Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Святкин Леонид Александрович

# ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С a-Zr В СИСТЕМАХ Zr–H, Zr–vac–H И Zr–He–H: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

# **ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук

Чернов Иван Петрович

ТОМСК 2018

# оглавление

ВВЕДЕНИЕ 4
ГЛАВА 1. ВОДОРОД В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ 11
1.1 Состояния водорода в металлах11
1.2 Влияние температуры на содержание водорода в металлах 11
1.3 Влияние типа дефектов на растворимость водорода13
1.4 Водородное охрупчивание15
1.5 Электронная и атомная структура системы цирконий-водород 16
1.5.1 Фазовая диаграмма16
1.5.2 Электронная структура22
1.6 Механизм диффузии водорода
1.7 Комплексы вакансия-водород35
1.8 Взаимодействие гелия с водородом 39
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ 42
2.1 Основные приближения
2.1.1 Адиабатическое приближение43
2.1.2 Одноэлектронное приближение 44
2.1.3 Зонное приближение 45
2.2 Метод линеаризованных присоединенных плоских волн
2.2.1 Базисные функции
2.2.2 Схема самосогласованного расчета 50
2.2.3 Решение уравнения Кона-Шема52
2.3 Параметры расчета атомной и электронной структур 54
ГЛАВА 3. ВОДОРОД В α-Zr
3.1 Атомная структура Zr и твердого раствора Zr <sub>16</sub> H56
3.2 Плотность электронных состояний59
3.3 Распределение зарядовой плотности61
3.4 Химические сдвиги остовных уровней62
3.5 Диффузия H в α-Zr68
3.5.1 Методология расчета 68

3.5.2 Диффузионные барьеры73
3.5.3 Коэффициенты диффузии75
Выводы по главе 377
ГЛАВА 4. СИСТЕМА α-Zr-vac-H И α-Zr-He-H 79
4.1 Система Zr-vac-H 79
4.1.1 Оптимизация параметров решетки и релаксация атомной структуры 79
4.1.2 Энергетика
4.1.3 Распределение зарядовой плотности
4.2 Система Zr-He-H
4.2.1 Оптимизация параметров решетки и релаксация атомной структуры91
4.2.2 Энергетика
4.2.3 Распределение зарядовой плотности
Выводы по главе 4103
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

**ВВЕДЕНИЕ** 

#### Актуальность темы

Деградация свойств конструкционных механических материалов, обусловленная водородным охрупчиванием, на протяжении многих десятилетий стимулирует интенсивные исследования влияния водорода на атомную и электронную структуру металлов и сплавов [1-5]. Особый интерес представляет изучение системы цирконий-водород, поскольку сплавы на основе циркония используются В качестве конструкционных материалов оболочек тепловыделяющих элементов водо-водяных 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 [6-7]. 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 напряжения, способствующих образованию и росту дислокаций, а впоследствии и трещин. В результате, накопление водорода в циркониевых сплавах приводит к заметному снижению пластических и других свойств эксплуатационных материалов, то есть к ИХ водородному охрупчиванию [8-13].

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 Не, 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.% [4]).

#### Степень разработанности темы исследования

К настоящему времени накоплен некоторый экспериментальный И теоретический материал в области исследования поведения переходных металлов примесью атомов гелия и водорода [14-17]. Однако, как правило, с экспериментальные результаты не позволяют раскрыть природу многих процессов, обусловленных присутствием этих примесей. 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 металла. 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 [18-19] 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. Ряд теоретических исследований металлов с кубической структурой [20-22], а также ГПУ металлов Ti [23] и Zr [24] показали, что наличие водорода приводит к понижению энергии образования вакансий и формированию различных комплексов водород–вакансия. Накопление этих комплексов может явиться дополнительным фактором водородного охрупчивания

5

конструкционных материалов. Однако к настоящему времени известна лишь одна работа, посвященная исследованию комплексов водород–вакансия в цирконии [24]. Поэтому детальное теоретическое исследование влияния вакансий на взаимодействие между цирконием и водородом представляет, как практический, так и научный интерес.

В ГПУ  $\alpha$ -Zr решетке можно выделить несколько возможных неэквивалентных друг другу направлений диффузионных скачков атомов водорода. Величина диффузионных барьеров для всех этих направлений диффузионных скачков атомов водорода в ГПУ решетке циркония была рассчитана из первых принципов в работе [25]. 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 (~ 6 ат.%), вычисление температурной зависимости коэффициентов диффузии водорода в α-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:

- 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 ~ 6 ат.%;
- 2. Вычислить сдвиги остовных уровней атомов циркония, обусловленные растворением водорода в решетке металла.

- 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;
- 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;

# Положения, выносимые на защиту:

- 1. Растворение водорода в цирконии приводит к сдвигам остовных уровней атомов металла, как к большим, так и к меньшим энергиям связи в зависимости от расстояния между атомами Н 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 гексагональной тетраэдрическими происходит ВДОЛЬ оси между междоузлиями (диффузионный барьер ~ 0,27 эВ), а другой – между тетраэдрическими и октаэдрическими междоузлиями (диффузионный барьер ~ 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:

- Установлено, что зависимость сдвига остовных 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.
- 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

- Результаты расчётов могут быть использованы в качестве первичной информацией 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.
- Рассчитанные в работе сдвиги остовных уровней циркония, обусловленные растворением водорода, позволяет получить дополнительную информацию о химическом состоянии атомов металла, их положении в решетке матрицы, а также о химическом составе материалов.

<u>Достоверность полученных в работе результатов</u> 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.

<u>Личный вклад автора</u> заключается в проведении большей части компьютерных расчетов, непосредственном участии в анализе и интерпретации полученных результатов, подготовке материалов исследования к публикации.

#### <u>Апробация работы</u>

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, 2015; XLVII Международная Тулиновская конференция по

### <u>Публикации</u>

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.

# ГЛАВА 1. ВОДОРОД В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

#### 1.1 Состояния водорода в металлах

На поверхности металлов водород обычно адсорбируется в молекулярном виде и поэтому, в силу больших размеров по отношению к межатомным расстояниям, не может проникать в объем образца. Но при увеличении температуры молекула водорода может диссоциировать и уже в атомарном виде в качестве иона (протонов) или атома (протон+электрон) водород может проникать в объем образца. При этом диффузия водорода в металлах протекает достаточно быстро, из-за малых размеров и массы атома водорода. Следует отметить, что в процессах диффузии водорода в металлах основную роль играет объемная диффузия [26].

Водород в металлах и сплавах может находиться как в растворенном состоянии, так и в форме гидридов. При этом атомы водорода активно захватываются различными дефектами решетки. Таким образом, часть водорода в металле находится в ионизированном состоянии, а другая часть диффундирует к дефектам металла и, рекомбинируя в молекулы, создает большое избыточное давление. Причем чем меньше плотность металла, тем больше дефектов и неоднородностей, и тем больше количество водорода способно поглощаться металлом [27]. Необходимо отметить, что при обычных условиях металлы покрыты полимолекулярным слоем воды, адсорбированной из воздуха, поэтому атомы водорода могут также входить в состав гидроокиси Me(OH)<sub>n</sub> или воды, адсорбированной поверхностью.

# 1.2 Влияние температуры на содержание водорода в металлах

Для расчета содержания водорода в металлах и сплавах (S<sub>H</sub>) необходимо учитывать неравномерность его распределения В них, a также его  $(S_{\rm H}{}^{\rm p}),$ местоположение междоузлиях кристаллической решетки В В микронарушениях ( $S_{H}^{M}$ ), в порах, трещинах и других макродефектах ( $S_{H}^{n}$ ), а также адсорбированных на внутренних поверхностях дефектов и внешней поверхности образца ( $S_{\rm H}^{\rm a}$ )

$$S_{\rm H} = S_{\rm H}^{\rm p} + (S_{\rm H}^{\rm M} + S_{\rm H}^{\rm n} + S_{\rm H}^{\rm a}) = S_{\rm H}^{\rm p} + S_{\rm H}^{\rm a}, \qquad (1.1)$$

где  $S_{\rm H}{}^{\rm d} = S_{\rm H}{}^{\rm M} + S_{\rm H}{}^{\rm n} + S_{\rm H}{}^{\rm a} -$  содержание водорода в дефектных структурах образца.

В работе [28] дана оценка влияния температуры на количество водорода, содержащегося в междоузлиях кристаллической решетки и в ее дефектных структурах. Поскольку процесс растворения водорода в большинстве металлов является эндотермическим (изменение энтальпии системы  $\Delta H > 0$ ), то в условиях неизменности их кристаллической структуры величина растворимости водорода в междоузлиях решетки металла монотонно увеличивается с ростом температуры по экспоненциальному закону:

$$S_{\rm H}^{\rm p} \sim \exp(-\frac{\Delta H}{RT}).$$
 (1.2)

Количество водорода (как и других атомов внедрения), связанного с различными дефектами, достаточно быстро убывает с увеличением температуры по экспоненциальному закону:

$$S_{\rm H}^{\rm\scriptscriptstyle M} \sim \exp(\frac{U}{RT}), \qquad (1.3)$$

где U – энергия связи водорода с дефектами. Полагая макродефекты незамкнутыми и имеющими сообщение с атмосферой, можно экспериментально определить, что при нагреве образцов  $S_{\rm H}^{\rm n} \sim T^{-1}$  [28].

Сложнее дело обстоит с определением количества водорода, адсорбированного на двумерных границах. Сгущение газа на поверхности обусловлено как молекулярной ( $S_{a.\phi.}$ ), так и химической ( $S_{a.x.}$ ) адсорбцией:

$$S_{\rm H}^{\rm a} = S_{\rm H}^{{\rm a.\phi.}} + S_{\rm H}^{{\rm a.x.}}.$$
 (1.4)

Поскольку в обоих случаях адсорбция водорода поверхностью понижает энергию системы, то в равновесных условиях повышение температуры должно приводить к уменьшению  $S_{H}^{a.\phi.}$ ,  $S_{H}^{a.x.}$  и, следовательно,  $S_{H}^{a}$ . Однако в реальных условиях это не всегда реализуется. Поскольку в силу чисто кинетических обстоятельств хемадсорбционное равновесие при низких температурах недостижимо, то величина  $S_{H}^{a.x.}$  оказывается значительно меньше равновесной и пренебрежимо малой. В этих условиях  $S_{H}^{a} \approx S_{H}^{a.\phi.}$  и монотонно убывает с ростом температуры.

В связи с отмеченными особенностями различных вкладов суммарное содержание водорода в реальных металлах S<sub>H</sub> меняется с температурой немонотонно (рисунок 1.1) [28].





#### металла (*S*<sub>H</sub><sup>a</sup>) [28]

Таким образом, растворение водорода в металле, обладающим различными структурными несовершенствами, является многопараметровым явлением, характеристики которого сложным образом зависят от природы металла, температуры, а также от типа и концентрации дефектов.

#### 1.3 Влияние типа дефектов на растворимость водорода

Деформация кристаллической решетки металла, а также наличие дислокаций, вакансионных комплексов и примесных атомов оказывают большое влияние на процесс растворения водорода в металлах и сплавах, и в частности циркония [29-33]. В зависимости от характера деформаций размер дефектных структур, захватывающих водород, может, как увеличиваться, так и уменьшаться, влияя на способности материала поглощать водород.

В технически чистых металлах атомы водорода могут захватываться точечными дефектами, их комплексами, дислокациями, поверхностями раздела и объемными дефектами. В ряде случае, например, в экспериментах по ионной имплантации с малыми дозами облучения, водород будет захватываться преимущественно точечными дефектами, однако если в тех же экспериментах увеличить дозу облучения, то часть первичных дефектов будет объединяться во вторичные дефекты, такие как дислокационные петли, дислокации, поры [28]. Значительный прогресс в идентификации дефектов, ответственных за захват водорода, достигнут благодаря теоретическим расчетам энергии взаимодействия водорода с дефектами.

Так одними из наиболее эффективных ловушек для водорода являются вакансии и их комплексы [20-24]. Связь атомов водорода с дислокациями обусловлена суперпозицией сил упругого, электростатического и химического взаимодействий. Отметим, что плотность дислокаций значительно влияет на подвижность водорода в металле. При этом определяющую роль играет электронная структура металла.

Взаимодействие атомов водорода с наиболее характерными примесями внедрения обсуждается в [34]. В зависимости от типов примеси в металле водород может выходить из него при различных температурах. Так, например, внедрение примесей Ni, Cu, Mg, Sb ускоряет выход водорода (элементы указаны в порядке уменьшения влияния), а как внедрение примесей Y, Ca, O, La, B, Li, Cs, Ne, He – замедляет его выход (элементы указаны в порядке усиления влияния). При этом в металле с примесями водород захватывается не только вакансиями и их скоплениями, но и самой примесью и комплексами типа «примесь–вакансия» за счет химического взаимодействия.

В экспериментах с холоднодеформированными и пористыми металлами установлено, что водород эффективно захватывается и прочно удерживается в микрополостях [34]. В облученных металлах микрополости создаются в результате объединения сверхравновесных радиационных вакансий, как во время облучения, так и при последующем отжиге. Большую роль в зарождении и формировании микрополостей играют также примесные атомы. Так, например, имплантированные в металл ионы гелия, достаточно быстро мигрирует по междоузлиям решетки металла и затем связывается с вакансиями. Увеличение дозы облучения металла ионами He<sup>+</sup> приводит к формированию гелиевых микропузырьков [35–37], захватывающих атомы Н. Вопрос о захвате изотопов водорода в микрополостях практически важен в связи с проблемой водородного охрупчивания материалов первой стенки термоядерного реактора в условиях их распухания.

#### 1.4 Водородное охрупчивание

Ухудшение пластических свойств металлов в присутствии водорода – проявление сложного процесса, интенсивность и закономерность развития которого зависят от разнообразных параметров (природы и структурного состояния металла, содержания в нем примесей, условий его деформации, концентрации водорода и т. д.). В связи с этим водородное охрупчивание следует рассматривать как собирательное понятие, отражающее совокупность разнообразных процессов, сходным образом приводящих к разрушению материала. Это порождает и сложность, и незавершенность классификации различных видов водородного охрупчивания [28].

В общем случае водородное охрупчивание имеет два типа. Водородное охрупчивание I рода, которое развивается в перенасыщенных водородом изделиях, содержащих некоторые центры разрушения до приложения к ним нагрузки. Такой вид водородное охрупчивания необратим и может развиваться в результате:

• взаимодействия водорода с компонентами сплава, ведущего к образованию газообразных продуктов (H<sub>2</sub>0, CH<sub>4</sub> и т. д.), которые ответственны за возникновение и развитие дефектов, обусловливающих разрушение металла;

• сегрегации молекулярного водорода в макродефектах;

15

• взаимодействия растворенного водорода с дислокациями, способствующего транскристаллическому разрушению металла;

• формирования гидридов, карбогидридов, гидронитридов и других включений.

Водородное охрупчивание II рода может быть, как обратимым, так и необратимым и развивается в условиях, когда ее источники формируются в процессе пластической деформации металла, перенасыщенного водородом. Конкретные ее формы связаны:

- с распадом твердого раствора металл-водород в процессе деформации с выделением газообразного водорода или частиц гидридов;
- с сегрегацией атомов водорода вблизи дислокаций;
- с сегрегацией атомов водорода под действием упругих, тепловых и электрических полей;
- с коррозионным растрескиванием металла.

Стоит отметить, что охрупчивающее действие водорода заметно усиливается с повышением его концентрации в металле. Заметное понижение пластичности с ростом концентрации водорода обнаруживается в сплавах на основе железа, титана и т. д. Охрупчивающие влияние водорода, как правило, проявляется не сразу после его введения в металл, а лишь после инкубационного диффузионной периода, продолжительность которого тесно связана с подвижностью водорода [38].

### 1.5 Электронная и атомная структура системы цирконий-водород

# 1.5.1 Фазовая диаграмма

Структура системы Zr-H зависит от концентрации H, температуры и скорости охлаждения. Диаграмма фазовых состояний системы Zr–H представляющая собой эвтектоид представлена на рисунок 1.2 [4]. Структура системы Zr–H изменяется от ГПУ ( $\alpha$ -фаза) через ОЦК структуру ( $\beta$ -фаза) к ГЦК структуре ( $\delta$ -фаза) или ГЦТ структуре ( $\epsilon$ -фаза) с отношением c/a < 1 (c и a –

параметры решетки). Во всех этих фазах, атомов водорода в тетраэдрических междоузлиях больше, чем в октаэдрических междоузлиях.



Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма системы Zr-H [4]

Рассмотрим детально каждую из фаз системы Zr-H:

1. ГПУ структура (α-фаза).

Согласно результатам экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов при температуре 600°С и X = 0,05 (X = H/Zr) атомов водорода, расположенных в тетраэдрических междоузлиях больше, чем в октаэдрических [39]. Также было определено, что с поглощением D, параметры ГПУ решетки увеличиваются линейно с  $X_1 = D/Zr$  по диапазону 0 <  $X_1$  <0,03, согласно соотношениям  $a = a_0 +$ 0,110 $X_1$  u  $c = c_0 + 0,292X_1$ , где  $a_0 = 0,32416$  нм и  $c_0 = 0,51731$  нм при температуре 504°С [40].

ОЦК структура (β-фаза).

В этой структуре расположение атомов водорода не определено точно, поскольку на два атома циркония в элементарной ячейке приходится 12 тетраэдрических и 6 октаэдрических междоузлий. Согласно расчетам энергий напряжений [41] атомы водорода расположены в октаэдрических междоузлиях с эффективным радиусом приблизительно 0,024 нм, а не в больших тетраэдрических междоузлиях (радиус 0,045 нм).

# 3. ГЦК структура ( $\delta$ -фаза).

Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов [42] при комнатной температуре показали, что  $\delta$ -фаза системы Zr–H имеет структуру кристалла типа CaF<sub>2</sub>, с атомом водорода, расположенными в тетраэдрических междоузлиях. В работе [43] приводятся данные о возможности наличия последовательности трех различных упорядоченно распределенных вакансий в подрешетке водорода для X = 1,5 при охлаждении  $\delta$ -фазы ниже комнатной температуры. С другой стороны, согласно теоретическим исследованиям [44], если какая-либо сверхструктура и может существовать, то при температурах не выше -213°C.

Эксперименты по дифракции нейтронов [45] показали, что в системе Zr–H при X = 1,66 атомы водорода полностью упорядочиваются при -268,8°C, и получающаяся сверхрешетка (характеризуемая примитивной ячейкой с параметрами  $a'\sim b'\sim 4a$  и  $c'\sim 2a$ ) принадлежит  $\delta$ -фазе. Кроме того, наблюдаемые при температуре -193°C дополнительные максимумы отражения сверхрешетки, приписывались изменению в распределении вакансий. Однако, более ранние эксперименты [46] по дифракции нейтронов в образце, охлажденном до -196 °C (X = 1,82), показали отсутствие формирования какой-либо сверхструктуры.

4. ГЦТ структура ( $\varepsilon$ -фаза) с отношением c/a < 1.

Данная фаза имеет ГЦТ структуру структура, с атомами водорода расположенными в тетраэдрических междоузлиях. С ростом концентрации водорода в *ε*-фазе гидрида циркония тетрагональность решетки увеличивается и при стехиометрической композиции отношение *с/а* уменьшается до значения 0,8929 [40].

5. Метастабильная  $\gamma$ -фаза (ГЦТ структура с c/a > 1)

С помощью экспериментов по нейтронной и рентгеновской дифракции [42] была идентифицирована метастабильная  $\gamma$ -фаза системы Zr–H с ГЦТ кристаллической структурой, с отношением c/a = 1,081 и атомами дейтерия, расположенными в тетраэдрических междоузлиях в плоскостях (110). Такое упорядоченное расположение водорода в половине из всех доступных

тетраэдрических междоузлий приводит к образованию системы с X = 1.  $\gamma$ -фаза гидрида циркония проявляется при охлаждении до низких температур области [а  $+\delta$ ]. Однако согласно ряду экспериментальных работ,  $\gamma$ -фаза является устойчивой фазой и формируется в результате перитектоидного перехода  $\gamma \leftrightarrow [\alpha + \delta]$ . Оценочный диапазон концентрации, при которых  $\gamma$ -фаза устойчива: 0,61 < X < 1 [47]. Формирование у-фазы происходит при высоких скоростях охлаждения образцов циркония с водородом, тогда как низкие скорости охлаждения способствуют устойчивых δ-фаз [48]. формированию Согласно ряду экспериментов по электронной микроскопии [49-51] формирование γ-фазы из αфазы происходит через процесс гибридизации, включающего сжатия ГПУ решетки и одновременной диффузии атомов водорода.

Результаты экспериментальных исследований основных характеристик всех выше описанных фаз были обобщены в работе [52] (таблица 1.1).

Фара	Концентрация	Пространственная		
Ψα3α	водорода, ат. % группа		прототип решетки	
α-фаза (< 863 °С)	0-5,93	P6 <sub>3/mmc</sub>	Mg	
β-фаза (863-1855 °C)	0-54,55	Im3m	W	
$\delta$ -фаза	56,71-66,67	$Fm\overline{3}m$	CaF <sub>2</sub>	
<i>ɛ</i> -фаза	> 62,96	I4/mmm	ThH <sub>2</sub>	
у-фаза	50	P4 <sub>2/n</sub>	ZrH <sub>0,5</sub>	

Таблица 1.1 – Основные характеристики фаз системы Zr-H [52]

В работе [53] теоретически исследовалось влияние концентрации водорода на кристаллическую структуру системы Zr–H. Постоянные ГПУ, ГЦК и ОЦК решеток системы Zr–H фазы приведены в таблице 1.2. Для сравнения, в таблице 1.2 также приведены экспериментальные и теоретические параметры решетки системы Zr-H, а также для чистого Zr из работ [25,54-58]. Из таблицы 1.2 видно, что результаты расчетов из первых принципов находятся в хорошем согласии с соответствующими экспериментальными данными в литературе, например, расчетные постоянные решетки 3,575 Å и 3,681 Å (или 3,672 Å) для β-фазы чистого циркония и твердого раствора Zr<sub>2</sub>H соответствуют экспериментальным значения 3,574 Å и 3,68 Å.

Систома	ГПУ структура		ГЦК структура		ОЦК структура	
Система	Расчет [53]	Эксп. [54-55]	Расчет [53]	Расчет [56,25]	Расчет [53]	Эксп. [57-58]
Zr	<i>a</i> = 3,213 Å	<i>a</i> = 3,23 Å	<i>a</i> = 4,532 Å	<i>a</i> = 4,52 Å	<i>a</i> = 3,575 Å	<i>a</i> = 3,574 Å
	<i>c</i> / <i>a</i> = 1,605	<i>c</i> / <i>a</i> = 1,593				
Zr <sub>32</sub> H <sup>O</sup>	<i>a</i> = 3,240 Å	_	<i>a</i> = 4,533 Å	_	<i>a</i> = 3,584 Å	_
	<i>c</i> / <i>a</i> = 1,606					
Zr <sub>32</sub> H <sup>T</sup>	<i>a</i> = 3,245 Å	<i>a</i> = 3,242 Å	<i>a</i> = 4,541 Å	_	<i>a</i> = 3,582 Å	-
	<i>c</i> / <i>a</i> = 1,608	<i>c/a</i> = 1,596				
Zr <sub>16</sub> H <sup>O</sup>	<i>a</i> = 3,244 Å		<i>a</i> = 4,540 Å	_	<i>a</i> = 3,594 Å	_
	<i>c</i> / <i>a</i> = 1,604					
$7r_{1}H^{T}$	<i>a</i> = 3,246 Å		<i>a</i> = 4,553 Å	_	<i>a</i> = 3,590 Å	_
Zr <sub>16</sub> H <sup>-</sup>	<i>c</i> / <i>a</i> = 1,612					
Zr <sub>8</sub> H <sup>O</sup>	<i>a</i> = 3,243 Å	_	<i>a</i> = 4,545 Å	_	<i>a</i> = 3,609 Å	_
	<i>c</i> / <i>a</i> = 1,610					
Zr <sub>8</sub> H <sup>T</sup>	<i>a</i> = 3,257 Å	-	<i>a</i> = 4,574 Å	_	<i>a</i> = 3,603 Å	_
	<i>c</i> / <i>a</i> = 1,621					
Zr <sub>4</sub> H <sup>O</sup>	<i>a</i> = 3,255 Å	_	<i>a</i> = 4,555 Å	-	<i>a</i> = 3,640 Å	_
	<i>c</i> / <i>a</i> = 1,596					
Zr <sub>4</sub> H <sup>T</sup>	<i>a</i> = 3,288 Å	_	<i>a</i> = 4,612 Å	<i>a</i> = 4,61 Å	<i>a</i> = 3,627 Å	_
	<i>c</i> / <i>a</i> = 1,606					
Zr <sub>2</sub> H <sup>O</sup>	<i>a</i> = 3,267 Å	_	<i>a</i> = 4,575 Å	-	<i>a</i> = 3,681 Å	<i>a</i> = 3,68 Å
	<i>c/a</i> = 1,641					
Zr <sub>2</sub> H <sup>T</sup>	<i>a</i> = 3,313 Å	_	<i>a</i> = 4,676 Å	<i>a</i> = 4,66 Å	<i>a</i> = 3,672 Å	_
	<i>c</i> / <i>a</i> = 1,675					
ZrH <sup>0</sup>	<i>a</i> = 3,293 Å	_	<i>a</i> = 4,604 Å	_	<i>a</i> = 3,749 Å	_
	<i>c/a</i> = 1,665					
ZrH <sup>T</sup>	<i>a</i> = 3,358 Å	-	<i>a</i> = 4,735 Å	_	a – 3 731 Å	_
	<i>c</i> / <i>a</i> = 1,732				u – 5,751 A	

Таблица 1.2 – Параметры решетки различных фаз системы Zr-H

На рисунке 1.3 приведены рассчитанные в работе [53] избыточные объемы, вносимые при растворении водорода, для различных фаз твердого раствора ZrH<sub>x</sub> в зависимости от концентрации примеси. Заметим, что по сравнению с чистым Zr,

во всех фазах раствора  $ZrH_x$  наблюдается увеличение объема решетки с добавлением H, и избыточный объем, вносимый атомами водорода, во всех фазах раствора  $ZrH_x$  увеличивается почти линейно с ростом концентрации H. При тетраэдрической координации атома водорода в ГПУ (0 < X < 0,125) и ГЦК (0,125 < X < 1) решетках наблюдается наибольшее объемное расширение среди всех рассмотренных в работе структур, в то же время в ОЦК (тетраэдрическая координация, 0 < X < 0,166) и ГЦК (октаэдрическая координация, 0,166 < X < 1) решетках наблюдается наименьшее увеличение объема решетки. Кроме того, можно увидеть из рисунка 1.3, что местоположение атома водорода существенно влияет на вносимый водородом избыточный объем, т.е. для ГЦК и ГПУ фаз, расширение объема решетки при тетраэдрической координации, а для ОЦК фазы в случае октаэдрической координации водорода избыточный объем выше, чем в случае тетраэдрической.



Рисунок 1.3 – Атомные объемы ZrH<sub>x</sub> фаз в зависимости от концентрации водорода. Литерами О и Т обозначены октаэдрические и тетраэдрические междоузлия, соответственно [53]

#### 1.5.2 Электронная структура

Расчеты электронной структуры систем цирконий-водород до настоящего времени проводились преимущественно для стехиометрического дигидрида  $ZrH_2$  и гидридов с составом близким к стехиометрическому  $ZrH_{2\pm x}$ , где x < 0,5. При этом в теоретических расчетах нестехиометрические системы рассматриваются либо как дефектные дигидриды (наличие водородной вакансии), либо как твердый раствор дигидрида циркония и водорода.

Так в работе [59] были изучены L<sub>3</sub> спектры рентгеновского излучения  $ZrH_2$ стехиометрического дигидрида синтезированного И гиперстехиометрического дигидрида ZrH<sub>2.36</sub>. Также методом функций Грина с использованием линеаризованных muffin-tin орбиталей (МТ-орбиталей) были вычислены плотности электронных состояний для  $ZrH_2$ И ZrH с кристаллическими структурами CaF<sub>2</sub> и NaCI, соответственно, в которых атомы водорода размещались как в тетраэдрических, так и в октаэдрических междоузлиях. Этот же метод использовался при вычислении локальной плотности состояний дефектных гидридов.



Рисунок 1.4 – Экспериментальные ZrL<sub>3</sub> спектр ZrH<sub>2</sub> и ZrH<sub>2,36</sub> (пунктирные линии) и вычисленная плотность электронных состояний ZrH<sub>2</sub> (жирные линии, DOS). Спектр циркония в данном диапазоне энергии приведен в нижнем левом углу [59]

Набор *L*<sub>3</sub> спектров (2р<sub>3/2</sub>–4d<sub>5/2</sub> переход) рентгеновского излучения циркония было выполнен в работе [59] с помощью спектрометра с фокусировкой

22

по Иоганну и позиционно-чувствительного датчика. Полученные в работе спектры  $ZrL_3$  показаны на рисунке 1.4. Они состоят из двух зон, соответствующих энергетическим положениям максимумов распределения циркониевых *d*состояний и водородных s-состояний валентных электронов. Спектры обоих соединений почти идентичны по форме. В работе было получено, что значение интегральной интенсивности спектра, нормированное относительно внутренней ZrL<sub>3</sub> линии, больше для гиперстехиометрического дигидрида в 1,15 раза. Ошибка в измерении интегральной интенсивности составляла не более чем 5%. Необходимо указать, что отношение соответствующих концентраций атомов водорода равно 1,18. Полученный результат оказался неожиданным, поскольку обычно vвеличение концентрации водорода приводит к увеличению интенсивности водородной ls-подобной подзоны в спектрах рентгеновского излучения металлов. Таким образом, на основе экспериментальных данных было предположено, что в обеих подзонах L<sub>3</sub> спектра металла присутствуют состояния "гиперстехиометрических" дополнительные электронные атомов водорода.

представлены полная и парциальные На рисунке 1.5 плотности электронных состояний ZrH и ZrH<sub>2</sub>, вычисленных методом функций Грина с использованием линеаризованных МТ-орбиталей [59]. Из рисунка видно, что валентные зоны гидридов циркония сформированы двумя подзонами, разделенными щелью в случае ZrH и глубоким минимумом в случае ZrH<sub>2</sub>. Подзона, лежащая по энергиям ниже, сформирована ls-состояниями водорода, гибридизованными с валентными *d*-орбиталями металла. Подзона, лежащая по энергиям выше и примыкающая к уровню Ферми, сформирована 4d- и 5sсостояниями циркония. Стоит отметить тот факт, что для обоих гидридов на уровне Ферми приходится пик (рисунок 1.5), что определяет фазовую неустойчивость гидридов циркония.



Рисунок 1.5 – Полная и парциальная плотности состояний ZrH и ZrH<sub>2</sub> [59]

В работе [59] также вычислена локальная плотность состояний в изолированной водородной вакансии (рисунок 1.6), которая позволяет рассмотреть влияние дефектности решетки на формирование электронных спектров гидридов. В локальной плотности состояний водородного дефекта имеется только один значительный резонансный пик водородного 1s-типа, расположенный вблизи нижней границы 4d зоны металла в ZrH и в минимуме аналогичной зоны дигидрида циркония. На основе анализа данных, полученных в работе [59], можно сделать вывод, что введение водородной вакансии сопровождается частичным заполнением зоны гибридизованных состояний и увеличением состояний в подзоне металла (формирование дополнительных максимумов в плотности состояний). Причиной для появления максимумов,

совпадающих по энергиям с резонансными состояниями вакансии, является формирование дополнительных связывающих состояний Zr–Zr. Другими словами, увеличение соотношения Zr/H приводит к уменьшению вклада электронных состояний в водородную 1*s*-зону и увеличению металлической подзоны.



Рисунок 1.6 – Локальная плотность *s*- и *p*- состояний LSD в изолированной водородной вакансии в ZrH и ZrH<sub>2</sub>. *E*<sub>F</sub> – энергия Ферми [59]

[60]. Также особого работа В ней внимания заслуживает самосогласованным методом линейных muffin-tin орбиталей (ЛМТО) была подробно изучена электронная структура гидрида циркония. В частности, в работе были исследовано влияние водородных вакансий на электронные свойства циркония. Для расчета обменно-корреляционного потенциала использовалась приближение Цеперли-Алдера [61]. При расчетах методом ЛМТО также была учтена анизотропия кристаллического потенциала с помощью дополнительных «пустых» сфер. На рисунке 1.7 показаны полная и парциальная плотности состояний для дигидрида циркония, рассчитанные в работе [60]. Согласно рисунку 1.7 *s*-состояния водорода гибридизуется с валентными *d*-состояниями металла, что соответствует возникновению ковалентный составляющей в химической связи между водородом и цирконием. Стоит отметить, что образование таких гибридизованных состояний приводит к понижению по энергиям некоторых состояний металла. Поскольку вклад s-состояний водорода в

полную плотность состояний дигидрида на уровне Ферми достаточно мал, то можно сказать, что дигидрид циркония не может иметь сверхпроводящих свойств.



Рисунок 1.7 – Полная и парциальная плотности состояний ZrH<sub>2</sub> [60]

В работе [60] также выполнены вычисления зонной структуры ZrH<sub>1.75</sub>. На показаны соответствующие полные плотности электронных 1.8 рисунке состояний для идеального (ZrH<sub>2</sub>) и дефектного (ZrH<sub>1.75</sub>) дигидрида. Из рисунка видно, что характерный пик около уровня Ферми для ZrH<sub>1.75</sub> расщеплен, а зона, связанная с водородом, ближе к энергии Ферми. В ходе расчетов также было определено, что металл «отдает» водороду и вакансии практически одинаковый заряд. При наличии вакансии в водородной подрешетке происходит гибридизация орбиталей металла с дополнительными орбиталями вакансии, что подтверждается значительной передачей электронной плотности в направлении металл-вакансияметалл. Стоит отметить, ЧТО полная энергия электронной подсистемы, рассчитанная в работе [60], для дефектного дигидрида циркония (-42,89 эВ) существенно ниже, чем для идеального материала (-28,86 эВ), что говорит о том, что дефектный (нестехиометрический) дигидрид энергически выгоднее.



Рисунок 1.8 – Полные плотности электронных состояний ZrH<sub>2</sub> и ZrH<sub>1,75</sub> [60]

Особого внимания заслуживает тот факт, что в работе [60] с помощью самосогласованной электронной плотности были полученной вычислены позитронный потенциал и позитронная волновая функция, которые затем использовались для расчетов вероятности обнаружения позитрона в различных атомных сферах, скорости аннигиляции, и времени жизни позитрона. Таким образом, было получено, что вероятность обнаружения позитрона в атомных сферах водорода составляет приблизительно 35-40 %, и приблизительно 25 % для атомных сфер циркония. Поскольку вклад остовных электронов в электроннопозитронную аннигиляцию мал (приблизительно 6-7 %), то можно сказать, что почти все позитроны аннигилируют с валентными электронами. Стоит отметить, что самый большой вклад в позитронную аннигиляцию вносят электроны в междоузельной области (28%-33%). В случае использования при расчете "пустой" сферы, дополнительной вероятность обнаружения позитрона В области достигает максимума (приблизительно междоузельной В 40 %), поскольку позитрон стремится по возможности максимально отдалиться от положительно заряженных ядер. Вклад электронов водорода в позитронную

аннигиляцию составляет 26-28%. Из всего выше сказанного следует, что атомные сферы металла в бездефектном дигидриде являются эффективными центрами рассеивания позитронов, а дефекты в металлической подрешетке должны играют важную роль в экспериментах на основе позитронной спектроскопии.

В работе [53] были вычислены ИЗ первых принципов псевдопотенциальным методом плотности электронных состояний для твердого раствора Zr<sub>8</sub>H с различной кристаллической структурой. Результаты расчетов представлены на рисунке 1.9. Из рисунка видно, что ширина зоны проводимости в случае ГЦК(Т) структуры больше, чем в ОЦК(О) структуре, и меньше, чем случае ГПУ(Т) структуре. Кроме того, плотность состояний на уровне Ферми в случае ГЦК(Т) структуры составляет 1,715 состояний/эВ/атом, что ниже, чем в случае ОЦК(О) структуры (1,936 состояний/эВ/атом) и выше, чем в случае ГПУ(Т) структуры (1,320 состояний/эВ/атом). Результаты вышеприведенного сравнения плотностей электронных состояний предполагают, что химическая связь водорода с цирконием в Zr<sub>8</sub>H с ГЦК(Т) структурой должно быть сильнее, чем в случае ОЦК(О) структуры, но слабее, чем в случае ГПУ(Т) структуры.



Рисунок 1.9 – Сравнение полной плотности электронных состояний Zr<sub>8</sub>H с (*a*) ОЦК(О), (*б*) ГЦК(Т) и (*в*) ГПУ(Т) структурами. Литерами О и Т обозначены октаэдрические и тетраэдрические междоузлия, соответственно [53]

#### 1.6 Механизм диффузии водорода

Как отмечалось ранее, водород, диффундирующий в кристаллической решетке металла, способен взаимодействовать с различного рода дефектами в металлах и сплавах. Реальные твердые тела никогда не обладают однородной структурой и обычно содержат широкий набор как равновесных (вакансии, атомы в междоузлиях), так и неравновесных (границы зерен, дислокации, включения инородных фаз и т. п.) дефектов. В связи с этим даже при использовании простейшей теории диффузии для описания двухкомпонентной системы, с заданными диффузионными путями и одним типом дефектов, приходится учитывать распределение этих дефектов по толщине образца, энергетические характеристики диффузионных барьеров, геометрию, размеры И пространственную ориентацию дефектов. В общем случае для описания гетерогенной структуры приходится вводить функции распределения (по размерам кластеров дефектов, энергиям активации и т. п.). Необходимо также учитывать, что микроструктура материала существенно зависит от температуры и при внешних воздействиях (например, может изменяться механической деформации) или в ходе твердофазных процессов (например, фазовых переходах). Очевидно, что диффузия в реальных материалах должна характеризоваться спектрами значений коэффициентов диффузии локальных И констант взаимодействия растворимости, зависящими OT параметров водорода С конкретными типами неоднородности металла и от степени их доступности для диффузанта. Эти параметры, в свою очередь, определяются размером и эффективным зарядом атома водорода. Важным обстоятельством также является тот факт, что водород, растворяющийся в металле, существенным образом изменяет его микроструктуру. Стоит отметить, что коэффициент диффузии водорода в монокристалле практически такой же величины, как и при диффузии в мелкокристаллическом образце [62].

Диффузия атомов водорода в металле происходит по межузельному механизму. Как только водород попадает в металл, он ионизируется под влиянием потенциального поля металла. Ионизация водорода в металлах имеет различный характер и в предельном случае оканчивается образованием либо отрицательно заряженного иона водорода, либо положительно заряженного иона-протона. В первом случае образуются химические соединения с ионным типом связи. Такой тип взаимодействия с водородом характерен для щелочных металлов (Li, K). Во втором случае водород в виде протона входит в решетку металла, не нарушая ее. При этом тип решетки и металлические свойства твердого тела сохраняются. Такой механизм взаимодействия характерен для Fe, Ni, Co, Cu.

Совершенно по-иному взаимодействует с водородом титан, цирконий, ниобий, палладий. В этих металлах не происходит полной ионизации водорода до протона или образования отрицательно заряженного иона. В решетке этих металлов водорода возбужденном атом находится В или частично ионизированном состоянии. Такой атом имеет размеры существенно больше по сравнению с протоном, и располагается в междоузлиях кристаллической решетки. Введение водорода В цирконий незначительно увеличивает параметры кристаллической решетки, что связано с образованием твердых растворов внедрения.

Главная особенность диффузии в сплавах состоит в том, что однотипные междоузлия в сплаве имеют разные конфигурации окружающих их атомов, которые отличаются как числом атомов одного сорта, так и симметрией их расположения [63]. Вследствие этого энергии атомов внедрения в междоузлиях и энергии активации диффузии от узла к узлу будут различными.

При температурах выше комнатной в металлах реализуется преимущественно классический механизм надбарьерной диффузии атомов водорода, в котором зависимость коэффициента диффузии *D* от температуры описывается известным законом Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-\frac{E_a}{kT}), \qquad (1.5)$$

где  $D_0$  – предэкпоненциальный множитель, зависящий от кристаллической решетки;  $E_a$  – энергия активации процесса диффузии, равная разнице полных энергий атома водорода в «седловой» точке диффузионного барьера и в

30

междоузлии; *k* – постоянная Больцмана; *T* – абсолютная температура. При *kT* > *E*<sub>a</sub> диффузия водорода в металле подобна диффузии в жидкости или в газе.

Диффузия водорода в решетке циркония были рассмотрена в работе [64]. В частности в данной работе с помощью самосогласованной нелинейной теории экранирования была вычислена электронная структура системы цирконийводород. Полученная в результате расчетов зарядовая плотность и рассеивающие фазовые определения энергии сдвиги использовались для активации И водорода остаточного удельного сопротивления гексагональной В плотноупакованной решетке циркония. Стоит отметить, что при расчете электронной структуры используется сферический модельный кристаллический потенциал (SSMP), формула для расчета которого представлена в статье [64].

В результате проведенных расчетов было получено, что максимумы *SSMP* приходятся на области вблизи самых близких соседних междоузлий, а минимумы лежат между двумя междоузлиями. Полученные результаты не отражали точную периодичность решетки, что могло быть вызвано использованием расчетов не из первых принципов. Поверхность Ферми, рассчитанная в работе [64], была сферической, а волновая функция электрона проводимости была подобна волновой функции свободной частицы.

На рисунке 1.10 показана плотность индуцированного протоном заряда  $\delta n_t(r)$ , вычисленная для циркония с гексагональной плотноупакованной структурой. Из рисунка видно, что накопление заряда происходит на междоузлии с примесью, но с увеличение расстояния r заряд резко уменьшается, и затем начинает осциллировать при r > 3,0 ат.ед. (1 ат. ед. = 0,529 Å). При этом линейная теория экранирования значительно занижает (до 65 раз при r = 0) значение плотности индуцированного заряда (штрихованные линии). В результате анализа полученных результатов был сделан вывод, что использование нелинейной экранирования играет важную роль при вычислении плотности теории индуцированного заряда водорода в металлах.



Рисунок 1.10 – Отношение плотности индуцированного протоном заряда δ*n*(*r*) к электронной зарядовой плотности *n*<sub>0</sub>. Жирные линии и пунктирные линии представляют результаты использования нелинейной и линейной теории экранирования, соответственно. В верхнем

правом углу эти же результаты представлены в большем масштабе [64]

Ha рисунке 1.11 представлены рассчитанные В работе [64] конфигурационные энергии, (энергии взаимодействия) протона (ядра водорода) при его миграции вдоль направлений О-О, О-Т и Т-Т (О - октаэдрическое междоузлие, Т – тетраэдрическое междоузлие) в плоскости (1120). Максимальное значение конфигурационной энергии равноудалено от конечного и начального междоузлия в случае направлений Т-Т и О-О. Вдоль направления Т-О конфигурационной максимальное значение энергии лежит ближе к тетраэдрическому междоузлию. Из рисунка 1.11 видно, что конфигурационная энергия минимальна при расположении протона в тетраэдрическом междоузлии, поэтому данное междоузлие в цирконии считают энергетически выгодным положением для протона. Высота барьера при движении протона вдоль направления О-О приблизительно в 3 и 4 раза меньше чем вдоль направлений О-

Т и Т–Т, соответственно, поэтому, вероятный путь для диффузии протона в решетке циркония лежит вдоль несимметричных направлений, а не вдоль направлений О–О–Т и О–Т–Т.



Рисунок 1.11 – Конфигурационная энергия  $\Delta E(\vec{R}_p)$  протона, в зависимости от его положения  $\vec{R}_p$  в решетке циркония. Жирная и пунктирная линии представляют результаты использования нелинейной и линейной теории экранирования, соответственно.

Вкладка в центре: О-октаэдрические (О) междоузлия; х – тетраэдрические (Т) междоузлия;

• – ионы циркония [64]

Рассчитанная в работе [64] энергия связанного состояния *s*-типа (E = -0,067 эВ) предполагает наличие сильной связи между протоном и электроном. Поэтому, можно утверждать, что водород формирует гидрид циркония и не существует как свободный ион H<sup>+</sup> в решетке циркония.

В работе [25] псевдопотенциальным методом были рассчитаны барьеры диффузии водорода для всех возможных неэквивалентных друг другу направлений его диффузионных скачков в ГПУ решетке циркония. Положения междоузлий в ГПУ решетке циркония, между которыми рассматривались диффузионные скачки, представлены на рисунке 1.12. Высота барьеров диффузии в работе рассчитывалась как разность полных энергий системы при размещении атома водорода в седловой точке точке барьера и в исходном междоузлии. При обоих положениях атома водорода проводилась полная релаксация решетки Zr. Результаты расчетов [25] представлены в таблице 1.3.



Рисунок 1.12 – Положение междоузлий в ГПУ решетке циркония, между которыми возможны неэквивалентные диффузионные скачки атома водорода.  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  и  $\vec{c}$  – вектора трансляции [25]

Таблица 1.3 – Длина *d*<sub>H-H</sub> и высота *E*<sub>migr</sub> диффузионных барьеров вдоль различных направлений [25]

Направление	$d_{ ext{H-H}}$ , Å	$E_{ m migr},$ $ m eta B$
диффузионного скачка		
$T_1 \rightarrow T_3$	1,70	0,12
$T_1 \to T_2$	2,25	0,66
$O_1 \to O_2$	2,59	0,41
$O_1 \to O_1'$	3,22	0,70
$O_1 \rightarrow T_2$	2,23	0,35

Из анализа таблицы 1.3 и рисунка 1.12 в работе [25] сделан вывод, что скачки T1 -> T3 имеют самый низкий энергетический барьер, но не вносят вклад в диффузию. Также отмечено, что в диффузию будут давать вклад диффузионные скачки типа O<sub>1</sub> -> O<sub>2</sub> и O<sub>1</sub> -> T<sub>2</sub>. На основании результатов выполненных расчетов

в [25] выдвинуто предположение, что диффузия в базальной плоскости должна происходить быстрее, чем вдоль гексагональной оси. Однако отмечено, что в работе [65] экспериментальные измерения коэффициентов коэффициента диффузии водорода в цирконии показали, что диффузия водорода вдоль гексагональной оси идет быстрее, чем в базисной плоскости, и отношение коэффициентов диффузии вдоль этих направлений меньше двух. Таким образом, несмотря на то, что определяющую роль в миграции водорода по решетке металла всегда будут играть барьеры с наименьшей энергией активации, для корректного исследований, описания экспериментальных по-видимому, необходимо учитывать вклад в коэффициент диффузии водорода всех возможных для него диффузионных барьеров.

# 1.7 Комплексы вакансия-водород

Особенности взаимодействия между атомами Η И дефектами разнообразных кристаллической решетки лежат В основе явлений в материаловедении, в том числе хранение водорода, водородное охрупчивание, металлические водородные мембраны, термоядерные реакторы и формирование дополнительных вакансий в металлах в результате растворения водорода, и т.д. Решающее значение для всего этого имеет проблема захвата водорода дефектами решетки, например, вакансиями, пустотами, дислокациями, границами зерен и трещин.

При наличии в металлах вакансий, одних из наиболее распространенных дефектов кристаллической решетки, процесс растворения водорода отличается от того, как он происходит бездефектных металлах [66-68]. В работе [68] были исследованы из первых принципов энергетические характеристики комплексов вакансия–водород (Vac-*n*H, где n – число атомов водорода рядом с моновакансией) в ОЦК металлах. На рисунке 1.13 показаны результаты этой работы для семи ОЦК металлов. Моновакансией в V, Nb, Ta, Cr и Fe (группа I) может быть захвачено максимум шесть атомов водорода, тогда как в Мо и W (группа II) рядом с моновакансией можеть быть размещено до 12 атомов H.



Рисунок 1.13 –Энтальпия растворения водорода H<sub>sol</sub> (a), энергия улавливания водорода E<sub>trap</sub> (δ), энергии перепада напряжения ΔE<sub>strain</sub> (в), перенос заряда Q<sub>loss</sub> (г) от восьми NN (сплошные кружки) и шести NNN (полые кружки) атомов металла и полученный водородом заряд Q<sub>recieved</sub>
(d) в зависимости от числа атомов водорода, захваченных моновакансией в ОЦК металлах. В панели (б) указаны экспериментальные значения энергии захвата

#### (красные квадраты) [68]

Для анализа поведения захвата Н вакансией, рассмотрены V с более локализованными 3*d* электронными состояниями и W с менее локализованы 5d состояниями в качестве примеров для анализа распределения заряда. На рисунке 1.14 приведены контуры функции локализации электронов (ELF) в плоскости (200) для V и W [67]. Для V высокая плотность заряда наблюдается в

36
октаэдрических (O) и тетраэдрических (T) междоузлиях вокруг вакансии также, как и для бездефектных металлов. В частности, шесть междоузлий О типа, окружающих вакансию, имеют примерно такую же (высокую) плотность заряда как и междоузлия T тип. Такой же результат дают расчеты для других металлов I группы (Nb, Ta, Cr и Fe). Для металлов II группы (Мо и W) высокая плотность заряда наблюдается в двенадцати эквивалентных трубкообразных областях, соединяющих NN T междоузлия, как показано на рисунке 1.14*e* и 1.14*e*.



Рисунок 1.14 – Изменение плотности заряда в междоузлиях до и после растворения H в V и W; контуры функции локализации электронов (ELF) для плоскости (200) в области окружающей вакансию. Панели (*a*, *б*) – чистый V; панели (*в*, *г*) – чистый W; панели (*д*, *е*) – шесть атомов H в ловушке вблизи вакансии (Vac-6H) в V; панели (*ж*, *з*) – семь атомов H в вакансии приводят к нестабильности в W. Трехмерные изоповерхности ELF в V (с изозначением 0,55) в панели (*б*) и W (с изозначением 0,41) в панели (*в*) доказывают наличие высокого значения накопленного

заряда в О или Т междоузлиях вблизи вакансии в случае отсутствия водорода [67]

Как и в случае бездефектного метала, атомы Н занимают междоузлия с самой высокой плотностью заряда. В V до шести атомов водорода могут быть размещены вокруг вакансии, и они занимают шесть О междоузлий с первоначально высокой плотностью заряда, как показано на рис. 1.13*д* и 1.13*е*. Когда седьмой атом Н растворяется, система перестраивается. Эта перестройка происходит таким образом, чтобы дополнительные междоузлия с высокой плотностью заряда, такие как близлежащие Т междоузлия, стали доступными для

атомов Н.

Поскольку Т междоузлия меньше, чем О междоузлиям, то размещение атомов водорода в Т междоузлиях приведет к сильному искажению решетки. Действительно, как показано в рисунке 1.13e, есть скачок энергии деформации при n = 7 (красная стрелка). На самом деле, это резкое увеличение энергии деформации наблюдается для всех металлы I группы. Кроме того, этот перенос заряда, связанный с дестабилизацией решетки, также найден для II группы (Мо и W). На рисунке 1.13a–e, похожий скачок энергии деформации наблюдается для n =13. В этом случае, занятие водородом дополнительных междоузлий (свыше двенадцати) приводит к сильному искажению решетки и повышает энергию деформации. Это наблюдение определяет тот факт, что только до двенадцати атомов водорода может быть захваченно моновакансией в II группе металлов.

Структурная стабильность различных комплексов вакансия-водород в цирконии были изучена из первых принципов впервые в работе [24]. В частности, была рассчитана зависимость энергии связи водорода с вакансией от расстояния между ними как с учетом свободной энергии колебаний атомов водорода, так и без ее учета (рисунок 1.15). Из рисунка видно, что с ростом расстояния между атомом водорода и вакансией их энергия связи быстро обращается в нуль, что означает отсутствие взаимодействия между ними на больших расстояниях. Учет свободной энергии колебаний атомов водорода приводит к фиксированному сдвигу энергий связи для конфигураций комплекса вакансия-водород c атомом Η в октаэдрических междоузлиях (рисунок 1.15б). Помимо этого сдвига, колебания атома Н слегка изменяют взаимодействие между водородом и вакансией, когда они находятся рядом, и практически не влияют на их связь, когда они удалены друг от друга на большие расстояния.



б) С учетом колебаний атома Н

Рисунок 1.15 – Зависимость энергии связи водорода с вакансией от расстояния между ними как без учета (а) свободной энергии колебаний атомов водорода, так и с ее учетом (b). Атомы водорода размещались в октаэдрических (O) и тетраэдрических (T) междоузлиях. Литеры *a*–*g* и *a*'–*d*' различные положения атома водорода относительно вакансии в решетке циркония [24]

#### 1.8 Взаимодействие гелия с водородом

К настоящему моменту опубликован ряд работ, посвященных расчетам различных энергетических характеристик и диффузии гелия в металлах и сплавах [69-74]. В частности, в работе [74] изучено взаимодействие примеси гелия с αфазой циркония. На рисунке 1.16 представлены рассмотренные в работе [74] положения атома гелия в решетке циркония. Установлено, что наименьшая энергия требуется, чтобы внедрить атом гелия в вакансию (положение S на рисунке 1.16). Однако, это справедливо в том случае, если вакансия изначально уже присутствует в решетке циркония. Если же учитывать энергию, необходимую для образования вакансии в решетке циркония, то положение S уже не является самым выгодным для гелия. В этом случае атом гелия энергетически более выгодно размещать в октаэдрическом междоузлии в базальной плоскости (положение BO на рисунке 1.15).



Рисунок 1.16 – Пять возможных положений атома гелия (черные кружки) в решетке α- циркония: О – октаэдрическое междоузлие, Т – тетраэдрическое междоузлие, ВО – октаэдрическое междоузлие в базальной плоскости, ВТ – тетраэдрическое междоузлие в базальной плоскости, S – замещение атома матрицы (в вакансии). Серые кружки – атомы циркония [74]

Впервые взаимодействие водорода с гелием в ГПУ решетке циркония было изучено из первых принципов в работе [17]. В работе [17] с использованием полнопотенциального метода были вычислены энергии растворения водорода и гелия в Zr и в системах Zr–He, Zr–H с концентрациями He и H по 6 ат.%. Также были изучены плотность электронных состояний и пространственное зарядовое распределение в системах Zr–H, Zr–He и Zr–He–H. В результате было установлено, что внедрение ~ 6 ат.% гелия и водорода в Zr приводит к

увеличению плотности электронных состояний на уровне Ферми на 6,5 состояний/эВ/ячейка по сравнению с чистым цирконием. Также в работе [17], было получено, что совместное присутствие гелия и водорода в решетке металла приводит к анизотропному перераспределению валентной зарядовой плотности металла. Анализ распределений зарядовой плотности в системах Zr-He и Zr-He-Н показал, что атом гелий, попадая в междоузлия ГПУ решетки Zr, вытесняет из них электроны металла в область атомов Zr своей первой координационной сферы. При этом растворение водорода в системе Zr-He к приводит увеличению электронной плотности металла в области междоузлия, занимаемого атомом Н, и уменьшению зарядовой плотности в межатомном пространстве Zr как первой, так и второй координационных сфер. Необходимо отметить, что в работе [17] не учитывались эффекты, связанные с релаксацией решетки металла вблизи точеных дефектов, что может значительно влиять на характер перераспределения электронной плотности металла, обусловленного присутствием атомов водорода и гелия, и, как следствие, на взаимодействие между гелием и водородом в решетке циркония.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

#### 2.1 Основные приближения

Любое твердое тело представляет собой систему из ~10<sup>23</sup> взаимодействующих друг с другом частиц. В связи с этим расчет энергетических уровней и волновых функций твердого тела не удается выполнить, не пользуясь рядом упрощающих предположений [75].

Кристалла представляет собой совокупность взаимодействующих друг с другом электронов и атомных ядер, поэтому его полный гамильтониан можно записать в следующем виде:

$$\hat{H}_{t} = \hat{T}_{e} + \hat{T}_{L} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eL} + \hat{V}_{LL}, \qquad (2.1)$$

где через  $\hat{T}_e$  и  $\hat{T}_L$  обозначены операторы кинетической энергии электронов и атомных ядер, слагаемые  $\hat{V}_{ee}$ ,  $\hat{V}_{eL}$  и  $\hat{V}_{LL}$  описывают соответственно взаимодействия электронов друг с другом, электронов с ядрами и ядер между собой. Каждое из этих слагаемых запишем в следующем виде:

$$\hat{T}_{e} = -\sum_{i} \frac{h^{2}}{2m} \nabla_{i}^{2}, \quad \hat{T}_{L} = -\sum_{I} \frac{h^{2}}{2M} \nabla_{I}^{2},$$
$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i \neq j} \frac{e^{2}}{\left|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}\right|}, \quad \hat{V}_{eL} = \sum_{i,I} \frac{Z_{I}e^{2}}{\left|\vec{R}_{I} - \vec{r}_{i}\right|}, \quad \hat{V}_{eL} = \sum_{I \neq J} \frac{Z_{J}Z_{I}e^{2}}{\left|\vec{R}_{I} - \vec{R}_{J}\right|}, \quad (2.2)$$

где индексы *i*, *j* и *I*, *J* относятся, соответственно, к электронам и ядрам, через *Z* обозначен заряд ядра; *e* – заряд электрона. Заметим, что выражения (2.2) записаны в нерелятивистской форме и не учитывают наличие спина у электрона и связанные с этим взаимодействия.

Рассмотрим уравнение Шрёдингера:

$$\hat{H}_{t}\Psi(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}) = E\Psi(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}),$$
 (2.3)

где  $\{\vec{R}\}$  и  $\{\vec{r}\}$  – совокупности пространственных и спиновых координат всех ядер и электронов;  $\hat{H}_t$  – гамильтониан (2.1). Таким образом, волновая функция  $\Psi(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\})$  зависит от координат всех ядер и электронов, входящих в систему. Именно поэтому, решить задачу (2.3) невозможно при современном уровне развития компьютерных технологий. Но если воспользоваться рядом аппроксимаций, задачу на собственные значения (2.3) можно свести к более простой и удобной для расчета электронных уровней форме.

#### 2.1.1 Адиабатическое приближение

Рассматриваемая система состоит из положительно заряженных атомных ядер и отрицательно заряженных электронов. Поскольку масса электрона значительно меньше массы атомного ядра, его скорость будет значительно выше, чем у ядра, т.е. в течение некоторого промежутка времени, за которое ядро сделает одно колебание относительно своего положения равновесия, электрон совершит достаточно большое число оборотов вокруг ядра. Поэтому можно считать, что атомные ядра находятся в состоянии покоя по отношению к электронам. Данное приближение носит название адиабатического (приближение Борна – Оппенгеймера) и позволяет разделить задачу (2.3) на две взаимосвязанные задачи на собственные значения для электронов и ядер. Так, если искать собственные функции полного гамильтониана  $\hat{H}_t$  в виде

$$\Psi(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}) = \chi_{n,\nu}(\{\vec{R}\}) \psi_n(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}), \qquad (2.4)$$

то в итоге мы можем получить следующие два уравнения [28]:

$$\hat{H}_{e}\psi_{n}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}) = (\hat{T}_{e} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eL})\psi_{n}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}) = E_{n}\psi_{n}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}), \qquad (2.5)$$

$$\hat{H}_{L}\chi_{n,\nu}(\{\vec{R}\}) = (\hat{T}_{L} + \hat{V}_{LL})\chi_{n,\nu}(\{\vec{R}\}) = E_{n,\nu}\chi_{n,\nu}(\{\vec{R}\}).$$
(2.6)

где индекс *n* обозначает набор квантовых чисел, описывающих состояния электронов, а индекс v набор квантовых чисел, описывающих состояния системы ядер. Стоит отметить, что так называемый электронный гамильтониан, используемый в уравнении (2.5) будет параметрически зависеть от координат ядер.

Таким образом, мы получаем две взаимосвязанные задачи о состояниях электронов и о колебаниях решетки. Первая из них определяет энергию электронной подсистемы  $E_n$  при фиксированных координатах ядер  $\{\vec{R}\}$ . Данные энергии выступают в качестве потенциальной энергии в уравнении Шредингера для ядер.

# 2.1.2 Одноэлектронное приближение

Уравнение (2.5) является все еще очень сложной задачей многих тел. Для ее упрощения применяют одноэлектронное приближение. В настоящее время имеется несколько подходов для реализации этого приближения. Одним из наиболее эффективных подходов считается подход, построенный в рамках теории функционала плотности [76].

Основная идея теории функционала плотности – это использование электронной плотности:

$$n(\vec{r}) = \left\langle \psi(\vec{r}) \middle| \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \middle| \psi(\vec{r}) \right\rangle$$
(2.7)

вместо сложной волновой функции N частиц.

Согласно теореме Хоэнберга и Кона [77]:

• Энергия основного состояния многоэлектронной системы и все другие его свойства являются однозначными функционалами электронной плотности.

• Электронная плотность основного состояния многоэлектронной системы  $n(\vec{r})$  минимизирует функционал полной энергии  $E[n(\vec{r})]$  при условии сохранения числа частиц:  $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$ .

При использовании теории функционала плотности уравнение Шредингера (3.5) для многоэлектронной волновой функции сводится к одноэлектронному уравнению Кона-Шема:

$$\hat{H}_{KIII}\psi_{n}(\vec{r}) = \left(-\frac{h^{2}}{2m}\nabla^{2} + \hat{V}_{eff}(\{\vec{R}\},\vec{r})\right)\psi_{n}(\vec{r}) = \varepsilon_{n}\psi_{n}(\vec{r}), \qquad (2.8)$$

$$\hat{V}_{\text{eff}}(\{\vec{R}\},\vec{r}) = \hat{V}_{ext}(\{\vec{R}\},\vec{r}) + \hat{V}_{H}(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}), \qquad (2.9)$$

где  $\mathcal{E}_n$  – собственные значения энергии,  $\psi_n(\vec{r})$  – волновая функция описывающая состояние одного электрона.

Это уравнение имеет форму уравнения Шредингера для одной частицы, однако потенциал заменен эффективным потенциалом, содержащим три составляющие:

• внешний потенциал (взаимодействие ядер с электронами):

$$\hat{V}_{ext}(\{\vec{R}\},\vec{r}) = \hat{V}_{eL} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{\left|\vec{R}_I - \vec{r}_i\right|};$$
(2.10)

 потенциал Хартри (кулоновское взаимодействие электронов с электронами):

$$\hat{V}_{H}(\vec{r}) = 4\pi e^{2} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^{3}\vec{r}'; \qquad (2.11)$$

 обменно-корреляционный потенциал (обменно-кореляционные эффекты):

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial n(\vec{r})} \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] d^{3}\vec{r} . \qquad (2.12)$$

Здесь  $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$  – плотность обменно-корреляционного потенциала, точная форма которого неизвестна, однако для нее существует ряд интерполяционных формул, параметризаций [78];  $d^{3}\vec{r} \equiv dV$  – здесь и далее элементарный объем, в декартовых координатах равный dV = dxdydz, а в сферических –  $dV = r^{2} \sin \theta dr d\theta d\varphi$ .

Поскольку  $\hat{V}_{H}(\vec{r})$  и  $\hat{V}_{xc}(\vec{r})$  зависят от электронной плотности, которую и определяют, то мы должны искать эти потенциала, решая самосогласованную задачу.

# 2.1.3 Зонное приближение

Самосогласованное решение уравнения Шредингера (2.8)для одноэлектронных волновых функций все еще представляет собой очень сложную По математическую задачу. этой причине часто используют зонную аппроксимацию, т.е. решают уравнение Шрёдингера с кристаллическим потенциалом для некоторой элементарной ячейки заданного вида. Для данного приближения и классификации рассчитанных состояний используется аппарат теории групп.

Существуют два резко различных, но эквивалентных подхода к вычислению волновых функций электронов в рамках зонного приближения.

С одной стороны, можно разложить искомые волновые функции по полной системе функций типа блоховских, а затем определить коэффициенты разложения, потребовав, чтобы искомые функции удовлетворяли соответствующему уравнению Шрёдингера. Блоховские функции строятся согласно теореме Блоха: в периодическом потенциальном поле волновая функция  $\varphi_{\bar{k}}(\vec{r})$  может быть представлена в следующем виде:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r}), \qquad (2.13)$$

где  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  – периодическая функция, изменяющаяся согласно заданному периоду кристаллического потенциала, индекс  $\vec{k}$  помогает классифицировать состояния и выполняет роль волнового вектора  $\vec{k}$  электронов в кристалле.

С другой стороны, можно разложить волновые функции электронов в решетке по полной системе функций, удовлетворяющих уравнению Шрёдингера в элементарной ячейке, а затем найти коэффициенты разложения, потребовав, чтобы искомые функции удовлетворяли должным граничным условиям.

Методы расчета зонной структуры можно разделить на два класса – смотря по тому, какой из двух рассмотренных выше подходов в них используется. Метод сильно связанных электронов, метод ортогонализованных плоских волн, метод псевдопотенциала – все основаны на первом подходе, а метод ячеек, метод линеаризованных присоединенных плоских волн и метод функций Грина – на втором. Выбирать следует тот метод, в котором используется система базисных функций, позволяющая описать исследуемую функцию при наименьшем числе членов разложения. Использование, с одной стороны, мощных вычислительных машин, а с другой, – условий симметрии (упрощающих вычисления) позволяет в большинстве задач физики твердого тела получать точные результаты в пределах принятых аппроксимаций.

#### 2.2.1 Базисные функции

Как уже упоминалось выше, волновые функции электронов в кристалле, соответствующие волновому вектору  $\vec{k}$ , можно выразить через линейные комбинации базисных функций. Основное отличие всех существующих методов расчета электронной структуры определяется типом базисных функций, по



Рисунок 2.1 – Метод МТпотенциала: деление всего объема кристалла на два типа областей: межатомная область и область МТсфер

которым идет разложение волновой функции, и потенциала. Основной конструктивной идеей ЛППВ [79-81] метода является деление кристалла на области двух типов, как показано на рисунке 2.1. Для каждой из них используется свой вид базисных функций. Это обусловлено выбором специальным кристаллического потенциала в МТ-форме. А именно объём элементарной ячейки делится на две области: 1) области МТ-сфер, содержащие потенциалы ионных остовов (области наиболее сильного изменения потенциала), где потенциал считается

сферически симметричным; 2) межатомную область (область вне МТ-сфер), где потенциал полагается постоянным. Стоит отметить, что в наших расчетах вводилась некоторая поправка к потенциалам, связанная с тем, что в реальном кристалле в области МТ-сфер потенциал не сферически симметричен, а в межатомной области не равен константе.

При заданном потенциале базисные функции, по которым раскладывается искомая волновая функция электронов в кристалле, имеет вид:

$$\psi_{n,\vec{G}}(\vec{k},\vec{r}) = \begin{cases} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & \text{межатомная область} \\ \sum_{l,m} \left[ A_{l,m,\vec{G}}(\vec{k}) R_l(r) + B_{l,m,\vec{G}} \dot{R}_l(r) \right] Y_{l,m}(\theta,\varphi) & \text{область MT - сфер} \end{cases}$$
(2.14)

где l и m – соответственно, орбитальное и магнитное квантовые числа;  $\vec{k}$  – Блоховский волновой вектор;  $\vec{G}$  – вектор обратной решетки;  $A_{l,m,\vec{G}}(\vec{k})$  и  $B_{l,m,\vec{G}}(\vec{k})$  – коэффициенты разложения, определяемые из условия непрерывности волновых функций  $\psi(\vec{k}, \vec{r})$  и их производных по *r* на границах МТ-сфер;  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  – сферические функции;  $R_l(r)$  и  $\dot{R}_l(r) = \partial R_l / \partial E$  – решение радиального уравнения Шредингера и его производная по энергии *E*, соответственно, поскольку, как показали теоретические расчеты, радиальная функция зависит также от энергии электронов, т.е.  $R_l(r) = R(E, r)$ . Поэтому функции  $R(\varepsilon_n, r)$  могут быть разложены в ряд Тейлора по собственным значениям  $\varepsilon_n$  волновой функции электронов:

$$R_{l}(\vec{r}, E) = R_{l}(\vec{r}, \varepsilon_{n}) + \frac{\partial R_{l}(\vec{r}, \varepsilon_{n})}{\partial E} (E - \varepsilon_{n}) + \frac{\partial^{2} R_{l}(\vec{r}, \varepsilon_{n})}{\partial E^{2}} (E - \varepsilon_{n})^{2} + \dots (2.15)$$

Следовательно, метод ЛППВ предоставляет точность порядка  $(E - \varepsilon_n)^2$  в волновой функции. Поэтому, согласно вариационному принципу, точность в расчетах энергий зон порядка  $(E - \varepsilon_n)^4$ . Из-за этого высокого порядка линеаризация работает очень хорошо, даже в более широком энергетическом интервале и в большинстве случаев одного набора энергетических параметров достаточно для полного описания валентной зоны электронов.

Функции  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  и  $R_l(r)$  определяется из решения уравнения Шредингера для частицы в центральном поле, когда потенциальная энергия  $V(\vec{r}) = V(|\vec{r}|)$ :

$$\hat{H}\phi(\vec{r}) = \left(-\frac{h^2}{2m}\nabla^2 + V(|\vec{r}|)\right)\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}).$$
(2.16)

В сферических координатах оператор Лапласа  $\Delta = \nabla^2$  имеет вид:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$
 (2.17)

С другой стороны, из квантовой механики известно, что оператор квадрата момента импульса  $\hat{M}^2$  имеет следующий вид:

$$\hat{M}^{2} = -h^{2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^{2} \theta} \frac{\partial^{2}}{\partial \varphi^{2}} \right], \qquad (2.18)$$

И его собственными функциями являются так называемые сферические волновые функции  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ , т.е.

$$\hat{M}^{2}Y_{l,m}(\theta,\varphi) = M^{2}Y_{l,m}(\theta,\varphi) = h^{2}l(l+1)Y_{l,m}(\theta,\varphi), \qquad (2.19)$$

$$Y_{l,m}(\theta,\varphi) = C_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{i\varphi}$$
(2.20)

$$C_{lm} = \sqrt{\frac{(l - |m|)!(2l + 1)}{(l + |m|)!4\pi}}, \ P_l^{|m|}(x) = (1 - x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}P_l(x)}{dx^{|m|}} ,$$
$$P_l(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \frac{d^l}{dx^l} \left[ (x^2 - 1)^l \right]$$
(2.21)

Сравнивая между собой соотношения (2.16)-(2.18), можно переписать уравнение Шредингера (2.16) в следующем виде:

$$\hat{H}\phi(\vec{r}) = \left(-\frac{h^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{M}^2}{2mr^2} + V(|\vec{r}|)\right)\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}). \quad (2.22)$$

С другой стороны, из квантовой механики известно, что операторы Гамильтона  $\hat{H}$  с потенциалом вида  $V(|\vec{r}|)$  и оператор квадрата момента импульса  $\hat{M}^2$  коммутируют, т.е.

$$\left[\hat{H}, \hat{M}^2\right] = \hat{H}\hat{M}^2 - \hat{M}^2\hat{H} = 0 , \qquad (2.23)$$

а, следовательно, они могут иметь общую систему собственных функций, и мы можем записать

$$\phi(\vec{r}) = CY_{l,m}(\theta, \varphi) \equiv R_l(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$
(2.24)

Подставив (2.24) в уравнение (2.22) и проведя ряд преобразований, мы можем получить так называемое радиальное уравнение Шредингера для функции  $\phi(\vec{r})$ :

$$-\frac{h^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}R_l(r)\right) + \frac{h^2l(l+1)}{2mr^2}R_l(r) + V(|\vec{r}|)R_l(r) = ER_l(r).$$
(2.25)

Стоит напомнить, что в разложении (2.14) также присутствует производная  $\dot{R}_l(r)$  по энергии  $\varepsilon$  от решения радиального уравнения Шредингера. Существование дополнительного члена в разложении (2.14) определяется условием нормировки радиальных функций:

$$\langle R_l(r)|R_l(r)\rangle = \int_{0}^{R_{MT}} R_l^2(r)r^2dr = 1,$$
 (2.26)

где  $R_{MT}$  – радиус МТ-сферы. Взяв производную от (2.25) по энергии, можно легко показать, что  $R_l(r)$  и  $\dot{R}_l(r)$  ортогональны

$$2\int_{0}^{R_{MT}} R_{l}(r)\dot{R}_{l}(r)r^{2}dr = 0, \qquad (2.27)$$

и  $\dot{R}_l(r)$  является решением уравнения, подобного уравнению Шредингера, полученного путем взятия производной по энергии от (2.25):

$$-\frac{h^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\dot{R}_l(r)\right) + \frac{h^2l(l+1)}{2mr^2}\dot{R}_l(r) + V(|\vec{r}|)\dot{R}_l(r) = E\dot{R}_l(r).$$
(2.28)

Решение этого уравнения получается ортогональным  $R_l(r)$  и любая линейная комбинация  $\dot{R}_l(r)$  и  $R_l(r)$  также является решением уравнения (2.25). Так как  $R_l(r)$  и  $\dot{R}_l(r)$  сделаны ортогональными, базисные функции внутри сфер образуют полностью ортогональный базисный набор, угловые функции  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  также ортогональны. Таким образом, в методе ЛППВ каждая функция содержит плоскую волну в межатомной области плюс сумму функций, которые являются решениями уравнения Шредингера внутри МТ-сфер.

# 2.2.2 Схема самосогласованного расчета

В данной работе расчеты атомной и электронной структур чистого Zr и систем Zr–H, Zr–vac–H, Zr–He и Zr–He–H проводился в рамках теории функционала плотности [76] линеаризованным методом присоединенных плоских волн [79-81], реализованным в пакете программ FLEUR [82].

На рисунке 2.2 представлена блок-схема реализации самосогласованного расчета электронной плотности в кристалле. Задавая в качестве входных параметров положения атомов в элементарной ячейке кристалла и их порядковые номера в периодической таблице Д.И. Менделеева, рассчитываем атомные зарядовые плотности для следующих электронных конфигураций:  $Zr - 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$ ,  $H - 1s^1$ . Затем по принципу суперпозиции строим стартовую зарядовую плотность. Определяем кулоновский потенциал для стартовой зарядовой плотности из уравнения Пуассона. Складывая его с обменно-корреляционным потенциалом, вычисляем кристаллический потенциал  $V_{eff}$ , фигурирующий в

уравнении Кона-Шема (2.8). Обменно-корреляционные эффекты рассматривались в приближении обобщенного градиента в форме Пердью-Бурке-Ернцерхофа (потенциал PBE [83]).



Рисунок 2.2 – Блок-схема реализации процедуры самосогласования электронной плотности в кристалле [81]

Затем решаем уравнение Кона-Шема. Необходимо отметить, что при выполнении некоторых этапов расчета необходимо определять интегралы от различных величин ( $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \varepsilon_{n,\vec{k}}$ ) по зоне Бриллюэна. Для этого на каждой k итерации последовательно заданных волновых векторов для всех  $\psi_{n\vec{\nu}}(\vec{r}),$ функций рассчитывались значения энергии волновых  $\mathcal{E}_{n\vec{k}}$ И соответствующих некоторому набору *k*-точек в зоне Бриллюэна, а затем по этим точкам выполняется численное интегрирование (метод тетраэдронов [84]). Естественно, точность полученных интегралов будет тем выше, чем больший набор *k*-точек будет использован в расчете (сетка опорных точек при численном интегрировании будет более густой). С другой стороны, объем вычислений увеличивается пропорционально увеличению количества *k*-точек.

Зная значения коэффициентов разложения искомой волновой функции, находим новую электронную плотность  $F[n^{(m)}(\vec{r})]$ , и вычисляем среднеквадратичное отклонение между выходной и входной зарядовыми плотностями. Если разница между ними больше заданной величины, потенциал  $V_{eff}$  считается заново с использованием нового значение электронной плотности  $n^{(m+1)}(\vec{r})$ , определяемого как:

$$n^{(m+1)}(\vec{r}) = (1-\alpha)n^{(m)}(\vec{r}) + \alpha F[n^{(m)}(\vec{r})], \qquad (2.29)$$

где  $n^{m+1}$  и  $n^m$  – выходная и входная электронная плотность,  $F[n^{(m)}(\vec{r})]$  – функционал входной электронной плотности,  $\alpha = 0,05$  – коэффициент смешивания. Таким образом, с каждой итерацией получается более точное значение электронной плотности. Вышеописанная процедура самосогласования электронной плотности проводилась до достижения сходимости полной энергии не хуже 0,02 мэВ, что соответствовало сходимости зарядовой плотности не хуже  $10^{-3}$  электронов/Å<sup>3</sup>.

# 2.2.3 Решение уравнения Кона-Шема

Решать уравнение Кона-Шема (2.8), которое является дифференциальным уравнением второго порядка, является достаточно сложной задачей. Именно поэтому искомую волновую функцию раскладывают по полной системе функций. В нашем случае

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{|\vec{k}| \le |\vec{k}_{\max}|} C_{n,\vec{k},\vec{G}} \psi_{n,\vec{G}}(\vec{k},\vec{r}), \qquad (2.30)$$

где  $\vec{K} = \vec{G} + \vec{k}$ , таким образом, суммирование идет по векторам обратной решетки  $\vec{G}$ , поскольку уравнение Кона-Шема (2.8) решается для конкретного значения волнового вектора  $\vec{k}$ .

Среднее значение энергии системы электронов в кристалле определяется в квантовой механике следующим образом:

$$\overline{E} = \frac{\left\langle \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \middle| \hat{H}_{KIII} \middle| \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \right\rangle}{\left\langle \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \middle| \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \right\rangle} = \frac{\int \psi_{n,\vec{k}}^{*}(\vec{r}) \hat{H}_{KIII} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \mathrm{d}^{3}r}{\int \psi_{n,\vec{k}}^{*}(\vec{r}) \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \mathrm{d}^{3}r}$$
(2.31)

Дифференцируя данное выражение по коэффициентам разложения  $C_{n,\vec{k},\vec{G}}$ и приравнивая нулю полученную производную, мы получим систему линейных уравнений относительно коэффициентов разложения  $C_{n,\vec{k},\vec{G}}$ , которая будет определять состояние системы с минимальной энергией (иными словами мы минимизируем среднюю энергию системы по коэффициентам разложения  $C_{n,\vec{k},\vec{G}}$ ):

$$[\mathbf{H}(\vec{k}) - \overline{\mathbf{E}}\mathbf{S}(\vec{k})]\mathbf{C}_{n,\vec{k}} = 0, \qquad (2.32)$$

где  $\mathbf{H}(\vec{k})$  – матрица гамильтониан;  $\mathbf{S}(\vec{k})$  – матрица перекрывания;  $\mathbf{C}_{n,\vec{k}}$  – матрицастолбец, состоящая из коэффициентов разложения  $C_{n,\vec{k},\vec{G}}$ . В этом случае возможные значения энергии  $\overline{\mathbf{E}}$  при данном волновом векторе  $\vec{k}$  будут входить в систему как параметры. Таким образом, мы свели задачу о решении дифференциального уравнения второго порядка к задаче о решении системы линейных уравнений, а, как известно, решать систему линейных уравнений намного проще, чем дифференциальное уравнение второго порядка.

Матричные элементы в уравнении (2.32) определяются следующим образом:

$$H_{nn'} \left\langle \psi_{n,\vec{G}} \left( \vec{k}, \vec{r} \right) \hat{H}_{KIII} \middle| \psi_{n',\vec{G}} \left( \vec{k}, \vec{r} \right) \right\rangle, \qquad (2.33)$$

$$S_{nn'} = \left\langle \psi_{n,\vec{G}}\left(\vec{k},\vec{r}\right) \psi_{n',\vec{G}}\left(\vec{k},\vec{r}\right) \right\rangle, \qquad (2.34)$$

С учетом вида базисной функции (2.14) и того факта, что волновые функции, участвующие в разложении (2.30), ортонормированны, мы получаем, что гамильтониан Кона-Шема будет состоять из двух частей, соответствующих области МТ-сфер и межатомной области:

$$\mathbf{H}\left(\vec{k}\right) = \mathbf{H}_{MT}\left(\vec{k}\right) + \mathbf{H}_{I}\left(\vec{k}\right).$$
(2.35)

С другой стороны матрица перекрывания будет единичной, поскольку недиагональные элементы данной матрицы будут равны нулю за счет ортогональности функций  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ ,  $R_l(r)$  и  $\dot{R}_l(r)$  и  $e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}}$ , а значения

диагональных элементов будут определяться условием нормировки данных функций.

Таким образом, мы получим задачу о нахождении собственных векторов  $\bar{\rm E}$  матрицы гамильтониан  ${f H}(\vec{k})$ :

$$\mathbf{H}(\vec{k})\mathbf{C}_{\vec{k},n} = \overline{\mathbf{E}}\mathbf{C}_{\vec{k},n}, \qquad (2.36)$$

$$\overline{\mathbf{E}} = \overline{\mathbf{E}} \mathbf{S}(\vec{k}). \tag{2.37}$$

Диагонализируя матрицу гамильтониана  $\mathbf{H}(\vec{k})$ , мы получим собственные значения энергии для данного волнового вектора  $\vec{k}$ . Зная собственные значения  $\overline{\mathbf{E}}$ , мы достаточно легко из системы линейных уравнений (2.32) можем определить значения коэффициентов разложения  $\mathbf{C}_{\vec{k},n}$ . Таким образом, мы определяем искомую волновую функцию электронов, а, следовательно, и электронную плотность для данного значения волнового вектора  $\vec{k}$ .

#### 2.3 Параметры расчета атомной и электронной структур

Самосогласованные расчеты полной энергии чистого циркония и систем цирконий–водород (Zr–H), цирконий–вакансия (Zr–vac), цирконий–вакансия– водород (Zr–vac–H), цирконий–гелий (Zr–He) и цирконий–гелий–водород (Zr–He– H) проводились в рамках теории функционала электронной плотности [76] полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн [79-81], реализованном в пакете программ FLEUR [82]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердью-Бурке-Ернцерхофа (PBE) [83].

Радиусы МТ-сфер атомов Zr, He и H были выбраны равными 2.5 атомные единицы (a.e.), 1.0 а.е. и 1.0 а.е., соответственно, что позволяло атомам водорода и гелия свободно помещаться в междоузлиях кристаллической решетки α-Zr.

В разложении волновой функции внутри МТ-сфер по сферическим гармоникам учитывались члены вплоть до l = 8 для Zr и до l = 4 для H и He. Для достижения необходимой точности при расчете полной энергии параметр обрезания плосковолнового базиса  $k_{\text{max}}$  был выбран равным 4 а.е.<sup>-1</sup>, что

соответствовало более 170 базисным функциям (присоединенным плоским волнам) на атом.

В самосогласованных расчетах полной энергии чистого циркония с ГПУ, ГЦК, ОЦК структурой и в  $\Omega$ -фазе набор *k*-точек зоны Бриллюэна, использованный для расчета собственных значений гамильтониана на каждой итерации самосогласования, составлял 8×8×5, 8×8×5, 7×7×7, 5×5×8, соответственно. В случае систем Zr–vac, Zr–vac–H, Zr–H и Zr–He–H набор *k*-точек зоны Бриллюэна составлял 5×5×3.

Самосогласование электронной плотности считалось достигнутым, когда среднеквадратичное отклонение между входной и выходной зарядовыми плотностями валентных электронов становилось меньше 10<sup>-3</sup> электронов/Å<sup>3</sup>, что соответствовало сходимости полной энергии не хуже 0,02 мэВ. Релаксация решетки рассмотренных систем считалась завершенной, когда силы, действующие на каждый атом расчетной ячейки, становились меньше 50 мэВ/Å.

Плотности электронных состояний (ПЭС) Zr и системы Zr–H расчитывались линейным методом тетраэдров. Сглаживание ПЭС осуществлялось гауссианами со среднеквадратичной шириной 0,08 эВ.

# ГЛАВА 3. ВОДОРОД В α-Zr

### 3.1 Атомная структура Zr и твердого раствора Zr<sub>16</sub>H

При оптимизации атомной структуры чистого Zr был использован следующий факт: полная энергия любой системы в ее основном состоянии минимальна. Для удобства сравнения значений полной энергии кристалла чистого Zr расчетные элементарные ячейки были выбраны так, что в ГПУ-, ОЦК- и ГЦК- структурах они содержали два атома металла. В случае  $\Omega$ -фазы использовалась элементарная ячейка, содержащая три атома Zr. В случае системы Zr–H во всех структурах элементарная ячейка состояла из 16 атомов циркония и 1 атома водорода, размещенного либо в тетраэдрических, либо в октаэдрических междоузлиях решетки металла. Таким образом, были проведены расчеты полной энергии кристалла с различной структурой решетки в зависимости от его удельного объема  $V_0$  в случае чистого Zr и объема его элементарной ячейки в случае твердого раствора  $Zr_{16}$ H (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – Зависимость полной энергии *E*<sub>tot</sub> кристалла чистого Zr (*a*) и твердого раствора Zr<sub>16</sub>H (б) от удельного объема.

Из рисунка 3.1*а* видно, что при отсутствии внешнего давления кристалл Zr имеет ГПУ структуру ( $\alpha$ -фаза Zr). Под давлением (чему соответствует уменьшение объема V) наблюдается фазовый переход циркония из  $\alpha$ -фазы в  $\Omega$ фазу, а затем в  $\beta$ -фазу с ОЦК структурой, что хорошо согласуется с результатами экспериментальных и теоретических исследований [85-88]. Вычисленные значения параметров решетки (таблице 3.1) для кристаллических структур ГПУ-, ГШК-. ОШК-фаз решетки Zr находятся В хорошем согласии как с экспериментальными [54,57], так и с теоретическими результатами других работ [25,53,56]. Из рисунка 3.16 видно, что водороду при концентрациях ~ 6 ат.% энергетически наиболее выгодно размещаться в тетраэдрических междоузлиях циркония с ГПУ структурой. Но при гидростатическом сжатии на 1,5 % для атомов водорода энергетически наиболее выгодными становятся октаэдрические междоузлия, объем которых в четыре раза больше объема тетраэдрических междоузлий. При тетраэдрической координации водорода параметры ГПУ решетки циркония а и с увеличиваются, соответственно, на 0,19 и 0,80 % по сравнению с чистым металлом, а при октаэдрической – увеличивается на 0,40 % лишь параметр с (таблица 3.1). Также при гидростатическом сжатии кристалла на 21,1% наблюдается фазовый переход кристалла Zr<sub>16</sub>H из ГПУ в ГЦК структуру (рисунок 3.1б).

			1		
	Постоянные решетки, Å			Постоянные решетки, Å	
Система	Настоящий	Другие работы	Система	Настоящий	Другие работы
	расчет			расчет	
ГПУ Zr	<i>a</i> = 3,235	<i>a</i> = 3,230 [54]	ОЦК Zr	<i>a</i> = 3,572	<i>a</i> = 3,574 Å [57]
	<i>c</i> = 5,157	<i>c</i> = 5,145 [54]			<i>a</i> = 3,575 Å [53]
ГЦК Zr	<i>a</i> = 4,527	<i>a</i> = 4,52 [56]	Ω-фaзa Zr	<i>a</i> = 5,036	
		<i>a</i> = 4,532 [53]		<i>c</i> = 3,155	
ГПУ $Zr_{16}H^T$	<i>a</i> = 3,241	<i>a</i> = 3,246 [53]	ГПУ Zr <sub>16</sub> H <sup>0</sup>	<i>a</i> = 3,235	<i>a</i> = 3,244 [53]
	<i>c</i> = 5,198	<i>c</i> = 5,233 [53]		<i>c</i> = 5,178	<i>c</i> = 5,203 [53]
ГЦК Zr <sub>16</sub> H <sup>т</sup>	<i>a</i> = 4,545	<i>a</i> = 4,553 [53]	ГЦК Zr <sub>16</sub> H <sup>O</sup>	<i>a</i> = 4,534	<i>a</i> = 4,540 [53]
ОЦК Zr <sub>16</sub> H <sup>T</sup>	<i>a</i> = 3,602	<i>a</i> = 3,590 [53]	ОЦК Zr <sub>16</sub> H <sup>0</sup>	<i>a</i> = 3,595	<i>a</i> = 3,594 [53]

Таблица 3.1 – Параметры решетки чистого Zr и твердого раствора Zr<sub>16</sub>H с различной структурой

На рисунке 3.2 приведена расчетная ячейка системы Zr–H с ГПУ структурой, в которой указаны положения тетраэдрических и октаэдрических междоузлий, в которых находились атомы водорода. Для удобства обсуждения результатов все атомы Zr пронумерованы. Ячейка содержала 16 атомов металла и один атом водорода в тетраэдрическом или октаэдрическом междоузлии.



Рисунок 3.2 – Расчетная ячейка системы Zr–H. *а* и *с* – параметры расчетной ячейки Важность учета в нашем исследовании релаксации атомной структуры демонстрирует система Zr-H. Так 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 (~0,04-0,09 Å) и энергетически наиболее выгодным (на 34 мэВ) положением водорода становится тетраэдрическое междоузлие. Это хорошо согласуется с результатами эксперимента [89] и других теоретических работ [25,53]. Как показали наши расчеты, атом водорода в обоих междоузлиях при релаксации практически не смещается из центра соответствующего полиэдра. В случае тетраэдрической координации заметное смещение испытывают ближайшие к водороду атомы циркония в вершинах тетраэдра (рисунок 3a): атом 12 сдвигается на 0,09 Å, а атомы 5, 7 и 8 в основании тетраэдра – на 0,04 Å. Вместе с этим наблюдается смещение на 0.03 Å атома 4 в вершине соседнего тетраэдра с тем же основанием. При октаэдрической координации водорода атомы циркония испытывают меньшие смещения, но количество смещающихся атомов больше (рисунок 3b). Атомы 5, 6, 8 и 10, 11, 12 в вершинах октаэдра сдвигаются преимущественно в базальной плоскости на 0,04 Å, удаляясь от атома водорода в направлении ближайшей ГПУ пустоты. Смещение атомов 5, 6, 8 и 10, 11, 12 приводит к удалению от них атомов 1 и 15 на 0,03 Å.



Рисунок 3.3 – Схема релаксации решетки циркония вблизи атома водорода в тетраэдрическом (*a*) и октаэдрическом (*б*) междоузлиях системы Zr–H. Синие и голубые кружки – положение атомов Zr в чистом металле и в системе Zr–H, соответственно. Темно и светло красные кружки

– положение атомов H до и после релаксации решетки системы Zr–H, соответственно.

Величина смещения атомов в результате релаксации приведена в Å

#### 3.2 Плотность электронных состояний

На рисунке 3.4 представлены рассчитанные кривые плотности электронных состояний (ПЭС) чистого α-Zr и твердого раствора Zr<sub>16</sub>H с различным положением атома водорода. Из левой колонки рисунка 3.4 видно, что результаты, полученные для чистого Zr, хорошо согласуются с данными работ [56,90].

В трех верхних панелях рисунка 3.4 видно, что присутствие водорода заметно изменяет парциальные ПЭС в МТ-сферах Zr, ближайших к атому водорода. Так в области энергий ~ -6,5 эВ появляется значительный пик *p*-типа, обусловленный проникновением «хвостов» 1s состояния водорода в МТ-сферу металла. Отметим, парциальных ПЭС второй что В атомов циркония координационной сфере водорода (рис. 2) этот пик отсутствует. В области энергий от -5,5 эВ до 2,0 эВ в МТ-сфере водорода наблюдаются *p*-состояния, являющиеся, по-видимому, "хвостами" d-состояний атомов Zr. Выше 5,0 эВ в МТ-сфере водорода имеется пик ПЭС, порождаемый его 2*s*-состояниями.

59



Рисунок 3.4 – Плотность электронных состояний (ПЭС) чистого α-Zr (*a*) и твердого раствора Zr<sub>16</sub>H с тетраэдрической (*б*) и октаэдрической (*в*) координацией атомов H в ГПУ решетке металла. В трех верхних панелях показаны локальные парциальные плотности состояний *s*-, *p*- и *d*-типа в MT-сферах атома H (жирная красная линия) и атома Zr первой координационной сферы атома водорода (тонкая черная линия). В нижней панели приведена полная ПЭС в расчетной ячейке

Из анализа полной ПЭС (нижняя панель рисунка 3.4) можно видеть, что в результате размещения водорода в тетра- и октаэдрических междоузлиях решетки металла ниже дна валентной зоны Zr появляется узкий (шириной ~ 1,0 эВ) пик, соответствующий *s*-состояниям водорода, отделенный от валентных состояний металла щелью ~ 1,0 эВ. Присутствие водорода в решетке Zr уменьшает ширину валентной зоны металла примерно на 0,4 эВ при тетраэдрической и на 0,2 эВ при октаэдрической координации атома примеси. Вместе с этим наблюдается повышение ПЭС на уровне Ферми относительно значения для чистого циркония примерно на 2,0 и 2,5 состояния/эВ/ячейка для тетраэдрической и октаэдрической координации атома примерно. Последнее обстоятельство свидетельствует о более высокой степени металличности твердого раствора Zr<sub>16</sub>H по сравнению с чистым Zr.

60

## 3.3 Распределение зарядовой плотности

B работе вычислены пространственные распределения электронной плотности чистого Zr и твердого раствора Zr<sub>16</sub>H. На рисунке 3.5 представлены рассчитанные распределения электронной плотности чистого Zr и твердого раствора Zr<sub>16</sub>H с тетраэдрической и октаэдрической координацией атомов водорода в плоскости  $(11\overline{2}0)$ , проходящей через атомы циркония и водорода. На рисунке 3.6 приведены также распределения электронной плотности чистого Zr и твердого раствора Zr<sub>16</sub>H с тетраэдрической и октаэдрической координацией атомов водорода в плоскостях (0001), проходящих через атомы циркония (панели а, г, ж), тетраэдрические (панели б,  $\partial$ , з) и октаэдрические (панели в, e, u) междоузлия. Из анализа результатов, представленных на рисунках 3.5 и 3.6, видно, что растворение водорода вызывает заметное анизотропное изменение валентной зарядовой плотности Zr. Можно распределения видеть, что растворение водорода приводит к повышению зарядовой плотности в области между атомами водорода и соседними атомами циркония. Возникновение общего контура изолиний, охватывающего эти атомы, свидетельствует о формировании химической связи между ними. То есть растворение водорода в решетке циркония приводит к повышению степени ковалентности связей в металле, и как следствие к увеличению хрупкости материала.



Рисунок 3.5 – Распределение валентной зарядовой плотности чистого α-Zr (*a*) и твердого раствора Zr<sub>16</sub>H с тетраэдрической (*б*) и октаэдрической (*в*) координацией атома H в ГПУ решетке металла в плоскости (1120), проходящей через атомы водорода и циркония. Шкала градаций серого цвета приведена в единицах электрон/Бор<sup>3</sup>. Цифрами указаны номера атомов в расчетной ячейке



Рисунок 3.6 – Распределение плотностей валентного заряда чистого Zr (панели *a*, *б*, *в*) и твердого раствора Zr<sub>16</sub>H с тетраэдрической (панели *c*, *d*, *e*) и октаэдрической (панели *ж*, *з*, *u*) координацией атома водорода в плоскостях (0001), проходящих через атомы циркония, тетраэдрические и октаэдрические междоузлия, соответственно. Шкала градаций серого цвета приведена в единицах электрон/Бор<sup>3</sup>. Цифрами указаны номера атомов в расчетной ячейке

# 3.4 Химические сдвиги остовных уровней

Важную информацию о типе примесей и их влиянии на распределение электронной плотности в кристалле дают сдвиги энергии связи остовных электронов [91–92]. Экспериментально эти сдвиги определяются с помощью рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС) [93-94] и других спектроскопических методов. Более детальные сведения о сдвигах остовных уровней могут быть получены в рамках первопринципных полнопотенциальных расчётов. В настоящей работе была рассчитана энергия связи каждого остовного уровня атомов циркония в системе Zr–H по формуле

$$E_b = E_F - E_{core}, \qquad (3.1)$$

где *E*<sub>F</sub> – энергия Ферми в системе Zr–H, *E*<sub>core</sub> – энергия остовного состояния атома циркония. Сдвиги остовных уровней атомов Zr, вызванные присутствием водорода, вычислялись как

$$\delta E = E_b - E_b^{\ 0}, \qquad (3.2)$$

где  $E_b^0$  – энергии связи остовных уровней чистого циркония, (рассчитывалась также по формуле (3.1)).

Для анализа формирования величины сдвигов остовных уровней циркония в рассматриваемой системе мы разбили процесс образования дефекта на три стадии: образование дефекта, изменение объема и формы кристалла (изменение параметров решетки) и релаксация положений атомов в решетке. Сдвиги остовных уровней, обусловленные возникновением дефекта ( $\delta E_{def}$ ) в решетке циркония, изменением ее объема в результате этого ( $\delta E_{opt}$ ) и релаксацией положений атомов ( $\delta E_{relax}$ ), вычислялись по формулам

$$\delta E_{\rm def} = E_{\rm b}^{0} (Zr - X) - E_{\rm b} (Zr).$$
 (3.3)

$$\delta E_{\rm opt} = E_{\rm b}^{\rm opt}(Zr - X) - E_{\rm b}^{0}(Zr - X),$$
(3.4)

$$\delta E_{\text{relax}} = E_{b}(Zr - X) - E_{b}^{\text{opt}}(Zr - X).$$
(3.5)

где  $E_b^{0}(Zr-X)$  и  $E_b^{opt}(Zr-X)$  – энергии связи остовных уровней атомов металла системы Zr-X с параметрами решётки бездефектного чистого циркония и с оптимизированными параметрами решетки, соответственно.

Для определения характера остовных сдвигов в цирконии, обусловленных присутствием в нем водорода, в нашей расчетной ячейке (рисунок 3.2) были выделены все возможные координационные сферы атомов водорода при их концентрации в цирконии ~ 6 ат.%. Так в первой координационной сфере водорода в тетраэдрическом междоузлии находятся атом под номером 12 в вершине тетраэдра и атомы под номерами 5, 7 и 8 в основании тетраэдра (рисунок 3.2). Во второй координационной сфере водорода находится атом под номером 4 в вершине соседнего тетраэдра с тем же основанием. В третью координационную сферу входят атомы 6 и 9, 10, 11. Атомы под номерами 1, 2, 3 и 13, 15, 16

относятся, соответственно, к четвертой и пятой координационным сферам. Наиболее удаленный от водорода атом под номером 14 входит в шестую координационную сферу. При октаэдрической координации атома водорода ближайшие к нему атомы циркония обозначены номерами 5, 6, 8 и 10, 11, 12. Во второй координационной сфере лежат атомы под номерами 7 и 9, а атомы под номерами 2, 3, 4, 13, 14, 16 и 1, 15 принадлежат, соответственно, третьей и четвертой координационным сферам.



Рисунок 3.7 – Сдвиги остовных уровней атомов Zr в системе Zr–H с тетраэдрической (*a*) и октаэдрической (*б*) координацией атома водорода. Цифрами обозначены номера координационных сфер примеси водорода. 1*a* – атомы первой координационной сферы, лежащие в вершине тетраэдра, 1*b* – в его основании. 3*a* и 3*b* – атомы третьей координационной сферы, лежащие в одной базальной плоскости с вершиной тетраэдра и его основанием, соответственно.

Сдвиги энергий связи остовных уровней  $\delta E$  атомов циркония, вызванные присутствием водорода в тетраэдрических и октаэдрических междоузлиях, представлены, соответственно, на рисунках 3.7a и 3.76. Видно, 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. Для всех атомов величина этого сдвига слабо зависит от номера энергетического уровня. Вследствие этого при обсуждении причин сдвигов остовных уровней можно ограничиться рассмотрением только одного из этих состояний.

Для анализа упомянутых выше вкладов, обусловленных самим фактом появления примеси в решетке металла ( $\delta E_{def}$ ), уменьшением объема кристалла  $(\delta E_{opt})$  в результате этого и смещением атомов Zr из узлов идеальной решетки  $(\delta E_{\text{relax}})$ , в суммарный сдвиг  $\delta E$  мы ограничились рассмотрением состояния  $3d^{3/2}$ (последняя заполненная остовными электронами *d*-оболочка). Зависимость сдвигов  $\delta E_{def}$ ,  $\delta E_{opt}$  и  $\delta E_{relax}$  остовного уровня  $3d^{3/2}$  от расстояния между атомами водорода в тетраэдрическом и октаэдрическом междоузлиях металла и представлены на рисунках 3.8а и 3.9а, соответственно. Видно, что зависимость суммарного сдвига  $\delta E$  от расстояния имеет осциллирующий характер, который формируется на стадиях растворения водорода ( $\delta E_{def}$ ) и релаксации положений атомов ( $\delta E_{relax}$ ). Увеличение объёма кристалла смещает остовные уровни циркония на величину  $\delta E_{opt}$ , почти не зависящую от номера координационной сферы. Каждая рассматриваемая нами стадия вносит существенный вклад в формирование величины суммарного сдвига  $\delta E$ .



Рисунок 3.8 – (*a*) Сдвиги остовного  $3d_{3/2}$  уровня атомов циркония  $\delta E$ ,  $\delta E_{def}$ ,  $\delta E_{vol}$ ,  $\delta E_{rel}$  в системе Zr–H с водородом в тетраэдрических междоузлиях и (*б*) перенос заряда  $\delta Q$ ,  $\delta Q_{def}$ ,  $\delta Q_{vol}$ ,  $\delta Q_{rel}$  из(в) МТ-сфер(ы) атомов Zr в зависимости от расстояния между атомами металла и водородом



Рисунок 3.9 – То же, что и на рисунке 3.8 для системы Zr–H с водородом в октаэдрическом междоузлии

На рисунках 3.86 и 3.96 представлены зависимости переноса заряда  $\delta Q$ ,  $\delta Q_{\text{def}}$ ,  $\delta Q_{\text{opt}}$  и  $\delta Q_{\text{relax}}$  в МТ-сферы атомов циркония от расстояния до атома водорода в тетраэдическом и октаэдрическом междоузлиях, соответственно. Из анализа рисунков 3.8а и 3.86, 3.9а и 3.96 следует, что 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 уменьшения объема кристалла (зависимости  $\delta E_{opt}$  и  $\delta Q_{opt}$  от расстояния) и релаксации положений атомов (кривые  $\delta E_{\text{relax}}$  и  $\delta Q_{\text{relax}}$ ): эти зависимости почти идентичны при зеркальном отображении, формы их однотипны, а величины противоположны по знаку. То есть зависимости  $\delta E_{opt}$  и  $\delta Q_{opt}$ , а также  $\delta E_{relax}$  и  $\delta Q_{\text{relax}}$  от расстояния находятся в «противофазе». На рисунке 3.10 приведена зависимость сдвигов  $\delta E_{opt}$  и  $\delta E_{relax}$  от переноса заряда  $\delta Q_{opt}$  и  $\delta Q_{relax}$  в или из МТсфер атомов Zr. Из рисунка видно, что эта зависимость является практически линейной. Отметим, что аппроксимирующая прямая с угловым коэффициентом равным ( $-2,71\pm0,07$ ) eV/e пересекает начало координат, что свидетельствует о том, сдвиги остовных уровней на второй и третьей стадии обусловлены только переносом заряда в или из МТ-сфер атомов Zr. То есть при отсутствии переноса заряда сдвиги остовных уровней не наблюдаются.



Рисунок 3.10 – Сдвиги  $\delta E_{opt}$  и  $\delta E_{relax}$  в зависимости от переноса заряда  $\delta Q_{opt}$  и  $\delta Q_{relax}$  в или из МТ-сфер атомов Zr в системе Zr–H.

На стадии возникновения дефекта корреляция между сдвигом остовных уровней  $\delta E_{def}$  и переносом заряда  $\delta Q_{def}$  не прослеживается. Из рисунков 3.86 и 3.96 видно, что величина заряда  $\delta Q_{def}$  в МТ-сферах атомов Zr резко уменьшается с увеличением расстояния до атома Н и уже в атомах третьей координационной сферы величина  $\delta Q_{def}$  близка к нулю. В то же время, зависимость  $\delta E_{def}$  от (рисунки 3.8*a* 3.9а) имеет осциллирующий расстояния И характер И слабо/медленно затухает с увеличением расстояния. Наблюдаемый осциллирующий характер зависимости  $\delta E_{def}(r)$ , обусловлен тем фактом, что растворение водорода в цирконии приводит к образованию химической связи Zr-Н, 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 остовных уровней циркония В разных координационных сферах атома водорода.

# 3.5 Диффузия Н в α-Zr

#### 3.5.1 Методология расчета

Из-за малой массы атома Н механизм диффузии атома водорода зависит от рассматриваемого диапазона температур: при температуре ниже 300 К основным механизмом диффузии является квантовый эффект туннелирования, при высоких температурах – термически активируемый механизм [3]. В нашей работе рассматривался второй тип механизма диффузии водорода. Для расчета энергий, необходимых для смещения водорода в направлении диффузионного скачка между двумя близлежащими междоузлиями, мы предполагали, что смещение водорода происходит вдоль прямой, соединяющей эти междоузлия. Высота барьера  $E_{dif}$  в различных точках линии был определен следующим образом

$$E_{dif} = E_i - E_0, \tag{3.6}$$

где  $E_i$  – полная энергия элементарной ячейки с атомом водорода, расположенной в точке на линии смещения;  $E_0$  – полная энергия элементарной ячейки с атомом водорода в исходном междоузлии. Предполагалось, что при высоких температурах время диффузионного скачка намного меньше времени релаксации решетки. В результате, при сдвиге атома водорода вдоль линии, соединяющей соседние междоузлия, мы фиксировали атомы циркония в положениях, соответствующих ситуации, когда водород находится в начальном междоузлии.

Анализ структуры твердого раствора  $Zr_{16}H$  показал, что можно выделить всего пять возможных неэквивалентных друг другу диффузионных барьеров (рисунок 3.11). В частности, в  $\alpha$ -Zr имеется два барьера между тетраэдрическими междоузлиями: барьер в направлении гексагональной оси из  $T_1$  в  $T_2$ , обозначенный в работе как диффузионный барьер  $TT_z$ , и барьер между тетраэдрическими междоузлиями  $T_1$  и  $T_3$ , не лежащими ни в латеральной плоскости, ни в направлении гексагональной оси (диффузионный барьер  $TT_{xyz}$ ). Имеется также один барьер TO (OT) между тетраэдрическим  $T_1$  и октаэдрическим  $O_1$  междоузлиями (и наоборот). Между октаэдрическими междоузлиями существует также два неэквивалентных барьера: в направлении гексагональной оси из  $O_1$  в  $O_2$ , обозначенный как  $OO_z$ , и в латеральной плоскости между  $O_1$  и  $O_3$ , обозначенный в работе как  $OO_{xy}$ .



Рисунок 3.11 – Неэквивалентные направления диффузионных скачков: атом циркония – светлый кружок, атом водород – черный кружок; литерами *O* и *T* отмечены октаэдрические и тетраэдрические координации атома водорода, соответственно. *a* и *c* – параметры расчетной ячейки

Согласно теории переходного состояния [95] коэффициент диффузии зависит от параметров диффузионных скачков и температуры *T* как

$$D = D_0 \exp(-\frac{E_a}{k_B T}) \tag{3.7}$$

где  $E_a$  – высота диффузионного барьера;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель, определяемый как

$$D_0 = \frac{n}{6} d^2 \frac{\prod_{i=1}^{3N} v_i}{\prod_{i=1}^{3N-1} v_i^*}$$
(3.8)

где n/6 – геометрический фактор, учитывающий количество n возможных однотипных переходов из рассматриваемого междоузлия; d – длина диффузионного скачка;  $v_i$  и  $v^*_i$  – частоты осцилляций атомов в рассматриваемой ячейки, состоящей из N атомов, при размещении диффундирующего атома в междоузлии и седловой точке, соответственно. Считая, что на атом водорода при его небольших смещениях из положения равновесия действуют упругие силы,

величина v оценивалась в нашей работе с помощью квадратичной аппроксимации зависимости энергии  $E_{dif}$  от величины смещения r атома водорода из положения равновесия в направлении «седловой» точки.

Поскольку масса водорода много меньше массы циркония, то мы можем пренебречь влиянием смещения атома водорода из междоузлия на частоты осцилляций атомов циркония. В этом случае в выражении (3.8) останутся только частоты осцилляций атома водорода. Расчеты частот осцилляций атома водорода в междоузлии показали, что энергия нулевых колебаний hv/2 атома водорода в междоузлиях решетки циркония сопоставима с величиной kT в диапазоне температур 300-800К. В этом случае согласно работе [96] коэффициент диффузии водорода в решетке металла может быть выражен как

$$D = \frac{n}{6}d^2 \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_a - \frac{hv}{2}}{k_B T}\right).$$
(3.9)

Как уже упоминалось выше, в ГПУ решетке есть шесть возможных не эквивалентных друг другу направлений диффузионных скачков, каждый из которых при высоких температурах может давать значительный вклад в суммарный коэффициент диффузии. Чтобы рассчитать вклад различных диффузионных скачков в суммарный коэффициент диффузии, рассмотрим первый закон Фика при диффузии частиц в направлении орта *i* 

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C = -D\frac{\partial C}{\partial x}\vec{i}$$
(3.10)

где  $\vec{J}$  – плотность потока частиц, D – коэффициент диффузии, C – концентрация диффундирующих частиц.

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*<sub>1</sub> и *D*<sub>2</sub>, суммарная плотность потока частиц будет определяться как

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2. \tag{3.11}$$

Расписывая  $\vec{J}_1$  и  $\vec{J}_2$  согласно первому закону Фика (3.10), получаем

$$-D\frac{\partial C}{\partial x}\vec{i} = -D_1\frac{\partial C}{\partial x}\vec{i} - D_2\frac{\partial C}{\partial x}\vec{i}$$
(3.12)

ИЛИ

$$D = D_1 + D_2, (3.13)$$

т.е. если диффузионные скачки осуществляются из одного междоузлия в другое посредством двух диффузионных скачков, осуществляемых параллельно друг другу, то суммарный коэффициент диффузии определяется как сумма коэффициентов диффузии для каждого скачка.

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 градиент концентрации  $\frac{\partial C}{\partial x}$  будет определяться как

$$\frac{\partial C}{\partial x}\vec{i} = \frac{\partial C_1}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial C_2}{\partial x}\vec{i}.$$
(3.14)

Выражая  $\frac{\partial C_1}{\partial x}$  и  $\frac{\partial C_2}{\partial x}$  из первого закона Фика (3.10), получаем

$$-\frac{\vec{J}}{D} = -\frac{\vec{J}_1}{D_1} - \frac{\vec{J}_2}{D_2} \quad . \tag{3.15}$$

Поскольку при последовательном осуществлении диффузионных скачков  $\vec{J} = \vec{J}_1 = \vec{J}_2$ , то

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2},\tag{3.16}$$

т.е. если диффузионные скачки осуществляются из одного междоузлия в другое посредством двух последовательно идущих диффузионных скачков, то суммарный коэффициент диффузии определяется как величина обратная сумме величин обратных коэффициентам диффузии для каждого скачка.

Для оценки суммарного коэффициента диффузии в качестве элементарного перемещения  $\partial x$  атома водорода в решетке циркония мы

рассматриваем перемещение на величину постоянной решетки. В этом случае, атом водорода перемещается в результате диффузии в точно такое междоузлие, как и то в котором он находился первоначально, но в соседней элементарной ячейке. Учитывая, что миграция атомов водорода через октаэдрические и тетраэдрические междоузлия осуществляется независимо друг от друга, то суммарный коэффициент диффузии согласно выражению (3.16) может быть определен как

$$D = D^{O-O} + D^{T-T}, (3.17)$$

где  $D^{O-O}$  ( $D^{T-T}$ ) – коэффициент диффузии, характеризующий перемещение из одного октаэдрического (тетраэдрического) междоузлия в соответствующее другое междоузлие в соседней элементарной ячейке. Отметим, что эти коэффициенты диффузии будут различны в базальной плоскости и вдоль гексагональной оси *c*. Таким образом, согласно представленным на рисунке 3.12 комбинациям диффузионных скачков, мы рассчитали коэффициенты диффузии как в базальной плоскости ( $D^{O-O}_{xy}$  и  $D^{T-T}_{xy}$ ), так и вдоль гексагональной оси *c* ( $D^{O-O}_{z}$  и  $D^{T-T}_{z}$ ) по формулам:

$$D_{z}^{O-O} = \frac{1}{2} \left( D_{OOz} + \frac{3 \cdot D_{TTz} \cdot D_{TO} \cdot D_{OT}}{D_{TO} \cdot D_{OT} + D_{TTz} \cdot D_{OT} + D_{TTz} \cdot D_{TO}} \right)$$
(3.18)

$$D_{z}^{T-T} = \left[\frac{1}{D_{TTz}} + \left(\frac{3 \cdot D_{TTxyz} \cdot D_{TTz}}{D_{TTxyz} + 2 \cdot D_{TTz}} + \frac{3 \cdot D_{TTxyz} \cdot D_{TO} \cdot D_{OT}}{D_{TO} \cdot D_{OT} + D_{TTxyz} \cdot D_{OT} + D_{TTxyz} \cdot D_{TO}}\right)^{-1}\right]^{-1}$$
(3.19)

$$D_{xy}^{O-O} = D_{OOxy} + \frac{2 \cdot D_{TO} \cdot D_{OT}}{D_{TO} + D_{OT}}$$
(3.20)

$$D_{xy}^{T-T} = 0,5 \cdot D_{TTxyz} + \frac{D_{TO} \cdot D_{OT}}{D_{TO} + D_{OT}}$$
(3.21)


Рисунок 3.12 – Комбинации диффузионных скачков атома водорода в ГПУ решетке циркония, рассмотренные в работе для расчета коэффициентов диффузии  $D^{O-O}_{z}(a), D^{T-T}_{z}(b), D^{O-O}_{xy}(b)$  и  $D^{T-T}_{xy}(z)$ .

## 3.5.2 Диффузионные барьеры

На рисунке 3.13 показаны рассчитанные барьеры диффузии для атомов водорода в твердом растворе  $Zr_{16}H$ . Можно видеть, что минимальный барьер диффузии в  $\alpha$ -фазе соответствует переходу атома водорода из одного тетраэдрического междоузлия в другое вдоль гексагональной оси (величина барьера  $TT_z$  составляет 0,270 эВ). Однако из рисунка 3.11 видно, что данный

73

переход не позволяет атому водорода перемещаться по всему объему кристалла. В качестве основного пути миграции атома водорода может считаться переход *TO*, величина барьера которого составляет 0,466 эВ. В твердом растворе Zr<sub>16</sub>H существует диффузионный барьер, несколько превышающий барьер TO(величина барьера  $O_1 - O_2$ составляет 0,563 эВ). Величины остальных диффузионных барьеров  $TT_{xyz}$  и  $OO_{xy}$  превышает 1,5 эВ. Таким образом, можно заключить, что для α-Zr барьеры диффузии в латеральной плоскости больше барьеров вдоль гексагональной оси на в 3-5 раз. Поскольку согласно результатам, как наших расчетов, так и других работ водород в равновесном состоянии располагается в тетраэдрических междоузлиях α-Zr, то наиболее вероятным путями диффузии атома водорода являются переходы тетрапора – октапора – тетрапора. Также вполне возможны переходы тетрапора – октапора – октапора – тетрапора, осуществляемые вдоль гексагональной оси. Данный механизм диффузии атома водорода в чистом цирконии позволяет объяснить образование в  $\alpha$ -фазе циркония (при концентрациях ниже X = 0,15) при низких температурах (ниже –123°C) упорядоченные вдоль гексагональной оси цепочкообразные структуры структуры (так называемые компактных пар), формируемые устойчивыми единицами (парами) H-Zr-H [97]. Результаты расчетов всех необходимых параметров диффузионных скачков представлены в таблице 3.2.

Лиффузионный	Параметры				
аканок	Энергия активации	Длина скачка	Частота		
Скачок	$E_a$ , эВ	$d, \mathrm{\AA}$	осцилляций v, ТГц		
TTz	0,270	1,296	31,490		
TT <sub>xyz</sub>	1,445	2,270	34,948		
ТО	0,466	1,978	30,762		
OT	0,463	1,972	20,004		
<i>OO</i> z	0,563	2,590	22,647		
<i>OO</i> <sub>xy</sub>	1,670	3,227	20,618		

Таблица 3.2 – Геометрические и энергетические параметры диффузионных скачков



Рисунок 3.13 – Профили барьеров диффузии для атомов водорода в твердом растворе ZrH<sub>0.0625</sub> (α-фаза): *a* – барьер *TT*<sub>z</sub> вдоль гексагональной оси; *б* – барьер *OO*<sub>z</sub> вдоль гексагональной оси; *в* – барьер *TO*; *c* – барьер *OT*; *д* – барьер *TT*<sub>xvz</sub>; *е* – барьер *OO*<sub>xv</sub> в базальной плоскости

## 3.5.3 Коэффициенты диффузии

Результаты расчетов температурной зависимости коэффициента диффузии водорода в  $\alpha$ -фазе циркония представлены на рисунке 3.14 в сравнении с результатами экспериментальных исследований. Из рисунка видно, что полученные теоретические зависимости хорошо согласуются с результатами экспериментов [98-99] в диапазоне температур 530-670 К. При более высоких температурах рассчитанные значение коэффициентов диффузии завышены по сравнению с экспериментальными результатами на 30-70%. Разработанная методика расчета коэффициентов диффузии позволяет выявить зависимость отношения коэффициентов диффузии водорода вдоль гексагональной оси ( $D_c$ ) и в базальной плоскости ( $D_{xy}$ ) ГПУ решетки металла от температуры (рисунок 3.15). Из рисунка 3.15 видно, что с ростом температуры это отношение уменьшается от 1,37 при 500 К до 1,08 при 720 К. Этот факт объясняется тем, что при увеличении температуры начинают играть существенную роль в диффузии водорода высокоэнергетические барьеры  $D^{O-O}_{xy}$  и  $D^{T-T}_{xy}$ , которые характеризуют диффузию водорода в базальной плоскости.



Рисунок 3.14 – Зависимость коэффициента диффузии от величины обратной температуре



Рисунок 3.15 – Зависимость отношения коэффициентов диффузии вдоль гексагональной оси (*D<sub>z</sub>*) и в базальной плоскости (*D<sub>xy</sub>*) от температуры

Для более детального анализа полученных результатов в таблице 3.3 представлены результаты расчетов параметров аррениусовской зависимости коэффициентов диффузии от температуры. Анализ таблицы 3.3 показал, что рассчитанные значения энергии активации диффузии Q хорошо согласуются с результатами экспериментов [65,98] и превышают на 35% (50%) соответствующее значение Q из эксперимента [99]. Значение предэкспоненциального множителя  $D_0$ , рассчитанные в настоящей работе, превышают в некоторых случаях на порядок соответствующие экспериментальные значения. Это объясняется тем, что в наших расчетах не учитывались тепловое расширение решетки и смещения атомов циркония в процессе диффузионного скачка атома водорода.

	Настоящий расчет		a-Zr	a-Zr	Zircalov-2
Параметры	Вдоль	В базальной	жсп [98]	аксп [65]	эксп [99]
	гексагональной оси <i>z</i>	плоскости ху	5Ken. [90]	5ken. [05]	5ken. [77]
<i>D</i> 0, 10 <sup>-3</sup> см <sup>2</sup> /с	7,74	16,14	1,09	7,0	0,71
Q, кДж/моль	40,534	45,565	47,69	44,37	29,53

Таблица 3.3 – Параметры в уравнении Аррениуса  $D^{tot} = D_0 \exp(-Q/kT)$ 

### Выводы по главе 3

1. Системе цирконий–водород при концентрации водорода ~ 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. Растворение водорода в цирконии приводит к сдвигам остовных уровней атомов металла, как к большим, так и к меньшим энергиям связи на величину, не превышающую 0,07 эВ. 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 α-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 α-Zr являются скачки между тетраэдрическим и октаэдрическим междоузлиями (величина барьера ~ 0,47 эВ), а также между октаэдрическими междоузлиями вдоль гексагональной оси (величина барьера ~ 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*<sub>z</sub> и в базальной плоскости *D*<sub>xy</sub>:

$$D_{z} = 7,74 \cdot 10^{-3} \frac{cM^{2}}{c} \exp(-\frac{40,534 \kappa \not \square \mathcal{H} / MOЛb}{RT})$$
 И
$$D_{xy} = 16,14 \cdot 10^{-3} \frac{cM^{2}}{c} \exp(-\frac{45,565 \kappa \not \square \mathcal{H} / MOЛb}{RT}).$$

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 K) до 1,08 (при 720 K).

## ГЛАВА 4. СИСТЕМА α-Zr-vac-H И α-Zr-He-H

## 4.1 Система Zr-vac-H

Расчетные ячейки систем Zr–H, Zr–vac и Zr–vac–H представляли собой блок элементарных ячеек ГПУ решетки циркония  $2\times2\times2$  (рисунок 4.1). Для удобства обсуждения результатов атомы циркония на рисунках пронумерованы. В случае циркония с вакансиями (Zr–vac) один из узлов (12) решетки *v* был вакантным, так что расчетная ячейка содержала 15 атомов Zr. 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 О междоузлиях (рисунок 4.1). Рассмотренные тетраэдрические междоузлия, как видно из рисунка 4.1, отличаются друг от друга своим положением относительно вакансии.



Рисунок 4.1 – Расчетная ячейка системы Zr–vac–H, где атомы водорода занимают либо тетраэдрические (T, T1, T2 и T3), либо октаэдрические (O) междоузлия; *а* и *с* – параметры расчетной ячейки

# 4.1.1 Оптимизация параметров решетки и релаксация атомной структуры

В работе были оптимизированы значения параметров решетки системы Zr– vac–H в зависимости от взаимного расположения атома водорода и вакансии. Результаты расчетов представлены в таблице 4.1. Получено, что образование вакансии вызывает сокращение объема кристалла, уменьшая параметры а и с, соответственно, на 0,50 и 1,70 %. Растворение водорода в системе Zr-vac может приводить как к увеличению, так и к уменьшению параметров решетки в зависимости от занимаемого им междоузлия (таблица 4.1). Так при размещении водорода в тетраэдрических междоузлиях Т1 и Т2, ближайших к вакансии, наблюдается увеличение параметра a на 0,50 и 0,22 % и уменьшение параметра cна 0,26 и 0,16 %, соответственно. Размещение водорода в ближайшем к вакансии междоузлии и удаленном октаэдрическом от нее на расстояние а тетраэдрическом междоузлии ТЗ приводит к увеличению параметров решетки практически на ту же величину, как и в бездефектном металле. В случае, когда атом водорода находится в центре вакансии, параметр а практически не изменяется, а параметр c уменьшается на 0,75 %.

Таблица 4.1 – Параметры решетки системы Zr-vac-H

Система	Zr-H <sup>vac</sup>	Zr-vac-H <sup>T1</sup>	Zr-vac-H <sup>T2</sup>	Zr-vac-H <sup>T3</sup>	Zr-vac-H <sup>O</sup>
Параметры	<i>a</i> = 3,22	<i>a</i> = 3,235	<i>a</i> = 3,226	<i>a</i> = 3,227	<i>a</i> = 3,218
решетки, Å	<i>c</i> = 5,029	<i>c</i> = 5,054	<i>c</i> = 5,059	<i>c</i> = 5,115	<i>c</i> = 5,091

Образование вакансии вызывает заметное искажение кристаллической решетки металла (рисунок 4.2), как в слое, где она находится, так и в соседних слоях. Атомы 9, 10 и 11 в вершинах шестиугольника, в центре которого находится вакансия, сдвигаются в направлении ближайшей ГПУ пустоты на 0,08 Å. Атомы 5, 7 и 8, а также 13, 15 и 16, находящиеся в соседних слоях, приближаются к вакансии на 0,05 Å, смещаясь преимущественно вдоль гексагональной оси. Также наблюдается незначительное смещение атомов 1, 2 и 3 на 0,03 Å в направлении ГЦК пустот.



Рисунок 4.2 – Схема релаксации решетки циркония вблизи вакансии в системе Zr–vac. Синие и голубые кружки – положение атомов Zr в чистом металле и в системе Zr–v, соответственно. Величина смещения атомов в результате релаксации приведена в Å

Важность учета релаксационных эффектов демонстрирует также и система Zr-vac-H. Расчеты ее полной энергии без учета релаксации решетки металла показали, что наиболее энергетически выгодным положением водорода является ближайшее к вакансии октаэдрическое междоузлие, которое на 28 мэВ выгоднее тетраэдрического междоузлия T2 и более чем на 115 мэВ – междоузлий T1 и T3. В результате релаксации наиболее предпочтительным положением водорода становится междоузлие T2, где полная энергия системы Zr-vac-H на 70 мэВ меньше, чем при октаэдрической координации.

Наличие в системе Zr–vac–H обоих типов дефектов (растворённого водорода и вакансий) приводит к увеличению степени релаксации решетки металла. В системе Zr–vac–H<sup>T1</sup> (рисунок 4.3*a*) большая часть атомов циркония, участвующих в релаксации, смещается подобно тому, как это происходит в системе Zr–v. Присутствие водорода проявляется в изменении направления и величины смещения, ближайших к нему, атомов металла 5, 7 и 8, отклоняя его в сторону вакансии и увеличивая на 0,03 Å. Кроме того, водород вызывает сдвиг атома 4, как и в системе Zr–H<sup>T</sup> (рисунок 2*a*), однако этот сдвиг почти в 3 раза больше. Смещение атома 4 приводит к незначительному сдвигу от него атомов

13, 15 и 16 на 0,03 Å. Также наблюдается незначительное смещение атома 6 (на 0,03 Å) в направлении базальной плоскости с атомами 1, 2 и 3. В свою очередь, влияние вакансии на положение атома водорода выражается в его заметном сдвиге (на 0,30 Å) из центра тетраэдра в направлении вакансии.



Рисунок 4.3 – Схема релаксации решетки циркония вблизи комплекса водородвакансия при тетраэдрической T1 (*a*), T2 (*б*), T3 (*в*) и октаэдрической O (*г*) координациях атома

Н. Синие и голубые кружки – положение атомов Zr в системах Zr-vac и Zr-vac-H, соответственно. Темно и светло красные кружки – положение атомов H в чистом металле и в системе Zr-vac-H, соответственно. Величина смещения атомов в результате релаксации приведена в Å Наибольшее влияние вакансий и водорода на релаксацию решетки металла наблюдается в системе Zr–vac– $H^{T2}$  (рисунок 4.3*б*). В этом случае атом водорода в результате релаксации смещается из центра тетраэдра на 0,62 Å вдоль гексагональной оси и попадает в базальную плоскость, в которой сдвигается в направлении вакансии на 0,15 Å. При этом в базальной плоскости ближайшие к водороду атомы циркония 10 и 11 смещаются от него на 0,11 Å, но не в ГПУ пустоту, как в случае Zr–vac, а в ГЦК пустоту, как в системе Zr–H<sup>T</sup>. Это приводит к смещению атома 9, лежащего в этой же плоскости, на 0,09 Å и сдвигу атомов 5, 8 и 13, 16 в соседних слоях в сторону от вакансии на 0,03 Å, соответственно. Значительное влияние водорода испытывают также атомы 15 и 7, лежащие над и под ним в соседних слоях: в отличие от системы Zr–v, где эти атомы смещаются преимущественно вдоль гексагональной оси, их сдвиг происходит в направлении вакансии и составляет 0,06 Å. Это, в свою очередь, приводит к смещению атомов 2, 3 и 4 на 0,04 Å.

При расположении водорода в тетраэдрическом междоузлии T3 (рисунок 4.3*в*) наблюдаются смещения атомов циркония 9, 10, 11 (на 0,06 Å) и атомов 14 (на 0,04 Å) и 6 (на 0,10 Å) (рисунок 4.1), соответствующих атомам 5, 7, 8 и атомам 4 и 12 в системе Zr–H<sup>T</sup> (рисунок 4.2*a*). Влияние водорода на релаксацию решетки металла вблизи вакансии проявляется в смещении атомов 5, 7 и 8 в направлении от вакансии на 0,03 Å. Наблюдается также смещение атома водорода вдоль гексагональной оси из центра тетраэдра к его вершине (атому 6, рисунок 4.1) на 0,04 Å.

Совместное влияние вакансий и водорода на релаксацию решетки металла в системе Zr-vac- $H^{O}$  (рисунок 4.3*г*) проявляется в уменьшении по сравнению с системой Zr-vac в два раза атомов 10 и 11 в базальной плоскости и их сдвиге на 0,02 Å вдоль гексагональной оси. При этом почти на треть увеличивается смещение атома 9. Присутствие водорода усиливает также смещения атома 7 в 2 раза и значительно смещает атомы 5, 8 и 15 (0,06 и 0,08 Å, соответственно) в стороны от вакансии. Это вызывает смещение атома 1 на 0,05 Å. Влияние вакансии проявляется также в значительном смещении (0,13 Å) атома водорода из центра октаэдра вдоль его оси симметрии, проходящей через вакантный узел, в направлении атома 6 (рисунок 4.3*в*). Заметим, что при тетраэдрической координации T1 и T2 атом водорода в результате релаксации сдвигается в направлении вакансии.

В случае, когда атом водорода размещался в вакансии (система Zr–H<sup>vac</sup>), даже небольшие его смещения из центра вакансии приводили к возникновению сил, сдвигающих атом Н в ближайшее междоузлие, что свидетельствует о неустойчивости этой конфигурации комплекса водород-вакансия в цирконии.

## 4.1.2 Энергетика

Для исследования взаимного влияния водорода и вакансий на энергетику их взаимодействия с цирконием были рассчитаны энергия связи водорода  $E_{\rm H}$  с Zr и системой Zr–vac

$$E_{\rm H} = E({\rm Zr}_{N-x}) + \frac{1}{2}E({\rm H}_2) - E({\rm Zr}_{N-x}{\rm H}), \qquad (4.1)$$

энергия образования вакансии E<sub>v</sub> в Zr и системе Zr–H

$$E_{\rm vac} = E(\operatorname{Zr}_{\rm N-x}) - \frac{N-x}{N} E(\operatorname{Zr}_{\rm N})$$
(4.2)

$$E_{\rm vac} = E(\operatorname{Zr}_{\rm N-x} H) + \frac{x}{N} E(\operatorname{Zr}_{\rm N}) - E(\operatorname{Zr}_{\rm N} H)$$
(4.3)

и энергия связи водорода с вакансией Е<sub>н-v</sub> в цирконии

$$E_{\text{H-vac}} = E(\text{Zr}_{\text{N}}\text{H}) + E(\text{Zr}_{\text{N-x}}) - E(\text{Zr}_{\text{N}}) - E(\text{Zr}_{\text{N-x}}\text{H}), \qquad (4.4)$$

где  $E(Zr_N)$ ,  $E(Zr_NH)$ ,  $E(Zr_{N-x})$  и  $E(Zr_{N-x}H)$  – полные энергии, соответственно, чистого  $\alpha$ -Zr и систем Zr-H, Zr- $\nu$  и Zr- $H-\nu$  с концентрацией вакансий x/N ( x и N – количество вакансий и узлов решетки в расчетной ячейке, соответственно),  $E(H_2)$  – энергия молекулы водорода.

Результаты расчета энергии связи водорода с системой Zr-vac представлены в таблице 4.2. Из таблицы 4.2 видно, что наличие вакансий в металле увеличивает энергию связи водорода с цирконием на 23, 58 и 20% в тетраэдрических T1, T2 и T3, соответственно, и на 53% в октаэдрическом междоузлиях по сравнению с бездефектным кристаллом. Энергия связи циркония

с водородом вблизи вакансии (междоузлия T1, T2 и O) больше, чем вдали от нее (междоузлие T3). При этом наибольшее значение  $E_{\rm H}$  соответствует размещению атома водорода в тетраэдрическом междоузлии T2. Энергия связи циркония с водородом, находящимся в вакансии, отрицательна (-0,603 эВ), то есть для размещения атома водорода в вакансии необходимо затратить энергию.

Система	Zr–H <sup>T</sup>	Zr–H <sup>O</sup>	Zr–H <sup>vac</sup>	Zr-vac-H <sup>T1</sup>	Zr-vac-H <sup>T2</sup>	Zr-vac-H <sup>T3</sup>	Zr-vac-H <sup>O</sup>
Настоящая работа	0,426	0,392	-0,603	0,522	0,671	0,512	0,601
Другие расчеты	0,609 [25] 0,45 [53]	0,549 [25] 0,35 [53]	_	_	_	_	_
Эксперимент	0,3 [88] 0,66 [100]	—	_	—	—	—	—

Таблица 4.2 – Энергия связи водорода *E*<sub>H</sub> (в эВ) в цирконии

Значения энергии образования вакансии в Zr и системе Zr–H представлены в таблице 4.3. Рассчитанное нами значение  $E_{vac}$  в Zr хорошо согласуется с результатами теоретических исследований [24], и вполне разумно – с данными экспериментов [101,102]. Присутствие водорода в цирконии понижает эту энергию для ближайших к нему атомов металла на величину порядка 0,14– 0,29 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. Аналогичные результаты были получены в псевдопотенциальных расчетах [103] для ГЦК металлов, где образование гидридов понижает энергию образования вакансий на 0,8–4,2 эВ.

Система	Zr–v	Zr-vac-H <sup>T1</sup>	Zr-vac-H <sup>T2</sup>	Zr-vac-H <sup>T3</sup>	Zr-vac-H <sup>O</sup>
Настоящая работа	2,096	1,960	1,811	2,010	1,887
Другие расчеты	2,04 [24]	—	_	—	_
Эксперимент	≥ 1,5 [101,102]	_	_	_	_

Таблица 4.3 – Энергия образования вакансии *E*<sub>vac</sub> (в эВ) в Zr и в системе Zr–H

В таблице 4.4 представлены результаты расчетов энергии связи водорода с вакансией в цирконии. Отрицательное значение этой величины в системе Zr–H<sup>vac</sup> свидетельствует о неустойчивом положении водорода в вакансии, что уже отмечалось при обсуждении эффектов релаксации, и согласуется с результатами расчетов для Ti [23] и Zr [24]. В случае расположения водорода в междоузлиях величина  $E_{\text{H-vac}}$  варьируется от 0,086 до 0,244 эВ. Наибольшее значение энергии связи достигается при размещении атома H в тетраэдрическом междоузлии T2. Как следует из таблицы 4.4, полученные нами значения хорошо согласуются результатами псевдопотенциальных расчетов [24].

Система	$Zr-H^{\nu}$	$Zr-H^{T1}-v$	$Zr-H^{T2}-v$	$Zr-H^{T3}-v$	Zr–H <sup>O</sup> –v
Настоящая работа	-1,029	0,096	0,244	0,086	0,205
· 1	1 1 6 50 41	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	0.00.50.41	,	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
Другие расчеты	-1,16 [24]	0,08 [24]	0,22 [24]	_	0,18 [24]

Таблица 4.4 – Энергия связи водорода с вакансией  $E_{\text{H-}\nu}$  (в эВ) в цирконии

### 4.1.3 Распределение зарядовой плотности

C выявления вакансий целью влияния И атомов водорода на взаимодействие между атомами циркония был проведен сравнительный анализ распределений электронной плотности чистого металла, металла с вакансиями, а также систем Zr-H и Zr-vac-H, представленных на рисунках 3.5 и 4.4-4.6. Видно, что образование вакансий приводит к значительному перераспределению электронной плотности металла (рисунки 4.4*a*-б и 4.5*a*-б), обусловленному уменьшением числа валентных электронов в системе за счет удаления атома циркония из узла решетки и связанной с этим разгибридизацией части валентных состояний металла. Валентный заряд в МТ-сферах циркония возрастает по сравнению с бездефектным металлом на величину, не превышающую 0,020е. Максимальное увеличение заряда (0,020е) наблюдается в МТ-сферах атомов циркония 9, 10 и 11, окружающих вакансию в базальной плоскости (рисунок 4.56). В этой плоскости также происходит значительный перенос заряда из области ГЦК пустот (×) решетки циркония в область ГПУ пустот (\*), что

наиболее отчетливо видно при сравнении рисунков 4.5*a* и 4.5*b*. Это вызывает ослабление взаимодействия между указанными выше атомами Zr в области ГЦК пустот и усиление их взаимодействия в области ГПУ пустот, проявляющегося в появлении дополнительной изолинии, охватывающей эти атомы (рисунок 4.5*b*). Валентный заряд в МТ-сферах атомов 14 и 6, находящихся в соседних базальных плоскостях над и под этими ГПУ пустотами (рисунки 4.4*a* и 4.4*b*), увеличивается меньше (на 0,012*e*). В МТ-сферах атомов, максимально удаленных от вакансии (атомы 1, 2 и 3, рисунок 4.1), увеличение валентного заряда составляет ~ 0,009*e* и обусловлено, как показал анализ, уменьшением объема кристалла за счет образования вакансии.



Рисунок 4.4 – Распределение электронной плотности чистого Zr (*a*) и системы Zr–vac (*б*) в плоскости (1120), проходящей через вакансии и атомы циркония. Шкала градаций цвета приведена в единицах электрон/Бор<sup>3</sup>. Цифрами указаны номера атомов в расчетной ячейке

Незначительное увеличение заряда ~ 0,004*е* имеет место в МТ-сферах атомов 13, 15, 16 и 5, 7, 8, находящихся, соответственно, над и под вакансией в соседних базальных плоскостях (рисунки 4.1, 4.4*a* и 4.4*б*). Вместе с тем, в ГПУ и ГЦК пустотах вблизи этих атомов электронная плотность заметно повышается (на ~ 2 и 10 %, соответственно), что указывает на усиление взаимодействия между ними за счет регибридизации части валентных состояний металла. Кроме того, образование вакансий приводит к ослаблению связи между парой атомов 7–15 и однотипными парами 5–13 и 8–16 (рисунок 4.1), о чем свидетельствует разрыв общего контура изолиний распределения электронной плотности (рисунок 4*б*), охватывающего эти атомы в чистом металле (рисунок 4*а*). В МТ-сфере атома 4 и ближайших к нему междоузлиях заметных изменений валентной электронной плотности не наблюдается.



Рисунок 4.5 – Распределение электронной плотности чистого Zr (*a*) и систем Zr–vac (*b*) и Zr–vac –H<sup>T2</sup> (*c*) в плоскости (0001), проходящей через вакансии и атомы циркония. Шкала градаций цвета приведена в единицах электрон/Бор<sup>3</sup>. Цифрами указаны номера атомов в расчетной ячейке



Рисунок 4.6 – Распределение электронной плотности систем Zr–vac –H<sup>T1</sup> (*a*), Zr–vac–H<sup>T2</sup> (*b*) и Zr–vac–H<sup>O</sup> (*c*) в плоскости (1120), проходящей через вакансии, атомы циркония и водорода. Шкала градаций цвета приведена в единицах электрон/Бор<sup>3</sup>. Цифрами указаны номера атомов в расчетной ячейке

Распределение электронной плотности системы Zr-vac-H показано на рисунках 4.5*в* и 4.6. Видно, что присутствие вакансий увеличивает долю ковалентной составляющей связи между атомами водорода и циркония, о чем свидетельствует увеличение по сравнению с системой Zr-H (рисунки 3.4 и 3.5) числа изолиний, охватывающие эти атомы (рисунки 4.5*в* и 4.6). Детальный анализ распределения электронной плотности системы Zr-vac-H показал, что при тетраэдрической координации водорода T1 и T2 вблизи вакансии уровень электронной плотности между этим атомом H и ближайшими к нему атомами Zr

88

возрастает по сравнению с системой Zr–H на 5,0 и 2,4%, соответственно, а при октаэдрической координации – на 28,7%. 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 до %, 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 [104] и Zr–vac–H [105], где наблюдается уменьшение времени жизни позитрона в вакансии после растворения водорода.

Как уже было отмечено, образование вакансии приводит к разрыву общего контура изолиний, охватывающих пары атомов циркония 5–13, 7–15 и 8–16, находящихся над и под ней, что означает ослабление связи между этими атомами. Присутствие водорода в тетраэдрическом междоузлии T2 вблизи вакансии в результате релаксации решетки восстанавливает этот контур для пары атомов циркония 15 и 7, находящихся над и под атомом водорода (рисунок 4.66), усиливая связь между этими атомами. В случае систем Zr–vac–H<sup>T1</sup> (рисунок 4.6*а*) и Zr–vac–H<sup>O</sup> (рисунок 4.6*в*) этот контур остается разорванным. По-видимому, это объясняет наибольшую энергию связи водорода с цирконием при его размещении в тетраэдрическом междоузлии T2.

## 4.2 Система Zr-He-H

Расчетные ячейки систем Zr–He и Zr–He–H представляли собой блок элементарных ячеек ГПУ решетки циркония  $2 \times 2 \times 2$  (рисунок 4.7). Для удобства обсуждения результатов атомы циркония на рисунках пронумерованы. В расчетной ячейке системы Zr–He атомы гелия (серые кружки) занимали либо тетраэдрические (рисунок 4.7*a*) либо октаэдрические (рисунок 4.7*б*) междоузлия. Однако анализ результатов расчета релаксации решетки циркония с гелием в октаэдрических междоузлиях показал, что даже небольшие смещения атома гелия из центра октаэдра приводили к возникновению сил, сдвигающих атом He в направлении базальной плоскости атомов Zr в центр грани октаэдра (положение ВО, рисунок 4.7*б*), что свидетельствует о неустойчивом положении гелия в октаэдрических междоузлиях.



Рисунок 4.7 – Расчетные ячейки системы Zr–He–H с тетраэдрической (*a*) и октаэдрической (*б*) координацией атомов He, в которых атомы водорода (черные кружки) занимают тетраэдрические (T, T1 и T2) или октаэдрические (O, O1 и O2) междоузлия; *a* и *c* – параметры расчетной ячейки

В случае системы Zr–He–H было рассмотрено пять вариантов размещения водорода в решетке металла вблизи атомов гелия: при тетраэдрической координации гелия водород (черные кружки) находился в междоузлиях T1, T2 и О, при координации гелия в центр грани октаэдра водород находился в ближайших к нему междоузлиях T и O. Рассмотренные тетраэдрические T1 и T2, как видно из рисунок 4.7*a*, отличаются друг от друга своим положением относительно атома гелия. В работе не обсуждаются комплексы гелий-водород, с октаэдрической координацией атомов гелия в решетке циркония, так как в этих случаях, как показали наши расчеты, атом гелия В результате релаксации смещался в направлении базальной плоскости атомов Zr в центр грани октаэдра. 4.2.1 Оптимизация параметров решетки и релаксация атомной структуры

В работе были оптимизированы значения параметров решетки системы Zr– He–H в зависимости от взаимного расположения атома водорода и гелия. Результаты расчетов представлены в таблице 4.5. Из таблицы видно, что при октаэдрической координации атомов гелия параметры *a* и *c* ГПУ решетки циркония увеличиваются, соответственно, на 0,4 и 1,6 % по сравнению с чистым металлом, а при тетраэдрической – увеличивается на 2,1 % лишь параметр *c*. Смещение атома гелия в результате релаксации из центра октаэдра в положение ВО в базальной плоскости Zr приводит к увеличению параметра *a* на 0,3% и уменьшению параметра *c* на 0,6%. Растворение водорода в системах Zr–He<sup>T</sup> и Zr– He<sup>BO</sup> приводит к увеличению параметров решетки. Так при размещении водорода в междоузлиях T1, T2 и O системы Zr–He<sup>T</sup> наблюдается увеличение параметра *a* на 0,1, 0,2 и 1,0 %, а параметра *c* на 0,8, 0,6 и 0,2 %, соответственно. Размещение водорода в тетраэдрическом междоузлии T системы Zr–He<sup>BO</sup> приводит к увеличению на 1,2 % лишь параметра *c*, а при размещении в октаэдрическом междоузлии O – к увеличению параметров *a* и *c* на 0,2 и 0,6 %, соответственно.

В работе также был рассчитан избыточный объем, вносимый атомом гелия и комплексом гелий-водород в цирконий (таблица 4.5). Наибольшие избыточные объемы вносятся в цирконий комплексами  $\text{He}^{T}-\text{H}^{O}$  и  $\text{He}^{BO}-\text{H}^{T}$ . В последней колонке таблица 4.5 представлена сумма избыточных объемов  $\delta V_{\text{He}}$  и  $\delta V_{\text{H}}$ , вносимых по отдельности гелием и водородом в соответствующих междоузлиях решетки циркония. Из таблицы 4.5 видно, что во всех 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.

Creation	Π	Избыточный	Избыточный объем	
Система	Параметры решетки, А	объем $\delta V$ , Å <sup>3</sup>	$\delta V_{\rm He} + \delta V_{\rm H}$ , Å <sup>3</sup>	
7r_He <sup>0</sup>	$a = 3,248 = 1,004a_0$	7 515	7 515	
	$c = 5,237 = 1,016c_0$	7,515	7,315	
7r_He <sup>BO</sup>	$a = 3,257 = 1,007a_0$	7 271	7 271	
	$c = 5,206 = 1,010c_0$	7,271	7,271	
Zr–He <sup>T</sup>	$a = 3,236 = 1,000a_0$	6 547	6 547	
	$c = 5,265 = 1,021c_0$	0,517	0,517	
7r_He <sup>T</sup> _H <sup>T1</sup>	$a = 3,240 = 1,002a_0$	10 654	9 155	
Zr-ne -n	$c = 5,306 = 1,029c_0$	10,054	2,100	
$7r_He^T_H^{T2}$	$a = 3,241 = 1,002a_0$	10 141	9 155	
	$c = 5,296 = 1,027c_0$	10,141	2,133	
Zr_He <sup>T</sup> _H <sup>O</sup>	$a = 3,269 = 1,011a_0$	13 819	6 667	
	$c = 5,277 = 1,023c_0$	15,017	0,007	
<b>Zr_He</b> <sup>BO</sup> _H <sup>T</sup>	$a = 3,258 = 1,007a_0$	12 192	9 879	
	$c = 5,271 = 1,022c_0$	12,172	,,,,,,	
Zr_He <sup>BO</sup> _H <sup>O</sup>	$a = 3,262 = 1,008a_0$	10 597	7 391	
	$c = 5,235 = 1,015c_0$	10,077	1,371	

Таблица 4.5 – Параметры решетки и избыточный объем систем Zr–He и Zr–He–H. *a*<sub>0</sub> и *c*<sub>0</sub> – параметры решетки чистого циркония

Внедрение гелия в решетку циркония вызывает заметное искажение кристаллической решетки металла (рисунок 4.8) в своей окрестности. Так в координации наблюдается случае тетраэдрической заметное смещение ближайших к гелию атомов циркония в вершинах тетраэдра (рисунок 4.8*a*): атом 12 сдвигается на 0,28 Å, а атомы 5, 7 и 8 в основании тетраэдра – на 0,16 Å. Эти смещения в 3-4 раза превышают соответствующие смещения, наблюдаемые вблизи атома водорода в системе Zr-H<sup>T</sup>. Значительное смещение атома 12 и атомов 5, 7, 8 вызывает сдвиг атомов 13, 15, 16 (на 0,04 Å) и атомов 1, 2, 3 (на 0,06 Å) и 4 (на 0,05 Å), что в свою очередь приводит к сдвигу атомов 6 и 14 (на 0,08 и 0,07 Å, соответствено). В случае октаэдрической координации небольшие смещения атома гелия из центра октаэдра приводили к возникновению сил, сдвигающих атом Не в направлении базальной плоскости атомов Zr в центр грани октаэдра (междоузлие ВО, рисунок 4.76). Размещение атома гелия в междоузлии ВО приводит к сдвигу ближайших к нему атомов 9, 10, 11 на 0,14 Å в направлении ближайшей ГПУ пустоты. В результате атомы 7 и 15, находящихся в соседних базальных плоскостях, удаляются от атомов 9, 10, 11 на 0,04 Å вдоль гексагональной оси. Также в соседних базальных плоскостях наблюдаются смещения атомов 5, 6, 8 и 13, 14, 16 на 0,05 Å от атома гелия.



Рисунок 4.8 – Схема релаксации решетки циркония вблизи атома Не в системе Zr–He<sup>T</sup> (*a*) и Zr–He<sup>BO</sup> (*б*). Синие и голубые кружки – положение атомов Zr в чистом металле и в системе Zr–He, соответственно. Темно и светло зеленные кружки – положение атомов He до и после релаксации решетки системы Zr–He, соответственно. Величина смещения атомов в результате релаксации приведена в Å

Влияние водорода на релаксацию решетки циркония с атомами гелия в тетраэдрических междоузлиях представлено на рисунок 4.9. Из рисунков 4.9*a* и 4.9*b* видно, что в системах Zr–He<sup>T</sup>–H<sup>T1</sup> и Zr–He<sup>T</sup>–H<sup>T2</sup> большая часть атомов циркония, участвующих в релаксации, смещается подобно тому, как это происходит в системе Zr–He<sup>T</sup>. Исключение составляют только атомы ближайшие к комплексу гелий-водород.

В системе Zr–He<sup>T</sup>–H<sup>T1</sup> (рисунок 4.9*a*) в результате релаксации атомы гелия и водорода смещаются из центров своих тетраэдров на 0,15 и 0,09 Å, соответственно, отдаляясь друг от друга. Это приводит к смещению вдоль гексагональной оси вершин этих тетраэдров (атомов 12 и 4, рисунок 4.7*a*) на 0,05

и 0,11 Å, соответственно. Также в системе Zr–He<sup>T</sup>–H<sup>T1</sup> наблюдается смещение вдоль гексагональной оси атомов металла 5, 7 и 8 на 0,03 Å, лежащих в основаниях обоих тетраэдров и являющихся ближайшими к комплексу гелийводород.



Рисунок 4.9 – Схема релаксации решетки циркония вблизи комплекса гелий-водород при тетраэдрической T1 (*a*), T2 (*б*) и октаэдрической O (*в*) координациях атома H и тетраэдрической координации атома He. Синие и голубые кружки – положение атомов Zr в системах Zr–He и Zr–He–H, соответственно. Темно и светло зеленные кружки – положение атомов He до и после релаксации решетки системы Zr–He–H, соответственно. Темно и светло красные кружки – положение атомов He до и после релаксации решетки системы Zr–He–H, соответственно. Темно и светло красные кружки – положение атомов H до и после релаксации решетки системы Zr–He–H, соответственно. Величина смещения атомов в результате релаксации приведена в Å

В случае системы Zr– $He^{T}$ – $H^{T2}$  атом водорода сдвигается 0,07 Å из центра своего тетраэдра в направлении атома He, который, в свою очередь, практически не испытывает смещений. Из рисунка 4.96 видно, что ближайшие к атому H атомы металла 7, 10, 11 и 12 сдвигаются, соответственно, на 0,05 и 0,04 Å, отдаляясь от комплекса гелий-водород. Это приводит к незначительным сдвигам атомов 6 и 15 на 0,03 и 0,04 Å, соответственно.

Значительное влияние водорода на релаксацию решетки металла наблюдается в системе Zr-He<sup>T</sup>-H<sup>O</sup> (рисунок 4.9*в*). В результате релаксации атом гелия смещается из центра тетраэдра к атому водорода на 0,20 Å, при этом наблюдается заметное смещение (на 0,12 Å) в базальной плоскости основания этого тетраэдра (атомы 5, 7 и 8, рисунок 4.7*a*). Атом 12 в вершине тетраэдра смещается преимущественно в своей базальной плоскости на 0,22 Å, удаляясь от комплекса гелий-водород. Это вызывает сдвиг атомов 10, 11 и 15 на 0,04 и 0,06 Å, соответственно. Присутствие атома Не в решетке циркония приводит к значительному смещению (на 0,38 Å) атома Н из центра октаэдра в направлении атома 6 (рисунок 4.96). Что в свою очередь вызывает заметное смещение (на 0,18 Å) преимущественно в базальной плоскости атома 6 и незначительное смещение (на 0,04 Å) вдоль гексагональной оси атома 4. Незначительное смещение атома 4 приводит к смещению атомов 13, 16 и 14 на 0,04 и 0,06 Å, соответственно.

Влияние водорода на релаксацию решетки циркония с атомами гелия в октаэдрических междоузлиях представлено на рисунке 4.10. Из рисунка 4.10 видно, что присутствие водорода в системе Zr–He<sup>BO</sup> вызывает смещение большинства атомов металла при релаксации ее решетки.

В системе Zr–He<sup>BO</sup>–H<sup>T</sup> (рисунок 4.10*a*) в результате релаксации атом гелия значительно смещается (на 0,52 Å) вдоль гексагональной оси из базальной плоскости с атомами Zr. Атом водорода смещается на 0,14 Å преимущественно в своей базальной плоскости, приближаясь к атому гелия. Такое смещение атомов H и He приводит к сдвигу атома 12 на 0,07 Å и атомов 5, 8 и 6 на 0,22 Å от комплекса гелий-водород. Значительный сдвиг атомов 5, 8 и 6 вызывает заметное смещение атомов 1 (на 0,22 Å), 4 (на 0,13 Å), 2 и 3 (на 0,07 Å), лежащих в соседней базальной плоскости. Это, в свою очередь, приводит к смещению вдоль гексагональной оси атомов 13, 16 и 14 на 0,17 и 0,16 Å, соответственно. Также наблюдается незначительное смещение атома 7 (на 0,03 Å) в направлении атома 4.



Рисунок 4.10 – Схема релаксации решетки циркония вблизи комплекса гелий-водород при тетраэдрической Т (*a*) и октаэдрической О (*б*) координациях атома Н и октаэдрической координации атома Не. Синие и голубые кружки – положение атомов Zr в системах Zr–He и Zr– He–H, соответственно. Темно и светло зеленные кружки – положение атомов Не до и после релаксации решетки системы Zr–He–H, соответственно. Темно и светло красные кружки – положение атомов H до и после релаксации решетки системы Zr–He–H, соответственно. Величина смещения атомов в результате релаксации приведена в Å

В случае системы Zr–He<sup>BO</sup>–H<sup>O</sup> (рисунок 4.10б) атом Не в результате релаксации смещается в направлении атома Н на 0,14 Å, что приводит к значительному сдвигу атома Н (на 0,69 Å) из центра своего октаэдра вдоль гексагональной оси. В решетке системы Zr–He<sup>BO</sup>–H<sup>O</sup> наблюдается заметное смещение атомов 10, 11 и 12 (на 0,15 Å), лежащих в одной базальной плоскости с атомом гелия в системе Zr–He<sup>BO</sup> (рисунок 4.8б), в направление атома 7, который, в свою очередь, смещается вдоль гексагональной оси на 0,12 Å в направлении атомов 2, 3 и 4. Смещение атомов 10, 11 и 12 также вызывает сдвиг атома 15 вдоль гексагональной оси на 0,13 Å в направлении атома 7. Смещение атомов 15 и 7 приводит к смещению атомов 2, 3 и 4 вдоль гексагональной оси на 0,07 Å в направлении от атома 7 к атому 15. Также в системе Zr–He<sup>BO</sup>–H<sup>O</sup> наблюдается незначительное смещение вдоль гексагональной оси атома 1 (на 0,04 Å).

# 4.2.2 Энергетика

Для исследования взаимного влияния водорода и гелия на энергетику их взаимодействия с цирконием были рассчитаны энергия связи водорода  $E_{\rm H}$  с Zr и системой Zr–He

$$E_{\rm H} = E(\mathrm{Zr}_{16}\mathrm{He}) + \frac{1}{2}E(\mathrm{H}_2) - E(\mathrm{Zr}_{16}\mathrm{HeH}),$$
 (4.5)

энергия внедрения гелия *E*<sub>He</sub> с Zr и системой Zr–H

$$E_{\rm He} = E(Zr_{16}{\rm HeH}) - E({\rm He}) - E(Zr_{16}{\rm H})$$
(4.6)

$$E_{\rm He} = E(Zr_{16}{\rm He}) - E({\rm He}) - E(Zr_{16})$$
(4.7)

и энергия связи водорода с гелием *Е*<sub>Н-не</sub> в цирконии

$$E_{\text{H-He}} = E(\text{Zr}_{16}\text{H}) + E(\text{Zr}_{16}\text{He}) - E(\text{Zr}_{16}) - E(\text{Zr}_{16}\text{HeH}), \quad (4.8)$$

где *E*(Zr<sub>16</sub>), *E*(Zr<sub>16</sub>H), *E*(Zr<sub>16</sub>He) и *E*(Zr<sub>16</sub>HeH) – полные энергии, соответственно, чистого α-Zr и систем Zr–H, Zr–He и Zr–He–H, *E*(H<sub>2</sub>) – энергия молекулы водорода, *E*(He) – энергия изолированного атома гелия.

Результаты расчета энергии связи водорода с системой Zr–He представлены в таблице 4.6. Из таблиц 4.2 и 4.6 видно, что в большинстве случаев присутствие гелия в решетке металла увеличивает энергию связи водорода с цирконием. Так наибольшее увеличение энергии связи  $E_{\rm H}$  (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  $E_{\rm H}$  составляет, соответственно, 32 и 25% по сравнению с чистым цирконием. Уменьшение энергия связи  $E_{\rm H}$  (на 27%) наблюдается при тетраэдрической координации водорода T1 в системе Zr–He<sup>T</sup>.

Габлица 4.6 – Энергия связи водорода <i>E</i> <sub>H</sub> с	цирконием
--	-----------

Система	Zr–He <sup>T</sup> –H <sup>T1</sup>	Zr-He <sup>T</sup> -H <sup>T2</sup>	Zr–He <sup>T</sup> –H <sup>O</sup>	Zr-He <sup>BO</sup> -H <sup>T</sup>	Zr–He <sup>BO</sup> –H <sup>O</sup>
<i>Е</i> н, эВ	0,310	0,632	0,517	0,631	0,491

Энергия внедрения гелия в Zr и систему Zr–H представлена в таблице 4.7 и 4.8, соответственно. Из таблицы 4.7 видно, что энергия внедрения гелия в чистом цирконии имеет положительные значения, т.е. для размещения атома гелий в решетке металла водорода необходимо затратить энергию. Наименьшая энергия внедрения *E*<sub>не</sub> необходима для размещения атома гелия в базальной плоскости Zr (положение ВО на рисунок 4.86). Рассчитанные в настоящей работе значения Е<sub>не</sub> количественно достаточно хорошо согласуются с результатами псевдопотенциальных расчетов [73], выполненных для твердого раствора Zr<sub>36</sub>He. Присутствие водорода в цирконии в большинстве случаев понижает эту энергию на величину порядка 0,10–0,21 эВ (таблица 4.8). Наименьшее значение энергии внедрения гелия  $E_{\text{He}}$  соответствует положению ВО гелия в системе Zr-H<sup>T</sup>. Отметим, что внедрение гелия в тетраэдрическое междоузлие T системы Zr-H<sup>T1</sup> требует энергии на 0,12 эВ больше, чем в тетраэдрическое междоузлие Т чистого циркония.

Таблица 4.7 – Энергия внедрения гелия Ене (в эВ) в чистый цирконий

Система	Zr–He <sup>T</sup>	Zr–He <sup>O</sup>	Zr–He <sup>BO</sup>
Настоящая работа	-2,777	-2,736	-2,504
Другие расчеты	-2,67 [73]	-	-2,42 [73]

Таблица 4.8 – Энергия внедрения гелия *E*<sub>He</sub> в систему Zr–H, энергия связи водорода с гелием *E*<sub>H-He</sub> и расстояние *d*<sub>He-H</sub> между атомами H и He

Система	Zr–He <sup>T</sup> –H <sup>T1</sup>	Zr–He <sup>T</sup> –H <sup>T2</sup>	Zr–He <sup>T</sup> –H <sup>O</sup>	Zr-He <sup>BO</sup> -H <sup>T</sup>	Zr-He <sup>BO</sup> -H <sup>O</sup>
$E_{\text{He}}, \Im \mathbf{B}$	-2,853	-2,530	-2,611	-2,300	-2,406
$E_{ ext{H-He}},$ э $ ext{B}$	-0,116	0,206	0,125	0,204	0,098
d <sub>He-H</sub> , Å	1,78	2,12	2,26	2,09	1,86

В таблице 4.8 также представлены результаты расчетов энергии связи  $E_{\text{H-He}}$ водорода с гелием в цирконии и расстояния  $d_{\text{He-H}}$  между атомами Н и Не. Отрицательное значение этой величины в системе Zr–He<sup>T</sup>–H<sup>T1</sup> свидетельствует о неустойчивости данной конфигурации атомов гелия и водорода в решетке циркония. Эта неустойчивость, по-видимому, обусловлена низким значением расстояния  $d_{\text{He-H}}$  по сравнению с другими конфигурациями атомов водорода и гелия в решетке циркония. В остальных рассмотренных случаях величина  $E_{\text{H-He}}$  положительна и варьируется от 0,098 до 0,206 эВ. Отметим, что примерно в том же диапазоне варьируется энергия связи водорода с вакансиями в решетке циркония. 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 2,09 и 2,12 Å.

### 4.2.3 Распределение зарядовой плотности

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, представленных на рисунках 4.11-4.13. Из рисунков 4.11 и 4.12 видно, что внедрение атомов гелия вызывает значительное анизотропное перераспределение электронной плотности металла, обусловленное вытеснением атомами гелия из своих междоузлий валентных электронов циркония [17]. Так валентный заряд в МТ-сферах атомов циркония 10, 11 и 12, ближайших к атому гелия (рисунок 4.7а), увеличивается на 0,040е. При тетраэдрической координации атомов гелия, увеличение валентного заряд в МТ-сферах атомов Zr, ближайших к атому гелия, меньше и составляет на 0,028е (атом 12 в вершине тетраэдра, рисунок 4.7а) и 0,035е (атомы 5, 7 и 8 в основании тетраэдра, рисунок 4.7а). Это обусловлено более близким расположением ВО междоузлий к атомам Zr, по сравнению с Т междоузлиями. Внедрение гелия в междоузлие ВО решетки циркония приводит к значительному повышению плотности заряда в области ГПУ пустот (\*), что наиболее отчетливо видно при сравнении рисунков 4.12а и 4.126. В результате валентный заряд в МТ-сфере атомов 9 уменьшается на 0,037*е*. Это свидетельствует усиление взаимодействия между атомами 10, 11 и 12 в области дополнительной проявляющегося ГПУ пустот, В появлении изолинии, охватывающей эти атомы (рисунок 4.12б). Однако усиление взаимодействия между атомами Zr в базальной плоскости с внедренными атомами гелия слабее, чем в базальной плоскости с вакансиями (рисунок 4.56), что связано с меньшими смещениями этих атомов в системе Zr-He<sup>BO</sup> по сравнению с системой Zr-vac.



Рисунок 4.11 – Распределение электронной плотности чистого Zr (*a*) и систем Zr–He<sup>T</sup> (б) и Zr– He<sup>BO</sup> (*в*) в плоскости (<sup>11</sup>20), проходящей через атомы циркония и гелия. Шкала градаций цвета приведена в единицах электрон/Бор<sup>3</sup>. Цифрами указаны номера атомов в расчетной ячейке



Рисунок 4.12 – Распределение электронной плотности чистого Zr (*a*) и систем Zr–He<sup>BO</sup> (*b*) в плоскости (0001), проходящей через атомы циркония и гелия. Шкала градаций цвета приведена в единицах электрон/Бор<sup>3</sup>. Цифрами указаны номера атомов в расчетной ячейке

В МТ-сферах атомов циркония, принадлежащих второй координационной сфере атомов гелия, наблюдается значительное уменьшение валентного заряда, обусловленное, как показал анализ, преимущественно увеличением объема кристалла за счет внедрения в него атомов гелия. Так в случае тетраэдрической координации атома гелия валентный заряд в МТ-сферах атомов 6 и 9, 10, 11 уменьшается на 0,035*e* и 0,036*e*, соответственно, а в случае размещения атома гелия в междоузлии ВО валентный заряд в МТ-сферах атомов 5, 6, 8 и 13, 14, 16, уменьшается на 0,028*e*. Также уменьшение заряда имеет место в МТ-сферах атомов 4 и 14 (~ 0,015*e*) при размещении атома гелия в междоузлии T и в МТ-сферах атомов 2, 3, 4 и 7, 15 (~ 0,009*e*–0,011*e*) при размещении атома гелия в междоузлии ВО. В МТ-сферах атома 1, 2, 3 при размещении атома гелия в

междоузлие Т и в МТ-сфере атома 1 при размещении атома гелия в междоузлии ВО заметных изменений валентной электронной плотности не наблюдается. Таким образом, при размещении атомов гелия в тетраэдрических Т междоузлиях решетки циркония перераспределение электронной плотности металла более значительно, чем при размещении атомов гелия в ВО междоузлиях, что также видно из сравнения рисунков 4.116 и 4.116. Это, по-видимому, приводит к тому, что междоузлие ВО более предпочтительно для атомов гелия в решетке циркония. Распределение электронной плотности системы Zr-He-H показано на рисунке 4.13. Видно, что растворение водорода вблизи атома гелия приводит к еще более сильному анизотропному перераспределению электронной плотности металла, по сравнению с внедрением только одного атома гелия. При размещении атома водорода в системах в Zr-He<sup>T</sup> и Zr-He<sup>BO</sup> в MT-сферах ближайших к нему атомов циркония наблюдается заметное увеличение валентного заряда. Так при растворении водорода в тетраэдрических междоузлиях T2 системы Zr-He<sup>T</sup> (рисунок 4.7*a*) валентный заряд в МТ-сферах атомов циркония, ближайших к атому водороду, увеличивается на 0,009е (атомы 10 и 11) и 0,019е (атом 12). При растворении водорода в тетраэдрических междоузлиях Т системы Zr-He<sup>BO</sup> (рисунок 4.7б) это увеличение заряда в МТ-сферах атомов циркония, ближайших к атому водороду, составляет 0,025е (атом 12) и 0,010е (атомы 5 и 8). Отметим, что увеличение заряда в МТ-сферах атома 12 в обоих случаях заметно превышает изменение заряда в МТ-сферах атомов циркония, ближайших к атому водороду, в системе Zr-H<sup>T</sup>. Детальный анализ результатов релаксации решетки систем Zr-Не<sup>т</sup>-Н<sup>т2</sup>, Zr-Не<sup>во</sup>-Н<sup>т</sup> и Zr-Н<sup>т</sup> показал, что в присутствии гелия длина связи цирконий-водород увеличивается на 0,04–0,06 Å.



Рисунок 4.13 – Распределение электронной плотности систем Zr–He<sup>T</sup>–H<sup>T2</sup> (*a*), Zr–He<sup>T</sup>–H<sup>O</sup> (*б*), Zr–He<sup>BO</sup>–H<sup>T</sup> (*в*), и Zr–He<sup>BO</sup>–H<sup>O</sup> (*г*) в плоскости (<sup>11</sup>20), проходящей через вакансии, атомы циркония и водорода. Шкала градаций цвета приведена в единицах электрон/Бор<sup>3</sup>. Цифрами указаны номера атомов в расчетной ячейке

При октаэдрической координации водорода в системе Zr–He<sup>T</sup> увеличение валентного заряда наблюдается только в MT-сферах атомов 6 и 12 (на 0,002*e* и 0,004*e*, соответственно). Увеличение заряда в MT-сфере атома 12 обусловлено близостью к нему атома гелия, а в MT-сфере атома 6 – близостью к нему атома водорода. Детальный анализ результатов расчета показал, что в MT-сферах остальных атомов циркония, ближайших к комплексу гелий-водород, увеличение валентного заряда (на 0,009*e*–0,019*e*), обусловленное близостью к комплексу Zr-He, компенсируется его уменьшением (на ~ 0,023*e*) в результате расширения кристалла Zr–He<sup>T</sup> при растворении в нем водорода. При октаэдрической координации водорода в системе Zr–He<sup>BO</sup>, как и в случае тетраэдрической координации, в MT-сферах атомов 13, 14 и 16, ближайших к атому водорода, наблюдается заметное увеличение заряда (на 0,015*e*), что примерно в 3,7 раза превышает увеличение заряда, обусловленного растворением водорода в чистом цирконии. Это увеличение заряда объясняется значительным смещением атома

102

водорода в результате релаксации решетки из центра октаэдра в направлении базальной плоскости с атомами 13, 14 и 16 (рис. 4.10*б*). Отметим, что в системах Zr–He<sup>T</sup>–H<sup>o</sup> и Zr–He<sup>BO</sup>–H<sup>o</sup> длина связи цирконий-водород на 0,10–0,29 Å меньше, чем в системе Zr–H<sup>o</sup>. Таким образом увеличение энергии связи водорода с цирконии вблизи внедренного атома гелия обусловлено ростом доли ионной составляющей связи Zr–H в результате переноса валентного заряда из междоузлия, занимаемого гелием, к атомам циркония.

Детальный анализ распределения электронной плотности систем Zr–He, Zr–H и Zr–He–H показал, что валентный заряд в MT-сферах атомов водорода в системе Zr–He–H варьируется в диапазоне 0,443e-0,487e, что выше заряда в MTсферах атомов H в системе Zr–H<sup>O</sup> и ниже заряда в MT-сферах атомов H в системе Zr–H<sup>T</sup>. Отметим, что валентный заряд в MT-сферах атомов гелия в системах Zr– He и Zr–He–H практически одинаковый (~ 1,250*e*). То есть, внедрение He в систему Zr–H<sup>T</sup> (Zr–H<sup>O</sup>) приводит к дополнительному переносу электронного заряда из(в) MT-сферы водорода, а растворение H в системе Zr–He практически не изменяет зарядового состояния гелия.

#### Выводы по главе 4

1. Растворение водорода (~ 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.

2. Образование вакансий (~ 6 ат.%) в твердом растворе ZrH<sub>0,0625</sub> 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.

3. В системе цирконий–вакансия–водород атом водорода и вакансия образуют комплекс, в котором атом водорода занимает ближайшую к вакансии ГПУ пустоту. Вблизи этих комплексов наблюдается повышение степени ковалентности связей в металле, что может являться причиной его охрупчивания.

4. Растворение водорода (~ 6 ат.%) в цирконии понижает энергию внедрения гелия (~ 6 ат.%) в металл до 9 % за счет увеличения объема междоузлий в результате расширения решетки кристалла и ее релаксации.

5. Внедрение гелия (~ 6 ат.%) в твердый раствор ZrH<sub>0,0625</sub> 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.

6. Водород и гелий в решетке α-Zr образуют комплексы, в которых атомы водорода занимают тетраэдрические междоузлия, а атомы гелия – ближайшие к ним ГЦК пустоты. Наличие этих комплексов в решетке циркония приводит к более сильному «распуханию» металла, чем присутствие каждой примеси по отдельности.

#### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Системе цирконий–водород при концентрации водорода ~ 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 остовных 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 Н и Zr. Зависимость этих сдвигов от расстояния между атомами водорода и циркония сложный осциллирующий характер, обусловленный анизотропным имеет перераспределением электронной плотности вследствие образования химической связи Zr-H.

3. Минимальный барьер миграции водорода в α-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 α-Zr являются скачки между тетраэдрическим и октаэдрическим междоузлиями (величина барьера ~ 0,47 эВ), а также между октаэдрическими междоузлиями вдоль гексагональной оси (величина барьера ~ 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*<sub>z</sub> и в базальной плоскости *D*<sub>xy</sub>:

$$D_{z} = 7,74 \cdot 10^{-3} \frac{cM^{2}}{c} \exp(-\frac{40,534 \kappa \not \square \mathcal{H} / MOЛb}{RT})$$
 И
$$D_{xy} = 16,14 \cdot 10^{-3} \frac{cM^{2}}{c} \exp(-\frac{45,565 \kappa \not \square \mathcal{H} / MOЛb}{RT}).$$

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 (~ 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 (~ 6 ат.%) в твердом растворе ZrH<sub>0,0625</sub> 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 (~ 6 ат.%) в цирконии понижает энергию внедрения гелия (~ 6 ат.%) в металл до 9 % за счет увеличения объема междоузлий в результате расширения решетки кристалла и ее релаксации. Внедрение гелия (~ 6 ат.%) в твердый раствор ZrH<sub>0,0625</sub> 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 ЛИТЕРАТУРЫ

Максимов, Е.Г. Водород в металлах / Е.Г. Максимов, О. А. Панкратов.
 // Успехи физических наук. – 1975. – Т. 116, № 3. – С 385-412.

Агеев, В.Н. Взаимодействие водорода с металлами / В.Н. Агеев, И.Н. Бекман, О.П. Бурмистрова и др. – М.: Наука, 1987. – 296 с.

3. Fukai, Y. The metal-hydrogen system: basic bulk properties / Y. Fukai – 2nd rev. and updated ed. – Berlin; New York: Springer, 2005. – 497 p.

4. Физическое материаловедение: Учебник для вузов в 7 т.: Т. 6. Конструкционные материалы ядерной техники / Б.А. Калин, П.А. Платонов, Ю.В. Тузов, И.И. Чернов, Я.И. Штромбах; под общей ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2012. – 736 с.

5. Kanagaprabha, S., First principles study of stability and electronic structure of TMH and TMH<sub>2</sub> (TM = Y, Zr, Nb) / S. Kanagaprabha, A.T. Asvinimeenaatci, G. Sudhapriyanga, A. JemmyCinthia, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti. // Acta Physica Polonica A. -2013. - V. 123. - P. 126-131.

 Daunys, M. Hydrogen influence on mechanical and fracture mechanics characteristics of zirconium Zr–2.5Nb alloy at ambient and elevated temperatures / M. Daunys, R. Dundulis, A. Grybenas, P. Krasauskas. // Nuclear Engineering and Design. – 2008. – V. 238. – P. 2536-2545.

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

 Kim, Y.S. Stage I and II behaviors of delayed hydride cracking velocity in zirconium alloys / Y.S. Kim, S.S. Park. // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V. 453. – P. 210–214.

9. Kerr, M. Strain evolution of zirconium hydride embedded in a Zircaloy-2 matrix / M. Kerr, M.R. Daymond, R.A. Holt, J.D. Almer. // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – V. 380. – P. 70–75.

10. Qin, W. Hydride-induced degradation of hoop ductility in textured zirconium-alloy tubes: A theoretical analysis / W. Qin, J.A. Szpunar, J. Kozinski. // Acta Materialia. – 2012. – V. 60. – P. 4845-4855.

11. Wang, Z. Hydrogen-induced microstructure, texture and mechanical property evolutions in a high-pressure torsion processed zirconium alloy / Z. Wang, U. Garbe, H. Li, A.J. Studer, R.P. Harrison, M.D. Callaghan, Y. Wang, X. Liao. // Scripta Materialia. – 2012. – V. 67 – P. 752-755.

12. Zhao, C. Hydrogen absorption cracking of zirconium alloy in the application of nuclear industry / X. Song, Y. Yang, B. Zhang. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38, № 25. – P. 10903-10911.

13. Antunes, R.A. Hydrogen embrittlement of zirconium-based alloys for nuclear fuel cladding / R.A. Antunes, M.C. Lopes de Oliveira. // Innovations in Corrosion and Materials Science. -2014. - V. 4, No 2. -P. 96-106.

14. Неклюдов, И.М. Гелий и водород в конструкционных материалах / И.М. Неклюдов, Г.Д. Толстолуцкая. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2003. – № 3. – С. 3-14.

15. Черданцев, Ю.П. Взаимное влияние водорода и гелия в конструкционных материалах / Ю.П. Черданцев, И.П. Чернов, Ю.В. Мартыненко.
// Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. – 2008. – № 2. – С. 46-50.

16. Chernov, I.P. Influence of Hydrogen and Helium Implantation on the Properties of Structural Materials / I.P. Chernov, Yu.P. Cherdantsev, A.M. Lider, N.N. Niketenkov, Yu.V. Martynenko, S.E. Lukonin, A. K. Gan. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. -2008. - V. 2,  $N_{\rm P} 2. - P. 207-211$ .

17. Лопатина, О.В. Атомная и электронная структура систем Zr–He и Zr– He–H: первопринципные исследования : дис. ... канд. физ.–мат. наук : 01.04.07/ Лопатина Оксана Валерьевна. – Томск, 2013. – 114 с.
Čížek, J. Hydrogen-induced defects in bulk niobium / J. Čížek, I.
 Procházka, F. Bečvář, R. Kužel, M. Cieslar, G. Brauer, W. Anwand, R. Kirchheim, A.
 Pundt. // Physical Review B. – 2004. – V. 69. – P. 224106(1)-224106(13).

19. Cizek, J. Hydrogen-induced defects in niobium / J. Cizek, I. Prochazka, S. Danis, M. Cieslar, G. Brauer, W. Anwand, R. Kirchheim, A. Pundt. // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 446–447. – P. 479–483.

20. Vekilova, O. First-principles study of vacancy-hydrogen interaction in Pd /
O. Vekilova, D. Bazhanov, S. Simak, I. Abrikosov. // Physical Review B. – 2009. – V.
80. – P. 024101(1)-024101(5).

21. Benediktsson, M.P. Stability and mobility of vacancy–H complexes in Al / M.P. Benediktsson, K.K.G. Mýrdal, P. Maurya, A. Pedersen. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2013. – V. 25. – P. 375401(1)-375401(7).

22. Xing, W. Unified mechanism for hydrogen trapping at metal vacancies /
W. Xing, X.-Q. Chen, Q. Xie, G. Lu, D. Li, Y. Li. // International Journal of Hydrogen
Energy. – 2014. – V. 39. – P. 11321-11327.

23. Connertable, D. First-principles study of diffusion and interactions of vacancies and hydrogen in hcp-titanium / D. Connertable, J. Huez, E. Andrieu, C. Mijoule. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – V. 23. – P. 405401 (1)-405401(14).

24. Varvenne, C. Hydrogen and vacancy clustering in zirconium / C. Varvenne, O. Mackain, E. Clouet. // Acta Materialia. – 2016. – V. 102. – P. 56-69.

25. Domain, C. Atomic-scale ab-initio study of the Zr-H system: I. Bulk properties / C. Domain, R. Besson, A. Legris. // Acta Materialia. – 2002. – V. 50 – P. 3513-3526.

26. Wipf, H. Diffusion of hydrogen in metals / H. Wipf. // Topics in Applied Physics. – 1997. – V. 73. – P. 51-91.

Nørskov, J.K. Theory of hydrogen interaction with metals / J.K. Nørskov,
F. Besenbacher. // Journal of the Less Common Metals. – 1987. – V. 130. – P. 475-490.

28. Баумбах, Х. Неравновесные системы металл-водород. Титан, нержавеющая сталь / Х. Баумбах, М. Кренинг, Ю.И. Тюрин, И.П. Чернов, Ю.П. Черданцев. – Томск: Изд-во Томский университет, 2002. – 350 с.

29. Chernikov, A.S. Influence of hydrogen content on the strength and the presence of defects in ε-zirconium hydride / A.S. Chernikov, V.A. Syasin, V.M. Kostin, E.B. Boiko. // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 330-332. – P. 393-395.

30. Ivanova, S.V. Hydrogen effected defects evolution in zirconium items of light-water reactors / S.V. Ivanova. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2006.
 V. 31. – P. 295-300.

31. Udagawa, Yu. Ab initio study on plane defects in zirconium-hydrogen solid solution and zirconium hydride / Yu. Udagawa, M. Yamaguchi, H. Abe. // Acta Materialia. – 2010. – V. 58. – P. 3927-3938.

32. Greenbaum, Y. Elastic fields generated by a semi-spherical hydride particle on a free surface of a metal and their effect on its growth / Y. Greenbaum, D. Barlam, M.H. Mintz, R.Z. Shneck. // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – P. 4025-4034.

33. Allen, G.B. Measurement and modeling of strain fields in zirconium hydrides precipitated at a stress concentration / G.B. Allen, M. Kerr, M.R. Daymond. // Journal of Nuclear Materials. -2012. -V. 430 - P. 27-36.

34. Гельд, П.В. Водород и несовершенства структуры металла / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Кодес. – М.: Металлургия, 1979. – 221 с.

35. Ishiyama, Y. Kodama M., Yokota N., Asano K., Kato T., Fukuya K. Postirradiation annealing effects on microstructure and helium bubbles in neutron irradiated type 304 stainless steel / Y. Ishiyama, M. Kodama, N. Yokota, K. Asano, T. Kato, K. Fukuya. // Journal of Nuclear Materials. – 1996. – V. 239. – P. 90-94.

36. Stoller, R.E. The effects of helium implantation on microstructural evolution in an austenitic alloy / R.E. Stoller, G.R. Odette. // Journal of Nuclear Materials. – 1988. – V. 154. – P. 286-304.

37. Lewis, M.B. Migration behavior of helium under displacive irradiation in stainless steel, nickel, iron and zirconium / M.B. Lewis, K. Farell. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 1986. –V. 16. – P. 163-170.

38. McRae, G.A. The first step for delayed hydride cracking in zirconium alloys / G.A. McRae, C.E. Coleman, B.W. Leitch. // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – V. 396. – P. 130–143.

39. Khoda-Bakhah, R. Determination of the hydrogen site occupation in the  $\alpha$  phase of zirconium hydride and in the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of titanium hydride by inelastic neutron scattering / R. Khoda-Bakhah, D.I. Ross. // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1982. – V. 12, No 1. – P. 15-24.

40. Bowman, R.C. Effects of thermal treatments on lattice properties and electronic structure of ZrH / R.C. Bowman, Jr. Craft, B.D. Craft. // Physical Review B. – 1985. – V. 31. – P. 5604-5615.

41. Shety, M.N. Strain-energy model for solid solubility limits in Zr-H, Ti-H and Zr-Nb-H systems / M.N. Shety, K.P. Singh. // Proc. Interdiscip. Meet. Hydrogen Met. – 1980. – P. 201-213.

42. Sidhu, S.S. Neutron and X-ray studies of non-stoichiometric metal hydrides
/ S.S. Sidhu, N.S. Satya Murk, EP. Campos, D.D. Zauberis. // Advances in Chemistry. –
1963. –V. 39 – P. 67-98.

43. Naskidashvili, I.A. Low-temperature phase transitions in the hydrogen sublattice of zirconium hydrides/ I.A. Naskidashvili. // Soviet physics – Solid state. – 1976. – V. 18 – P. 874-877.

44. Ratishvili, I.G. Possible equilibrium states of the zirconium-hydrogen system in the low temperature range / I.G. Ratishvili. // Physics of Metals and Metallography. – 1983. – V. 55. – P. 34-43.

45. Mandzhavidze, A.G. Neutron diffraction analysis of ZrH (1.66) hydride at low temperatures / A.G. Mandzhavidze, V.M. Fedorov, N.G. Baazov, V.V. Gogova, J. Lecejewicz. // Physics of Metals. – 1981. – V. 3. – P. 917-922.

46. Petrunin, V.F. Investigation of Phase Equilibria in Zirconium Deuterides / V.F. Petrunin, V.R. Glazkov, V.I. Savin, V.A. Somenko, V.K. Fedotov, S.Sh.

Shil'shteyn, S.V. Marchenko. // Physics of Metals and Metallography. – 1978. – V. 46. – P. 181-184.

47. Solodinin, A.M. Autoradiograph and metallographic study of the  $\gamma$ -phase in the Zr-H system / A.M. Solodinin, E.B. Boyko, R.A. Andriyevskiy. // Russian Metallurgy. – 1978. – V. 1. – P. 178-182.

48. Northwood, D.O. Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys / D.O. Northwood, O. Kosasih. // International Metals Reviews. – 1983. – V. 28. – P. 92-121.

49. Bradbrook, J.S. The precipitation of zirconium hydride in zirconium and Zircaloy-2 / J.S. Bradbrook, G.W. Lorimer, N. Ridley. // Journal of Nuclear Materials. – 1972. – V. 42. – P. 142-160.

50. Carpenter, G.J.C. The Precipitation of γ Zirconium Hydride in Zirconium / G.J.C. Carpenter. // Acta Metallurgica. – 1978. – V. 26. – P. 1225-1235.

51. Weatherly, G.C. The precipitation of  $\gamma$ -hydride plates in zirconium / G.C. Weatherly. // Acta Metallurgica. – 1981. – V. 29. – P. 501-512.

52. Zuzek, E. The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) System / E. Zuzek, J.R. Abdata. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1990. – V. 11, № 4. – P. 385-395.

53. Wang, F. First principles study of various Zr–H phases with low H concentrations / F. Wang, H.R. Gong. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – P. 12393-12401.

54. Fisher, E.S. Single-crystal elastic moduli and the hcp/bcc transformation in Ti, Zr and Hf / E.S. Fisher, C.J. Renken. // Physical Review. – 1964. – V. 135. – P. A482-A494.

55. Smith, E. Near threshold delayed hydride crack growth in zirconium / E. Smith. // Journal of Materials Science. – 1995. – V. 30, № 23. – P. 5910–5914.

56. Aguayo, A. Elastic stability and electronic structure of fcc Ti, Zr, and Hf: a first-principles study / A. Aguayo, G. Murrieta, R. de Coss. // Physical Review B. – 2002. – V. 65. – P. 092106(1)-092106(4).

57. Heiming, A. Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals. II. bcc zirconium, a model case of dynamical precursors of martensitic transitions / A.

Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H.R. Schober, G. Vogl. // Physical Review B. – 1991. – V. 43, № 13. – P. 10948-10962.

58. Vaughan, D.A. High temperature X-ray diffraction investigation of the Zr– H system. / D.A. Vaughan, J.R. Bridge // J. Metals. – 1956. – V. 8. – P. 528-531.

59. Ivanovskii, A.L. Structural defects and the electronic structure of zirconium hydrides: X-ray emission spectra and quantum chemical calculations / A.L. Ivanovskii, Yu.M. Yarmoshenko, A.Ya. Kupryazhkin, V.I. Anisimov. // Zhurnal Strukturnoi Khimii – 1989. – V. 6, № 19. – P. 70-74.

60. Kulkova S.E., Muryzhnikova O.N., and Beketov K.A. Electronic structure of zirconium dihydride / S.E. Kulkova, O.N. Muryzhnikova, K.A. Beketov. // Russian Physics Journal – 1996. – V. 39, № 8. – P. 786-791.

61. Ceperley, D.M., Ground state of the electron gas by a stochastic method /
D.M. Ceperley, B.J. Alder. // Physical Review Letter. – 1980. – V. 45, № 7. – P. 566569.

62. Katz, Y. Nano-mechanical probes as new approaches to hydrogen/deformation interaction studies / Y. Katz, N. Tymiak, W.W. Gerberich. // Engineering Fracture Mechanics. – 2001. – V. 68. – P. 619-646.

63. Гапонцев, А.В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах / А.В. Гапонцев, В.В. Кондратьев. // Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173, №10. – С. 1107-1129.

64. Singh, N., Electron structure and activation energy of hydrogen in  $\alpha$ -Zr using nonlinear response theory / N. Singh, D.K. Avasthi, A. Tripathi. // Bulletin of Material Science. – 1997. – V. 20, No 3. – P. 349-358.

65. 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.

66. Zhang, X. Electronic origin of void formation in fcc metals. / X. Zhang, G.Lu. // Physical Review B. - 2008. - V. 77. - P. 174102(1)-174102(6).

67. Ohsawa, K. Configuration and binding energy of multiple hydrogen atoms trapped in monovacancy in bcc transition metals / K. Ohsawa, K. Eguchi, H. Watanabe,

M. Yamaguchi, M. Yagi. // Physical Review B. - 2012. - V. 85. - P. 094102(1)-094102(8).

King, W. Unified mechanism for hydrogen trapping at metal vacancies /
W. Xing, X.-Q. Chen, Q. Xie, G. Lu, D. Li, Y. Li. // International Journal of Hydrogen
Energy. – 2014. – V. 39. – P. 11321-11327.

69. Kurtz, R.J. The effects of grain boundary structure on binding of He in Fe /
R.J. Kurtz, H.J. Heinisc // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – V. 329. – P. 1199–
1203.

70. Hu, C.H. First principles study of the alloying effect on chemical bonding characteristics of helium in La–Ni–M tritides / C.H. Hu, R.J. Zhang, L.Q. Shi, D.M. Chen, Y.M. Wang, K. Yang. // Materials Science and Engineering: B. – 2005. – V. 123. – P. 13–19.

71. Xia, J. A study of the behavior of helium atoms at Ni grain boundaries / J.
Xia, W. Hu, J. Yang, B. Ao, X. Wang. // Physica Status Solidi B. – 2006. – V. 243. – P.
2702 –2710.

72. Бакай, А.С. О химической связи и распределении гелия в ГПУ бериллии / А.С. Бакай, А.Н. Тимошевский, Б.З. Янчицкий // Физика низких температур. – 2011. – Т. 37, № 9/10. – С. 992–1000.

73. Куксин, А.Ю. Положения атомов и пути диффузии Н и Не в решетке α-Ті / А.Ю. Куксин, А.С. Рохманенков, В.В. Стегайлов. // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, Вып. 2 – С. 326-331.

74. Zeng, J. First-Principles Study of the Structural Stability and Electronic and Elastic Properties of Helium in  $\alpha$ -Zirconium / J. Zeng, H. Zhang, X. Zhou, J. Liang, L. Sheng, S. Peng. // Advances in Condensed Matter Physics. – 2014. – V. 2014. – P. 929750(1)- 929750(8).

75. Бассани, Ф. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах / Ф. Бассани, Дж.П. Парравичини; пер. с англ., под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. – М.: «Наука», 1982. – 392 с.

76. Jones, R.O. The density functional formalism, its applications and prospects / R.O. Jones, O. Gunnarsson. // Reviews of Modern Physics. – 1989. – Vol. 61,  $N_{2}$  3. – P. 689–746.

77. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn. // Physical Review. – 1964. – Vol. 136, № 3B. – P. 864–871.

78. Кон, В. Электронная структура вещества: волновые функции и функционалы плотности / В. Кон. // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 336-348.

79. Wimmer, E. Full-potential self-consistent linearized-augmented-planewave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces:  $O_2$ molecule / E. Wimmer, H. Krakauer, M. Wienert, A.J. Freeman. // Physical Review B. – 1981. – V. 24. – P. 864-875.

80. Wienert, M. Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces / M. Wienert, E. Wimmer, A.J. Freeman. // Physical Review B. – 1982. – V. 26. – P. 4571-4578.

81. Blügel, S. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method / S. Blügel, G. Bihlmayer. // Computational Nanoscience. – 2006. – Vol. 31. – P. 85-129.

82. The Juelich FLEUR project. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.flapw.de, ограниченный. – Загл. с экрана.

83. Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, E. Matthias. // Physical Review Letter. – 1996. – Vol. 77, № 19 – P. 3865-3868.

84. Немошкаленко, В.В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах / В.В. Немошкаленко, Ю.Н. Кучеренко. – Киев.: Наук. думка, 1986. – 296 с.

Xia, H. New high-pressure phase transition in zirconium metal / H. Xia,
 S.J. Duclos, A.L. Ruoff, Y.K. Vohra. // Physical Review Letter. – 1990. – V. 64. – P. 204-207.

86. Bakonyi, I. Electronic structure and magnetic susceptibility of the different structural modifications of Ti, Zr, and Hf metals / I. Bakonyi, H. Ebert, A.I. Liechtenstein. // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – P. 7841-7849.

87. Balog, P.S. High pressure and temperature behaviour of electrical resistivity of hcp metals Ti, Zr and Gd / P.S. Balog, R.A. Secco. // Journal of Physics Condensed Matter. – 1999. – V. 11. – P. 1273-1287.

88. Ahuja, R. Crystal structures of Ti, Zr and Hf under compression: Theory R.
Ahuja, J.M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson. // Physical Review B. – 1993. – V. 48, №
22 – P. 16269-16279.

89. Narang, P. Location of hydrogen in  $\alpha$ -zirconium / P. Narang, G. Paul, K. Taylor. // Journal of the Less Common Metals. – 1977. – V. 56. – P. 125-128.

90. Blaha, P. Electronic structure of hcp metals / P. Blaha, K. Schwarz, P. H. Dederichs. // Physical Review B. – 1988. – V. 38. – P. 9368-9374.

91. Johansson, B. Core-level binding-energy shifts for the metallic elements /
B. Johansson, N. Martensson. // Physical Review B. – 1980. – V. 21. – P. 4427–4457.

92. Andersen, J.N. Surface core-level shifts of some 4d-metal single-crystal surfaces: Experiments and ab initio calculations / J.N. Andersen, D. Hennig, E. Lundgren, M. Methfessel, R. Nyholm, M. Scheffler. // Physical Review B. – 1994. – V. 50. – P. 17525-17533.

93. Salvia, A.M. The intrinsic asymmetry of photoelectron peaks: dependence on chemical state and role in curve fitting / A.M. Salvia, J.E. Castle. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1998. – V. 95. P. 45-56.

94. Hüfner, S. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications / S. Hüfner. – Berlin: Springer, 2003. – 662 p.

95. Vineyard, G.H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes / G.H. Vineyard. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1957. – V. 3. – P.121-127.

96. Kehr, K.W. Hydrogen in Metals I: Theory of the diffusion of hydrogen in metals / K.W. Kehr; edited by G. Alefeld, J. Völkl. – Berlin: Springer, 1978 – P. 197-226.

97. Garcés, J. First-principles study of H ordering in the phase of M-H systems (M=Sc, Y, Ti, Zr) / J. Garcés, R. González, P. Vajda. // Physical Review B. – 2009. – V.
79. – P. 054113(1)-054113(7).

98. Gulbransen, E.A. Diffusion of hydrogen and deuterium in high purity zirconium / E.A. Gulbransen, J. Andrew. // Journal of The Electrochemical Society. – 1954. – V. 101. – P. 560-566.

99. Mallet, M.W. Low-pressure solubility and diffusion of hydrogen in zirconium / M.W. Mallet, W.M. Albrecht. // Journal of the Electrochemical Society. – 1957. – V. 104. – P. 142-146.

100. Wenzl, H. Properties and applications of metal hydrides in energy conversion systems / H. Wenzl. // International Materials Reviews. – 1982. – V. 27. – P. 140-168.

101. Hood, G.M. The recovery of single crystal  $\alpha$ -Zr from low temperature electron irradiation – a positron annihilation spectroscopy study/ G.M. Hood, R.J. Schultz, J.A. Jackman. // Journal of Nuclear Materials. – 1984. – V. 126. – P. 79-82.

102. Hood, G.M. Diffusion and vacancy properties of  $\alpha$ -Zr / G.M. Hood. // Journal of Nuclear Materials. – 1986. – V. 139. – P. 179-184.

103. Zhang, C. First-Principles Study of Superabundant Vacancy Formation in Metal Hydrides / C. Zhang, A. Alavi. // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – V. 127. – P. 9808-9817.

104. Laptev, R.S. Hydrogenation-induced microstructure changes in titanium / R.S. Laptev, A.M. Lider, Y.S. Bordulev, V.N. Kudiyarov, G.V. Garanin. // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 645. – P. 193-195.

105. Laptev, R.S. The evolution of defects in zirconium in the process of hydrogen sorption and desorption / R.S. Laptev, A.M. Lider, Y.S. Bordulev, V.N. Kudiyarov, D.V. Gvozdyakov. // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 683. – P. 256-261.