопических моделей при анализе и интерпретации экспериментальных результатов, а также служат первичной информацией для объяснения и предсказания физико-механических свойств циркония в процессе насыщения водорода и внедрения гелия.
2. Полученные результаты расширяют представления о физике взаимодействия металла с атомами легких газовых примесей, растворенных в нем как по отдельности, так и совместно, что может быть использовано для анализа взаимного влияния примесей на их растворение в металле.
3. На основе расчета и анализа сдвигов остовных состояний циркония, вызванных присутствием гелия, предложен способ определения положения этой примеси в решетке металла путем измерения фотоэмиссионных спектров.
4. Практическая значимость работы подтверждается выполнением научно-исследовательских работ при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках программы «Развитие научного потенциала высшей школы».

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 большинства компьютерных расчетов, участии в проведении анализа и интерпретации полученных

результатов на основе существующих представлений физики конденсированного состояния, подготовке материалов исследования к публикации.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на международной конференции Перспективы развития фундаментальных наук: Труды IV международной конференции студентов и молодых ученых (г. Томск, 2007 г.); XXXVIII международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (г. Москва, 2008 г.); XXXIX Международной научной студенческой конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (г. Москва, 2009 г.), а также обсуждались на научных семинарах в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, Институте физики прочности и материаловедения СО РАН.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 печатных работы в рецензируемых журналах, удовлетворяющих критериям ВАК, список которых приведен в конце автореферата, и 8 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 115 страниц, из них 105 страниц текста, включая 23 рисунка, 35 формул и 9 таблиц. Библиографический список включает 114 наименований на 10 страницах.

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 ценность работы, кратко изложена структура и содержание рукописи.

Первая глава носит обзорный характер. Представлен обзор экспериментальных результатов о поведении атомов водорода и гелия в металлах и сплавах, а также теоретических работ по изучению влияния гелия и водорода на атомную и электронную структуру металлов. Начало микроскопическому рассмотрению поведения атомов водорода в металлах было положено в работах Bond G. C. (1969 г.), Weinberg W. H., Merril R. P. (1972 г.), Шопова Д. и Андреева А. (1975 г.), где изучалась роль валентных электронов в адсорбции водорода

на 3*d*–металлах. Взаимодействие атомов гелия с металлами исследовалось в работах Withmor M.D. (1976 г.), Benedek R. (1978 г.), Wilson W.D., Bisson C.L. и др. (1981 г.), Puska M.J. (1984 г.), где были вычислены теплота растворения и энергия активации диффузии гелия в решётке Al, Mg, Ni, Cu и Pd. Однако в этих работах не учитывалось перераспределение валентной электронной плотности металла в результате внедрения атомов водорода или гелия, поэтому их результаты могли решить поставленную задачу лишь на качественном уровне. Следующим логическим шагом к более точному решению этой проблемы было использование самосогласованных первопринципных методов расчета атомных и электронных характеристик систем цирконий–гелий и цирконий–гелий–водород. Отсутствие работ такого типа, а также настоятельная необходимость иметь как можно более обоснованные результаты теоретических расчетов рассматриваемых систем, ввиду их большой практической важности для ядерной энергетики, явилось причиной данного исследования.

Во второй глава изложены основные методы расчета электронной структуры твердых тел. Здесь же описан один из наиболее точных методов расчета атомных и электронных свойств кристаллов – полнопотенциальный линеаризованный метод присоединенных плоских волн, использованный в настоящей работе.

В **третьей главе** исследована структурная стабильность систем Zr–He и Zr–He–*vac* с концентрацией гелия и вакансий 6 ат.%, а также систем Zr–He, Zr–H с концентрацией примеси гелия и водорода 33.3 ат.%. Вычислены характеристики взаимодействия: энергия растворения атома гелия и водорода в чистом цирконии и в системах Zr–H, Zr–He, соответственно; избыточный объем создаваемый атомом гелия и водорода в чистом цирконии и в системах Zr–H, Zr–He.

На рисунке 1 представлены результаты самосогласованных первопринципных расчетов полной энергии системы Zr–He с концентрацией He 6 ат.% для ОЦК, ГЦК, ГПУ структур металла. Из рисунка следует, что наиболее энергетически выгодной является ГПУ структура металла с атомом гелия в октаэдрическом междоузлии. Из рисунка также видно, что наряду с ГПУ структурой

может реализоваться и ГЦК структура циркония с октаэдрическим положением атома гелия, поскольку разность полных энергий ГПУ и ГЦК решеток составляет ~ 0.001 эВ/атом. Таким образом, можно ожидать, что в случае большого количества окраэдрически координированных атомов гелия ГПУ решетка Zr будет неустойчива относительно сдвигов в плоскости плотной упаковки. Проведённые в настоящей работе расчеты полной энергии системы Zr–He–*vac* показали (рис. 2), что в присутствии 6 ат.% вакансий и гелия, ГПУ решетка Zr остается стабильной. Было установлено, что наиболее выгодным положением для атома гелия является вакантное место ГПУ решетки Zr. Этот факт подтверждается экспериментальными наблюдениями, свидетельствующими о том, что вакансии являются ловушками для внедренных атомов гелия.

На рис. 3 представлена рассчитанная зависимость полной энергии от объема элементарной ячейки для систем Zr–H и Zr–He, с концентрацией водорода и гелия 33.3 ат.%, соответственно, для ОЦК, ГЦК, ГПУ структур.

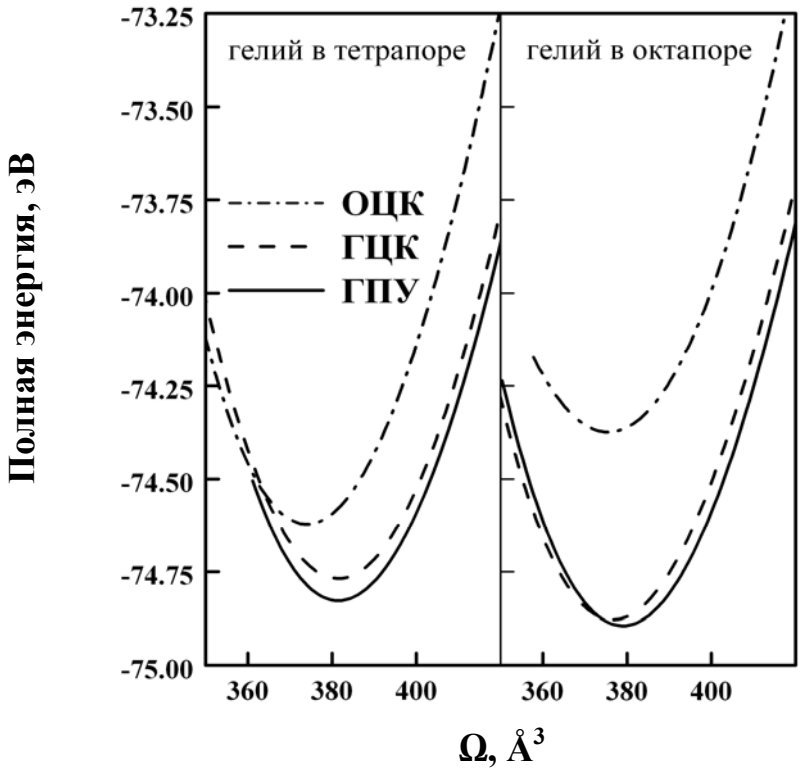

Рис. 1. Зависимость полной энергии от объема расчетной ячейки Ω ГПУ, ГЦК и ОЦК решеток циркония системы Zr–He для тетраэдрической и октаэдрической координации атома гелия

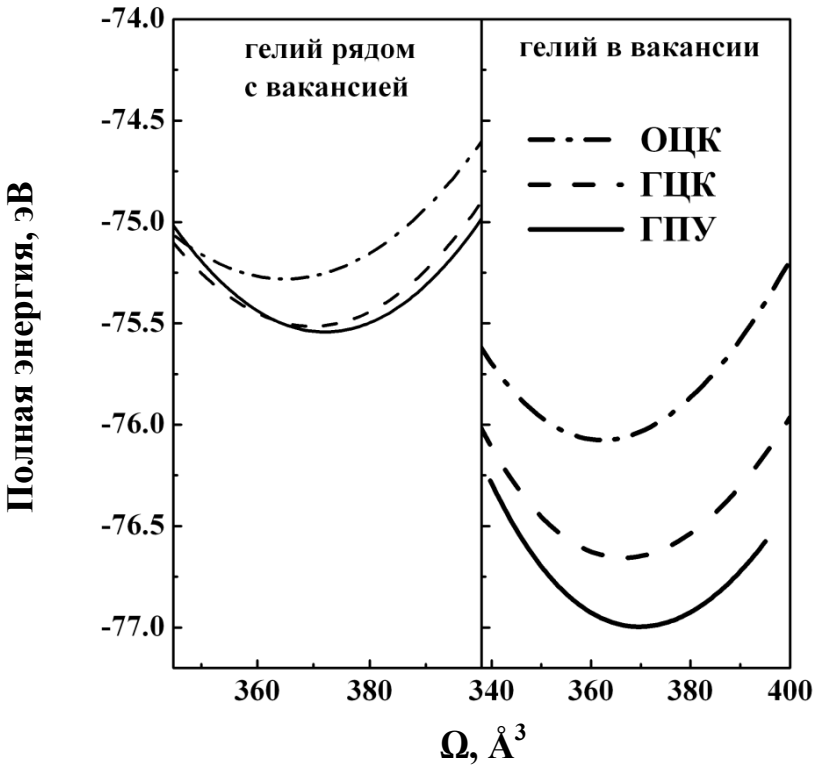

Рис. 2. Зависимость полной энергии от объема расчетной ячейки Ω ГПУ, ГЦК и ОЦК решеток циркония системы Zr–He–*vac*, с атомом гелия в октаэдрическом междоузлии и вакансии

Из рисунка следует, что атомы водорода стабилизируют ГЦК решетку Zr, тогда как атомы гелия – ОЦК структуру металла. При этом атомы водорода занимают октаэдрические междоузлия, а атомы гелия тетраэдрические.

В таблице 1 приведены вычисленные в работе величины энергии растворения ΔE гелия в чистом Zr, с концентрацией атомов гелия 6 ат.% и 33.3 ат.%. ΔE рассчитывалась по формуле: $\Delta E = E_{tot}(Zr–X) – [E_{tot}(Zr) + E_{tot}(X)]$, где $E_{tot}(Zr–X)$, $E_{tot}(Zr)$ и $E_{tot}(X)$ – полная энергия системы Zr–X, чистого циркония и изолированного атома примеси X, соответственно. Из таблицы видно, что энергия растворения гелия в тетраэдрическом и октаэдрическом междоузлиях, а также в вакансии ГПУ, ГЦК и ОЦК решеток Zr имеет положительное значение. Это свидетельствует о том, что гелий не способен растворятся в цирконии и может проникать в объем материала лишь в специальных условиях, например в процессе имплантации (облучения α – частицами). Среди трех рассматриваемых положений атома He в решетке Zr наименьшее значение энергия растворения достигает в случае поглощения гелия вакансией. Это коррелирует с результатами расчетов полной энергии (рис. 1 и 2).

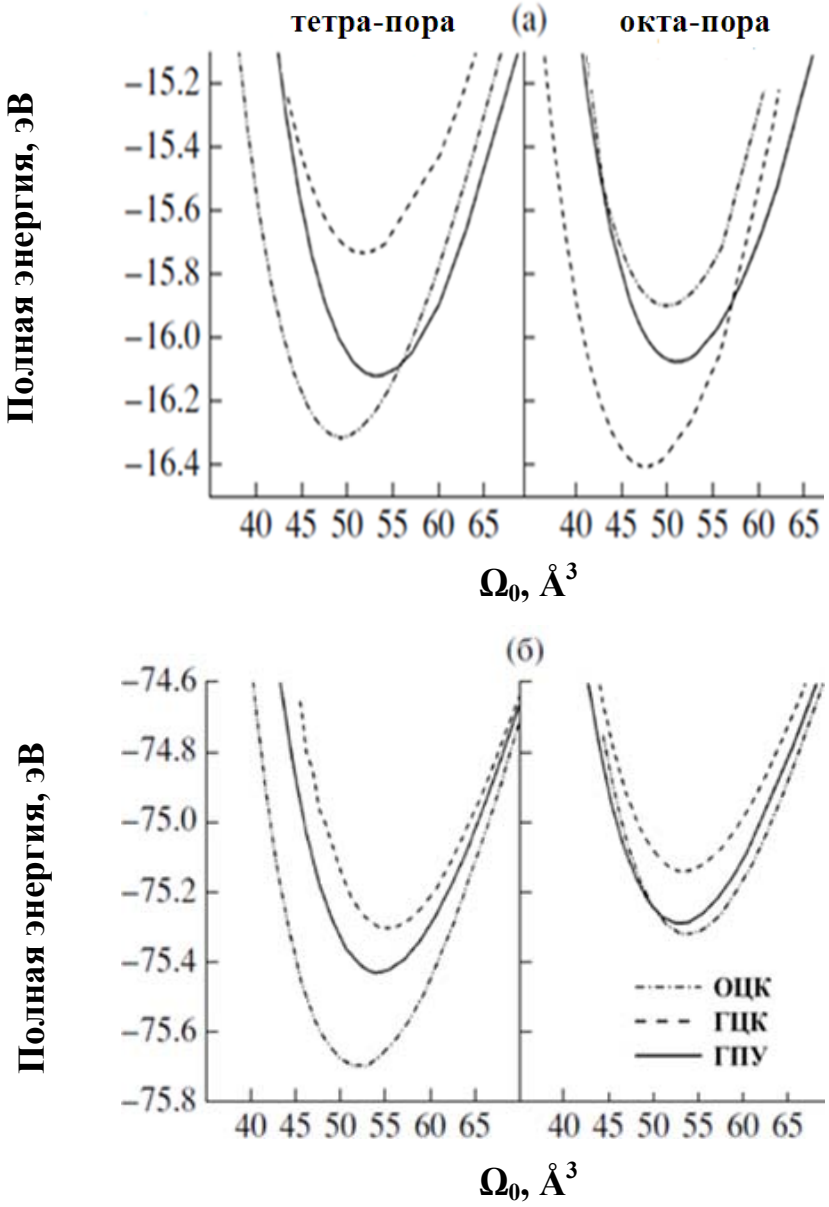

Рис. 3. Зависимость полной энергии систем Zr–H (а) Zr–He (б) от объема элементарной ячейки Ω_0 ГПУ, ГЦК и ОЦК решеток Zr для тетраэдрической и октаэдрической координации атомов гелия и водорода. За точку отсчета принято значение полной энергии ГПУ структуры чистого Zr

В таблице 2 представлены величины энергии растворения гелия и водорода в ГПУ структуре чистого Zr в системах Zr–H, Zr–He, с концентрацией примеси 6 ат.%. Из таблицы следует, что энергия растворения водорода в системе Zr–He ΔE_{H} является отрицательной величиной –0.563 эВ, как и энергия растворения H в чистом Zr (−0.862 эВ). Это говорит о том, что H хорошо растворяется как в чистом металле, так и в металле с примесью гелия, образуя химическую связь с атомами циркония. Присутствие гелия в Zr понижает энергию связи водорода с металлом. Это означает, что при растворении водорода в чистом цирконии бу-

дет выделяться больше энергии, чем при его растворении в системе Zr–He, а присутствие гелия облегчает выход водорода из металла, т.е. H будет выходить из металла при меньших температурах.

Присутствие водорода в цирконии понижает энергию растворения гелия в металле. Это означает, что имплантированный гелий будет глубже проникать в материал.

Таблица 1. Энергия растворения гелия в Zr

Тип решетки	ΔE, эВ				
	тетраэдрическое междоузлие		октаэдрическое междоузлие		вакансия
	6 ат.%	33.3 ат.%	6 ат.%	33.3 ат.%	6 ат.%
ГПУ	3.67	3.08	3.61	3.19	1.51
ГЦК	3.37	3.09	3.28	3.28	1.46
ОЦК	2.84	2.63	3.25	3.02	1.42

Таблица 2. Энергия растворения водорода и гелия в Zr и в системах Zr–He, Zr–H с концентрацией He и H по 6 ат.%

Тип решетки	ΔE, эВ			
	He		H	
	Zr	Zr–H	Zr	Zr–He
ГПУ	3.61	2.30	–0.862	–0.563

В таблице 3 представлены вычисленные в работе значения избыточного объема при разных концентрациях примеси гелия (6 ат.% и 33.3 ат.%). Из таблицы видно, что гелий вносит довольно большой избыточный объем в решетку металла: от 6.51 до 8.86Å^3 на один атом He, при высоких концентрациях примеси гелия, и от 6.17 до 13.46 Å^3 на один атом He, при низких концентрациях примеси гелия.

На рисунке 4 представлена зависимость полной энергии чистого Zr и систем Zr–He, Zr–He–H от объема расчетной ячейки Ω.

Таблица 3. Избыточный объём, вносимый атомом He в решетку Zr

Тип решетки	$\Delta\Omega$, Å^3			
	тетраэдрическое междоузлие		октаэдрическое междоузлие	
	6 ат.%	33.3 ат.%	6 ат.%	33.3 ат.%
ГПУ	9.86	7.25	6.17	6.57
ГЦК	13.46	8.86	8.84	7.31
ОЦК	12.05	6.51	10.91	7.90

Видно, что внедрение гелия, и последующее растворение водорода приводят к увеличению равновесного объема расчетной ячейки от значения 372.24 Å^3 для чистого Zr до значений 378.42 Å^3 и 383.52 Å^3 для систем Zr–He и Zr–He–H, соответственно. Таким образом, видно, что гелий вносит в решетку Zr избыточный объем равный 6.18 Å^3 (0.386 Å^3/атом), а дополнительное растворение водорода увеличивает его еще на 5.1 Å^3 (0.319 Å^3/атом). Можно заключить, что в результате внедрения 6 ат.% гелия распухание Zr составит 1.7%, а в результате внедрения еще и 6 ат.% водорода – увеличится до 3%.

В **четвертой главе** исследовано влияние примеси атома гелия и совместно гелия и водорода на электронную структуру циркония. На рис. 5 представлены кривые плотности электронных состояний (ПЭС) чистого ГПУ Zr и системы Zr−He для различных положений атомов гелия в ГПУ решетке металла. Из анализа полной ПЭС (нижняя панель) можно заключить, что в результате внедрения гелия в тетра– и окта–пору решетки металла ПЭС на уровне Ферми систем с тетраэдрической и октаэдрической координацией атомов гелия повышается примерно на 5.5 состояний/эВ/яч. относительно значения ПЭС для чистого циркония. В трех верхних панелях видно, что присутствие гелия заметно изменяет парциальные ПЭС в МТ–сферах Zr, ближайших к атому гелия. Так, в области энергий −19 эВ появляется значительный пик *p*–типа, обусловленный проникновением «хвостов» 1*s* состояния гелия в МТ–сферу металла. ПЭС атомов циркония, находящихся во второй координационной сфере гелия, не содержат этого

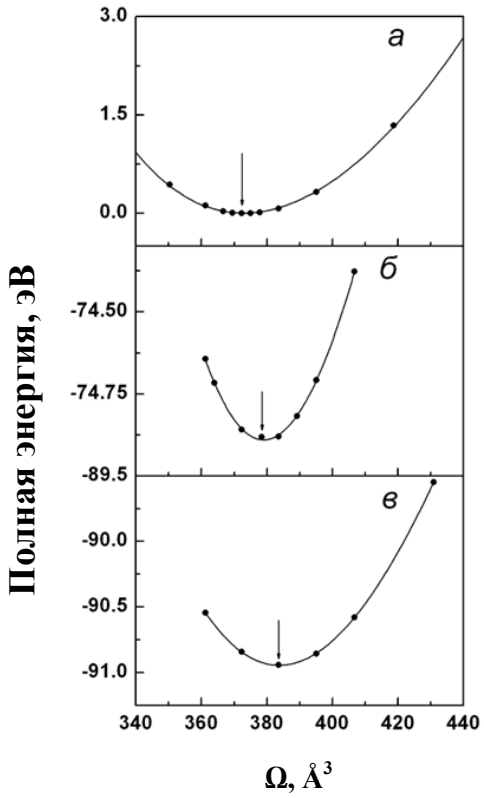

Рис. 4. Зависимость полной энергии чистого Zr (*а*), системы Zr–He (*б*) и системы Zr–He–H (*в*) от объема расчетной ячейки Ω ГПУ решетки Zr. Стрелками показаны минимумы полной энергии, отвечающие равновесному объему ячейки. За точку отсчета принято значение полной энергии ГПУ структуры чистого Zr

пика. На рисунке 6 представлена плотность электронных состояний чистого Zr, систем Zr–He и Zr–He–H. Из анализа полной ПЭС (нижняя панель) можно заключить, что внедрение гелия и последующее растворение водорода приводит к повышению ПЭС металла на уровне Ферми. У системы Zr–He–H ПЭС увеличивается примерно на 6.5 состояний/эВ/яч. относительно значения ПЭС для чистого циркония. Последнее обстоятельство говорит о более высокой степени металличности системы Zr–He–H по сравнению с системой Zr–He и чистым цирконием. Растворение водорода в решетке Zr–He приводит к изменению парциальных ПЭС в МТ–сферах ближайших к нему атомов Zr и He. Появление пиков ПЭС *s*–, *p*– и *d*–типа в области энергий ~ −7.5 эВ обусловлено проникновением «хвостов» 1*s* состояния водорода в МТ–сферы гелия и циркония. Это говорит о том, что в системе Zr–He–H имеются зоны гибридизованных состояний s_{H} – (s–p–d)$_{\mathrm{Zr}}$– типа. Этот факт свидетельствует о появлении химической связи между атомами водорода и металла. Парциальные ПЭС атомов циркония, находящихся во второй координационной сфере гелия и водорода, не содержат этих пиков.

На рисунке 7 представлено пространственное распределение зарядовой плотности системы Zr–He с атомом гелия в октаэдрическом междоузлии и системы Zr–He–H с атомами гелия и водорода в октаэдрическом и тетраэдрическом междоузлиях, соответственно. На рисунке также показана разность зарядовой плотности исследуемых систем и зарядовой плотности их компонентов

(Zr, He и H) в плоскости параллельной кристаллографической плоскости семейства {0001} ГПУ структуры, проходящей через атом гелия.

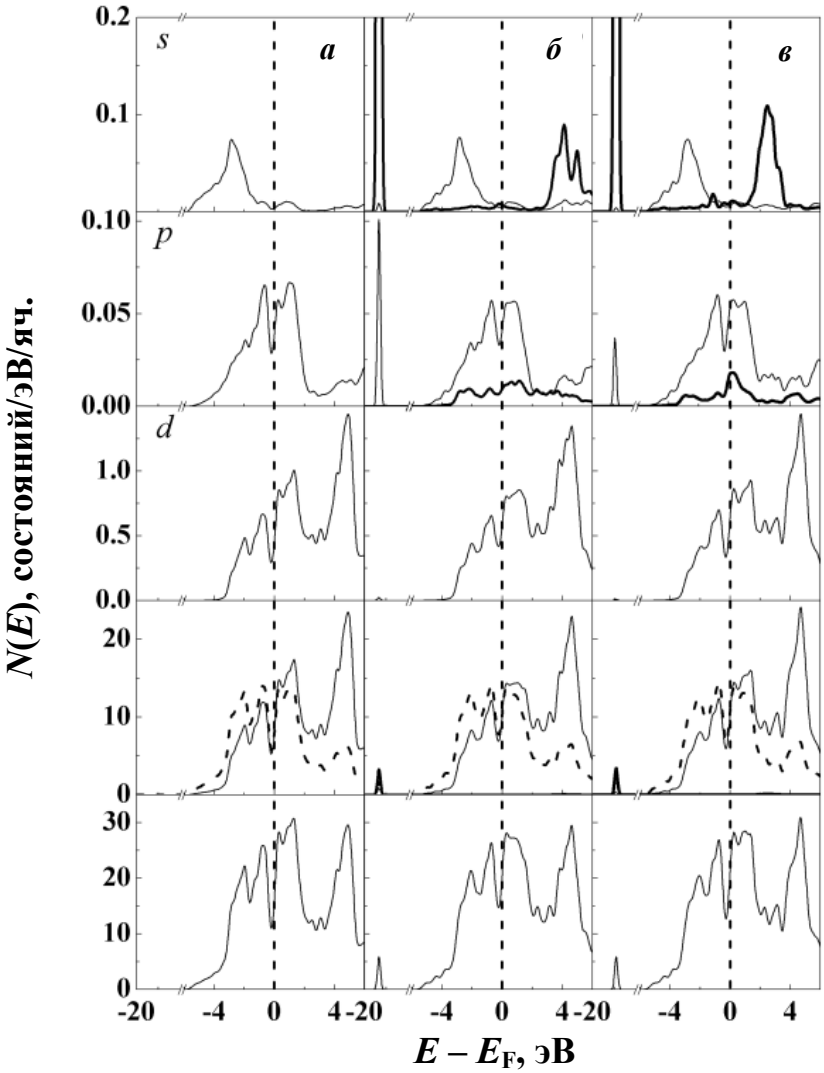

Рис. 5. Плотность электронных состояний *N(E)* чистого ГПУ Zr (*а*) и системы Zr–He с тетраэдрической (*б*) и октаэдрической (*в*) координацией атома He в ГПУ решетке металла. Жирная линия соответствует ПЭС в МТ–сфере атома гелия, тонкая – в МТ–сфере атомов Zr, пунктирная – в межатомной области

Анализ рассчитанных распределений зарядовой плотности показал, что, попадая в октаэдрическое междоузлия ГПУ решетки Zr, гелий вытесняет оттуда электроны металла, а также приводит к уменьшению зарядовой плотности в МТ–сферах атомов Zr второй координационной сферы. Происходит также увеличение зарядовой плотности в МТ–сферах атомов Zr первой координационной сферы. Растворяясь в системе Zr–He, водород увеличивает электронную плотность в области занимаемого им тетраэдрического междоузлия и приводит к

уменьшению зарядовой плотности в межатомном пространстве, как первой, так и второй координационных сфер.

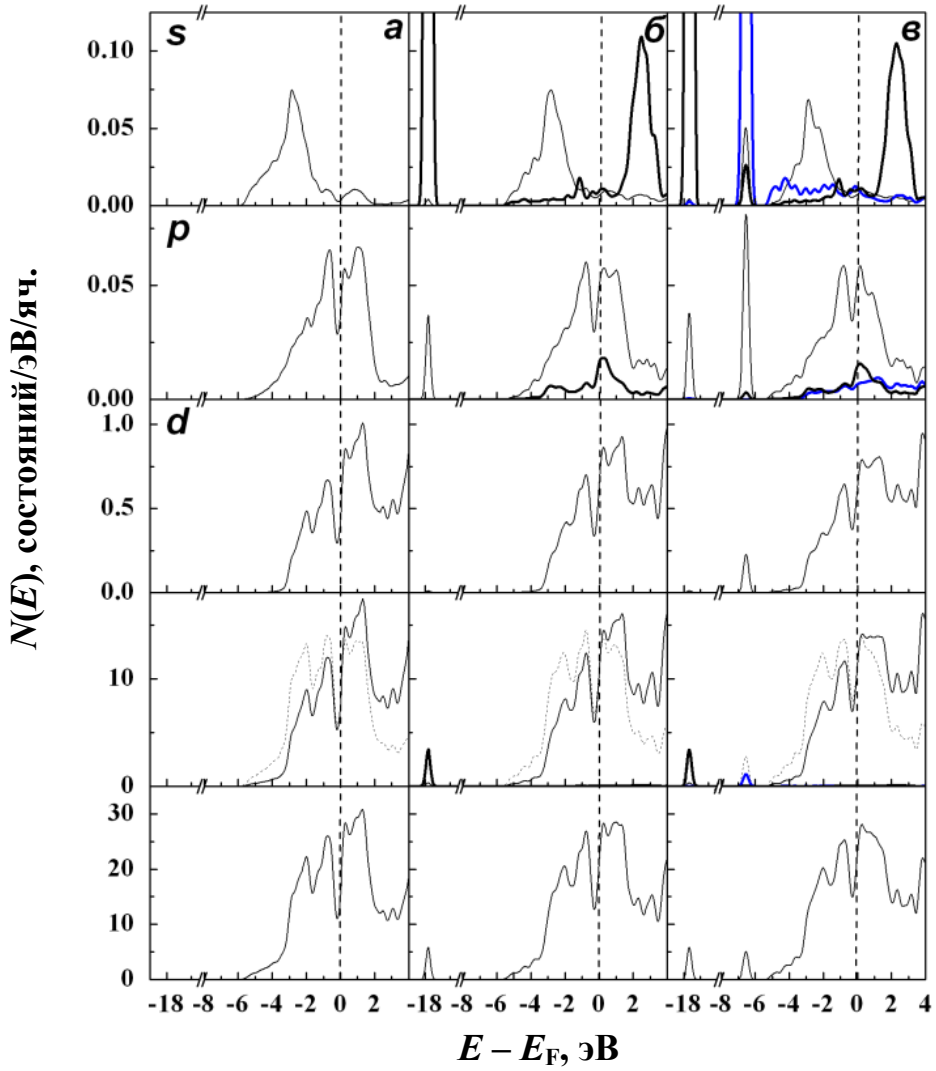

Рис. 6. Полная и парциальная плотность электронных состояний атомов чистого ГПУ Zr (*а*), системы Zr–He (*б*), с октаэдрической координацией атома гелия и системы Zr–He–H (*в*), с октаэдрической и тетраэдрической координацией атомов He и H, соответственно, в ГПУ решетке металла. Черная жирная линия соответствует ПЭС в МТ–сфере атома He, тонкая – в МТ–сфере атомов Zr, синяя линия – ПЭС в МТ–сфере атома H, пунктирная – в межатомной области

В работе были рассчитаны значения энергий остовных уровней атомов металла. Это позволило вычислить величину химических сдвигов δE^{Zr} остовных состояний атомов Zr, обусловленных присутствием гелия в решетке металла. Величина этих сдвигов определялась как разность $\delta E^{\mathrm{Zr}} = E^{\mathrm{Zr}}_{\mathrm{Zr-He}} - E_{\mathrm{Zr}}$, где $E^{\mathrm{Zr}}_{\mathrm{Zr-He}}$ и E_{Zr} – энергии остовных уровней атомов Zr системы Zr–He и чистого металла, соответственно. В таблице 4 приведены энергии остовных уровней

атомов Zr в ГПУ решетках системы Zr–He и чистого металла, а также сдвиги этих уровней, вызванные внедрением гелия.

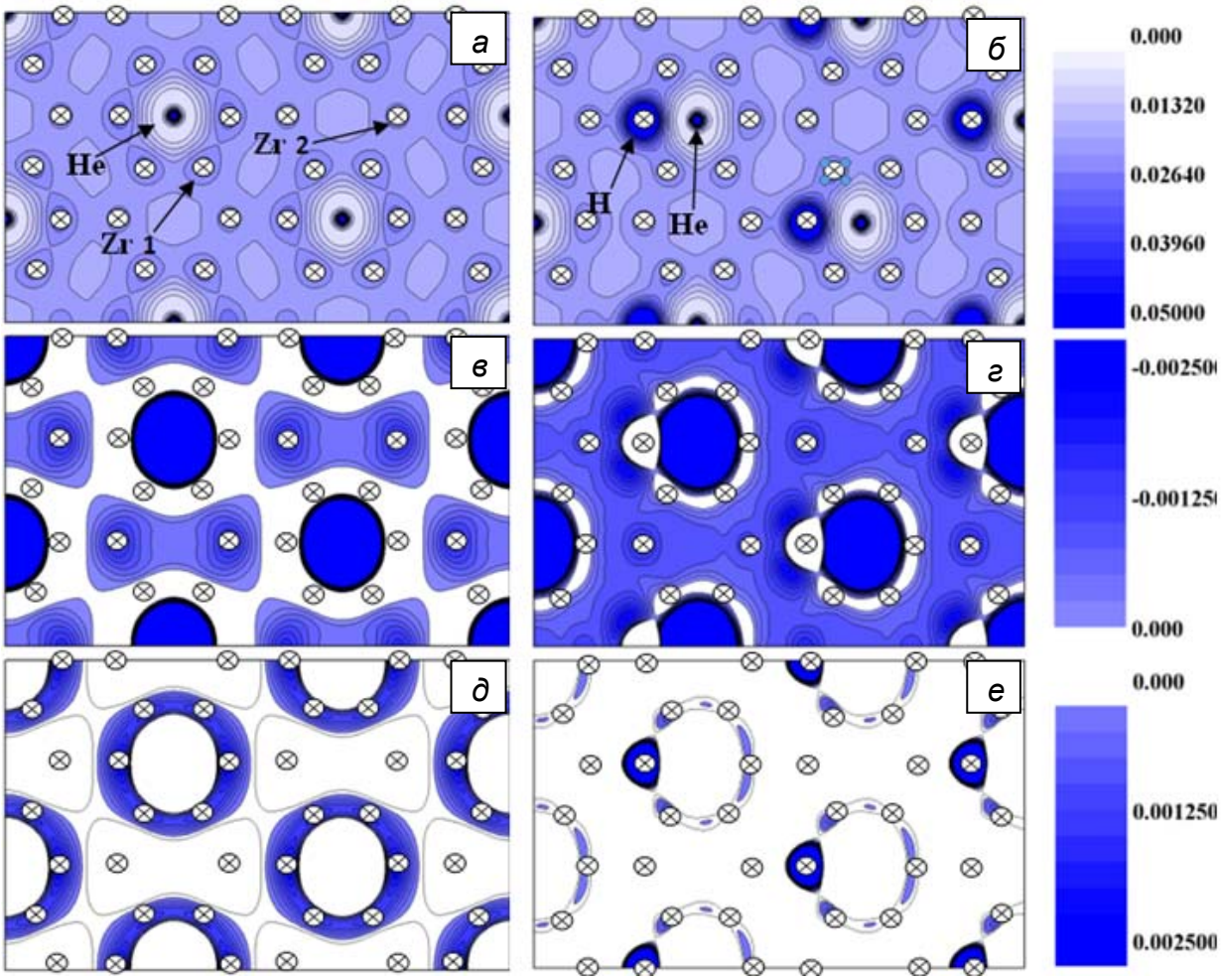

Рис. 7. Распределение зарядовой плотности ρ(*r*) ГПУ структуры систем Zr−He и Zr–He–H. *а*, *б* – зарядовые плотности $\rho_{Zr–He}$ (*r*), $\rho_{Zr–He–H}$ (*r*) систем Zr–He и Zr–He–H, соответственно; *в, г* – отрицательные, а *д*, *е* – положительные значения разности валентных плотностей $\Delta\rho(r) = \rho_{Zr–He}(r) - \rho_{Zr}(r) - \rho_{He}(r)$ и $\Delta\rho(r) = \rho_{Zr–He–H}(r) - \rho_{Zr}(r) - \rho_{He}(r) - \rho_{H}(r)$

Цифрами 1 и 2 обозначены типы атомов Zr первой координационной сферы He. Атомы первого типа находятся в вершине тетраэдра содержащего примесь, атомы второго – образуют его основание. Как видно из таблицы 4, в результате внедрения гелия остовные уровни атомов Zr сдвинулись к большим энергиям связи (все остовные сдвиги имеют отрицательные значения). В случае тетраэдрического положения гелия величина остовных сдвигов для атомов Zr первого типа имеет значения в интервале от –0.25 до –0.27 эВ, и только 4*s* состояние сдвигается на –0.36 эВ. Для атомов Zr второго типа сдвиги лежат в области от

–0.33 до –0.35 эВ. При октаэдрической координации атома He значения остовных сдвигов для атомов Zr первого типа лежат в интервале примерно от –0.16 до –0.18 эВ, а для атомов второго типа – в интервале от –0.13 до –0.15 эВ. Для атомов Zr второй координационной сферы величина остовных сдвигов в случае тетраэдрической координации He лежит в интервалах (–0.28, –0.30) и (–0.31, –0.34) эВ, а при октаэдрической координации – в интервалах (–0.13, –0.15) и (–0.15, –0.17) эВ для атомов первого и второго типов, соответственно. В таблице 5 представлены данные для ГЦК структуры, аналогичные приведенным в таблице 4. Как и в предыдущем случае, цифрами 1 и 2 обозначены типы атомов Zr. При октаэдрической координации атома He величины остовных сдвигов для атомов Zr первого и второго типов имеют сходные значения, лежащие в диапазоне от –0.28 до –0.30 эВ. Для атомов второй координационной сферы величины остовных сдвигов лежит в интервалах (–0.24, –0.26) и (–0. 27, –0. 29) эВ для атомов первого и второго типов, соответственно. Таким образом, можно видеть, что сдвиги остовных уровней Zr заметно зависят от положения атома гелия в ГПУ решетке металла. При тетраэдрическом положении примеси эти сдвиги в два раза больше, чем при октаэдрическом.

Таблица 4. Энергии остовных уровней атомов Zr в ГПУ решетках системы Zr–He и чистого металла, а также сдвиги этих уровней, обусловленные присутствием He

остовные уровни	ГПУ								
	E^{Zr}_{Zr-He}, эВ				E_{Zr}, эВ	δE^{Zr}, эВ			
	тетра		окта			тетра		окта	
	1	2	1	2		1	2	1	2
$1s^2$	-17800.2863	-17800.3679	-17800.2047	-17800.1720	-17800.027	-0.2593	-0.3409	-0.1777	-0.1450
$2s^2$	-2451.3348	-2451.4083	-2451.2586	-2451.2096	-2451.079	-0.2558	-0.3293	-0.1796	-0.1306
$2p^2$	-2242.4629	-2242.5364	-2242.3840	-2242.3378	-2242.207	-0.2559	-0.3294	-0.1770	-0.1308
$2p^4$	-2156.6219	-2156.6954	-2156.5430	-2156.4967	-2156.366	-0.2559	-0.3294	-0.1770	-0.1307
$3s^2$	-387.5962	-387.6533	-387.4955	-387.4547	-387.321	-0.2752	-0.3323	-0.1745	-0.1337
$3p^2$	-309.8478	-309.9050	-309.7444	-309.7036	-309.570	-0.2778	-0.3350	-0.1744	-0.1336
$3p^4$	-296.1823	-296.2394	-296.0816	-296.0408	-295.907	-0.2753	-0.3324	-0.1746	-0.1338
$3d^4$	-159.1457	-159.2056	-159.0478	-159.0042	-158.871	-0.2747	-0.3346	-0.1768	-0.1332
$3d^6$	-156.6505	-156.7076	-156.5498	-156.5062	-156.375	-0.2755	-0.3326	-0.1748	-0.1312
$4s^2$	-37.7095	-37.6986	-37.5027	-37.4918	-37.345	-0.3645	-0.3536	-0.1577	-0.1468

Измеряя в эксперименте величины этих сдвигов можно судить о положении примеси в ГПУ решетке металла. Кроме того следует отметить имеющиеся отличия величины и характера остовных сдвигов для двух рассмотренных нами

Таблица 5. Энергии остовных уровней атомов Zr в ГЦК решетках системы Zr–He и чистого металла, а также сдвиги этих уровней, обусловленные присутствием He

остовные уровни	ГЦК				
	E^{Zr}_{Zr-He}, эВ		E_{Zr}, эВ	δE^{Zr}, эВ	
	окта			окта	
	1	2		1	2
$1s^2$	-17800.1829	-17800.1747	-17799.886	-0.2969	-0.2887
$2s^2$	-2451.2178	-2451.2096	-2450.932	-0.2858	-0.2776
$2p^2$	-2242.3459	-2242.3378	-2242.057	-0.2889	-0.2808
$2p^4$	-2156.5076	-2156.4995	-2156.219	-0.2886	-0.2805
$3s^2$	-387.4629	-387.4547	-387.172	-0.2909	-0.2827
$3p^2$	-309.7118	-309.7063	-309.423	-0.2888	-0.2833
$3p^4$	-296.0489	-296.0408	-295.758	-0.2909	-0.2828
$3d^4$	-159.0124	-159.0042	-158.724	-0.2884	-0.2802
$3d^6$	-156.5144	-156.5090	-156.226	-0.2884	-0.2830
$4s^2$	-37.4972	-37.4891	-37.198	-0.2992	-0.2911

кристаллических структур. Так, остовные сдвиги при октаэдрическом положении атома гелия в ГЦК и ГПУ решетках отличаются друг от друга более, чем в полтора раза (–0.28 эВ против –0.17 эВ). В случае тетраэдрического положения He в ГПУ решетке и октаэдрического в ГЦК цирконии отличие заключается в характере сдвигов. При тетраэдрическом положении He остовные сдвиги имеют два характерных значения порядка –0.26 эВ и –0.34 эВ. В случае же октаэдрического положения остовные сдвиги характеризуются значением –0.28 эВ. Этот факт в совокупности с данными фотоэмиссии (рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии РФЭС) может позволить судить о наличии областей (зерен) в кристаллах Zr, имеющих в результате имплантации гелия различную кристаллическую структуру.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что внедрение 33.3 ат.% водорода и гелия в Zr стабилизирует, соответственно, ГЦК и ОЦК решетки металла. При этом атомы H располагаются в октаэдрических междоузлиях, а атомы He – в тетраэдрических. Присутствие в Zr 6 ат.% примеси гелия не изменяет ГПУ структуру металла, характерную при нормальных условиях для чистого материала. Атому He в этом случае энергетически наиболее выгодно располагаться в октаэдрическом междоузлии решетки Zr. Малая разность полных энергий ГПУ и ГЦК решеток (~0.001 эВ/атом) системы Zr−He свидетельствует о

возможной неустойчивости ГПУ структуры циркония относительно сдвигов в плоскости плотной упаковки. Наличие вакансий в Zr устраняет эту неустойчивость за счет поглощения He вакантными узлами.

2. Вычисленные величины энергии растворения гелия в чистом Zr и в системе Zr–H имеют положительные значения, что свидетельствует о его нерастворимости в этих материалах. Наличие водорода в Zr понижает энергию растворения гелия, облегчая его проникновение в кристалл. Вычисленные значения энергии растворения атома H в чистом Zr и в системе Zr–He отрицательны, что свидетельствует о его хорошей растворимости как в чистом металле, так и в металле с примесью гелия. Присутствие He в кристалле понижает энергию связи водорода с Zr.
3. Установлено, что при внедрении в решетку металла 6 ат.% примесей, гелий вносит большой избыточный объем 6.51 $Å^3$, намного превосходящий избыточный объем водорода 1.05 $Å^3$. Внедрение гелия приводит к распуханию Zr на 1.7%, а внедрение еще и 6 ат.% водорода увеличивает распухание на 1.3 %.
4. Установлено, что в области энергий –7.5 эВ имеет место перекрытие пиков плотности электронных состояний 1*s* водорода и состояний *s*–, *p*– и *d*–типа Zr, что может свидетельствовать о их гибридизации, т. е возникновении связей водорода с цирконием. Для атомов Zr второй координационной сферы такое перекрытие отсутствует, что говорит о локальном характере связи водорода с цирконием.
5. Обнаружено, что внедрение 6 ат.% гелия и водорода в Zr приводит к увеличению плотности электронных состояний на уровне Ферми на 6.5 состояний/эВ/яч. по сравнению с чистым циркония.
6. Установлено, что присутствие гелия в решетке металла приводит к анизотропному перераспределению валентной зарядовой плотности металла.
7. Определены химические сдвиги остовных состояний атомов Zr, обусловленные присутствием гелия в решетке металла, что даёт возможность в

комбинации с данными РФЭС экспериментов судить о местоположении атомов гелия в решетке циркония.

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Коротеев Ю.М., Лопатина О.В., Чернов И.П. Структурная стабильность и электронные свойства системы Zr–He: расчеты из первых принципов. // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – Вып. 8. – С.1509 – 1516.
2. Чернов И.П., Коротеев Ю.М., Гимранова О.В., Лопатина О.В. Электронная и атомная структура систем Zr–H и Zr–He. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 7. – С.89 – 96.
3. Коротеев Ю.М., Лопатина О.В., Чернов И.П. Первопринципные расчеты системы Zr–He. // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 11/2. – С. 276 – 279.
4. Лопатина О.В., Святкин Л.А., Чернов И.П., Коротеев Ю.М. Расчеты из первых принципов атомной и электронной структуры системы цирконий–водород–гелий. // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 11/3. – С. 154 – 158.

Подписано в печать 20.11.2013 г.
Формат А4/2. Ризография
Печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 17/11-13
Отпечатано в ООО «Позитив-НБ»
634050 г. Томск, пр. Ленина 34а