

01,07

## Особенности электронной структуры систем Zr–He, Zr–H, Zr–He–H

© О.В. Лопатина<sup>1</sup>, Л.А. Святкин<sup>1</sup>, Ю.М. Коротеев<sup>2</sup>, И.П. Чернов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

E-mail: lopatina\_oksana@tpu.ru

(Поступила в Редакцию 31 марта 2015 г.)

Выполнены *ab initio* расчеты электронной структуры систем Zr–H, Zr–He и Zr–He–H. Рассмотрено влияние примеси водорода и гелия на электронную структуру ГПУ-Zr. Установлено, что *1s*-состояния гелия формируют узкую зону ниже дна зоны проводимости Zr. Водород, растворяясь в цирконии, не создает дополнительной зоны подобно гелию, а отщепляет от дна зоны проводимости металла зону гибридных металл-водородных состояний, образуя химическую связь. Обнаружено, что гелий формирует слабую химическую связь с атомами металла в результате гибридизации его *2s*-состояний с валентными состояниями Zr. Гелий приводит также к усилению ковалентной составляющей связи между атомами Zr первой координационной сферы.

### 1. Введение

На протяжении нескольких последних десятилетий широко исследуется поведение легких газовых примесей в металлах [1–3]. Особый интерес проявляется к изучению влияния атомов водорода и гелия на свойства конструкционных материалов ядерных реакторов. Нарботка этих примесей происходит в результате (*n, p*)-, (*n, α*)-ядерных реакций при бомбардировке металлов нейтронами. Дополнительно атомарный водород аккумулируется в конструкционных материалах при радиоллизе воды, использующейся в качестве теплоносителя в водо-водяных энергетических реакторах (ВВЭР). Что касается гелия, то он может проникать в материалы еще и в результате заполнения им газовых зазоров тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ).

Накопление в приповерхностной области металла атомов водорода и гелия приводит к образованию твердого раствора с высокой концентрацией примеси и, как следствие, вызывает водородное и гелиевое охрупчивание, а также газовое распухание материала. Все это значительно ухудшает эксплуатационные свойства металлов и сплавов [4–7]. В связи с этим возникает необходимость детального изучения влияния примеси водорода и гелия на электронную структуру металлов и сплавов на его основе.

Целью настоящей работы является теоретическое *ab initio* исследование влияния примесей H и He совместно и по отдельности на электронную структуру и свойства циркония, сплавы которого широко используются в качестве конструкционных материалов ТВЭЛ активной зоны ВВЭР.

### 2. Детали расчета

В рамках теории функционала электронной плотности с использованием обобщенного градиентного прибли-

жения [8] линейризованным методом присоединенных плоских волн [9,10], реализованным в пакете программ FLEUR, выполнены самосогласованные расчеты электронной структуры систем Zr–He, Zr–H и Zr–He–H с концентрацией примеси по  $\sim 6$  at.%. Радиусы muffin-tin (MT) сфер атомов Zr выбирались равными 2.3 атомных единиц (a.u.), а атомов примеси He и H — по 1.0 a.u. Использованный параметр обрезания базиса из плоских волн  $k_{\max} = 4.0 \text{ a.u.}^{-1}$  соответствовал  $\sim 170$  базисным функциям на атом. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в 14 *k*-точках зоны Бриллюэна гексагональной плотноупакованной структуры. Процедура самосогласования электронной плотности проводилась до достижения сходимости полной энергии не хуже 0.001 meV, что соответствовало сходимости зарядовой плотности не хуже  $1 \cdot 10^{-7} e/\text{a.u.}^3$ , где *e* — заряд электрона. Расчетная ячейка систем Zr–He, Zr–H содержала 16 атомов металла и один атом примеси гелия в октаэдрическом и водорода в тетраэдрическом междоузлии. Расчетная ячейка системы Zr–He–H содержала 16 атомов металла, один атом гелия и один атом водорода в соответствующих междоузлиях.

Плотности электронных состояний (ПЭС) рассчитаны линейным методом тетраэдронов на сетке из 54 *k*-точек в зоне Бриллюэна. Сглаживание ПЭС осуществлялось гауссианами со среднеквадратичной шириной 0.13 eV.

### 3. Результаты и обсуждение

Выполненные нами ранее расчеты полной энергии систем Zr–He, Zr–H и Zr–He–H [11–13] для гексагональной плотноупакованной (ГПУ), гранецентрированной кубической и объемно центрированной кубической структур циркония показали, что в случае присутствия  $\sim 6$  at.% примеси гелия и/или водорода наиболее стабильной из всех рассмотренных нами структур является

ГПУ-решетка металла. Предпочтительным положением для атома гелия в этом случае оказывается октаэдрическое междуузлие, а для атома водорода — тетраэдрическое. Именно для этих положений примеси в настоящей работе и рассмотрена электронная структура систем Zr–He, Zr–H и Zr–He–H.

3.1. Плотность электронных состояний. На рис. 1 представлены рассчитанные в работе кривые ПЭС чистого Zr и систем Zr–He, Zr–H, Zr–He–H в случае, когда атомы гелия находятся в октаэдрическом, а атомы водорода — в тетраэдрическом междуузлии ГПУ-решетки металла. В нижнем ряду показана полная плотность электронных состояний. Во втором ряду снизу приведены локальные плотности электронных состояний в межатомной области и МТ-сферах атомов циркония, гелия и водорода. В трех верхних рядах показаны локальные парциальные плотности состояний *s*-, *p*- и *d*-типа в МТ-сферах атомов He и H, а также атомов Zr первой координационной сферы примеси для систем Zr–He, Zr–H и Zr–He–H.

Панели нижнего ряда свидетельствуют, что при рассматриваемой нами концентрации водорода и гелия не происходит значительного изменения ПЭС циркония. Четырехпиковая структура ПЭС, характерная для переходных ГПУ-металлов четвертой группы, искажается слабо. Панели второго ряда снизу показывают, что примерно половина валентной зарядовой плотности металла находится в межатомной области, а оставшаяся ее часть — в МТ-сферах его атомов.

Из анализа полной ПЭС следует, что внедрение гелия в октапору Zr (нижний ряд колонки *b*) приводит к появлению узкой (шириной  $\sim 0.8$  eV) зоны *s*-состояний He, лежащей на 12 eV ниже дна зоны валентных состояний Zr, и уменьшению примерно на  $\sim 0.2$  eV ширины валентной зоны металла. В результате этого ПЭС металла в занятой части спектра повышается, и ее увеличение на уровне Ферми составляет 5.5 states/(eV·cell). При растворении водорода в тетрапоре решетки металла (колонка *c*) ниже дна валентной зоны Zr появляется узкий пик шириной  $\sim 1.0$  eV, соответствующий гибридованным металл-водородным состояниям, образованным преимущественно *s*-орбиталями водорода ( $\sim 66\%$ ), что уменьшает ширину валентной зоны металла примерно на 0.4 eV. Кроме того, присутствие водорода в решетке Zr повышает ПЭС на уровне Ферми на 2 states/(eV·cell) относительно значения для чистого циркония. Таким образом, и при растворении водорода, и при внедрении гелия следует ожидать повышения степени металличности циркония.

Совместное внедрение водорода и гелия (колонка *d* рис. 1) приводит к уменьшению ширины зоны проводимости Zr примерно на 0.6 eV. Это значение соответствует суммарному уменьшению ширины зоны проводимости металла, обусловленному каждой примесью в отдельности. В системе Zr–He–H также наблюдается повышение ПЭС металла на уровне Ферми (6.5 states/eV·cell), превышающее соответствующие

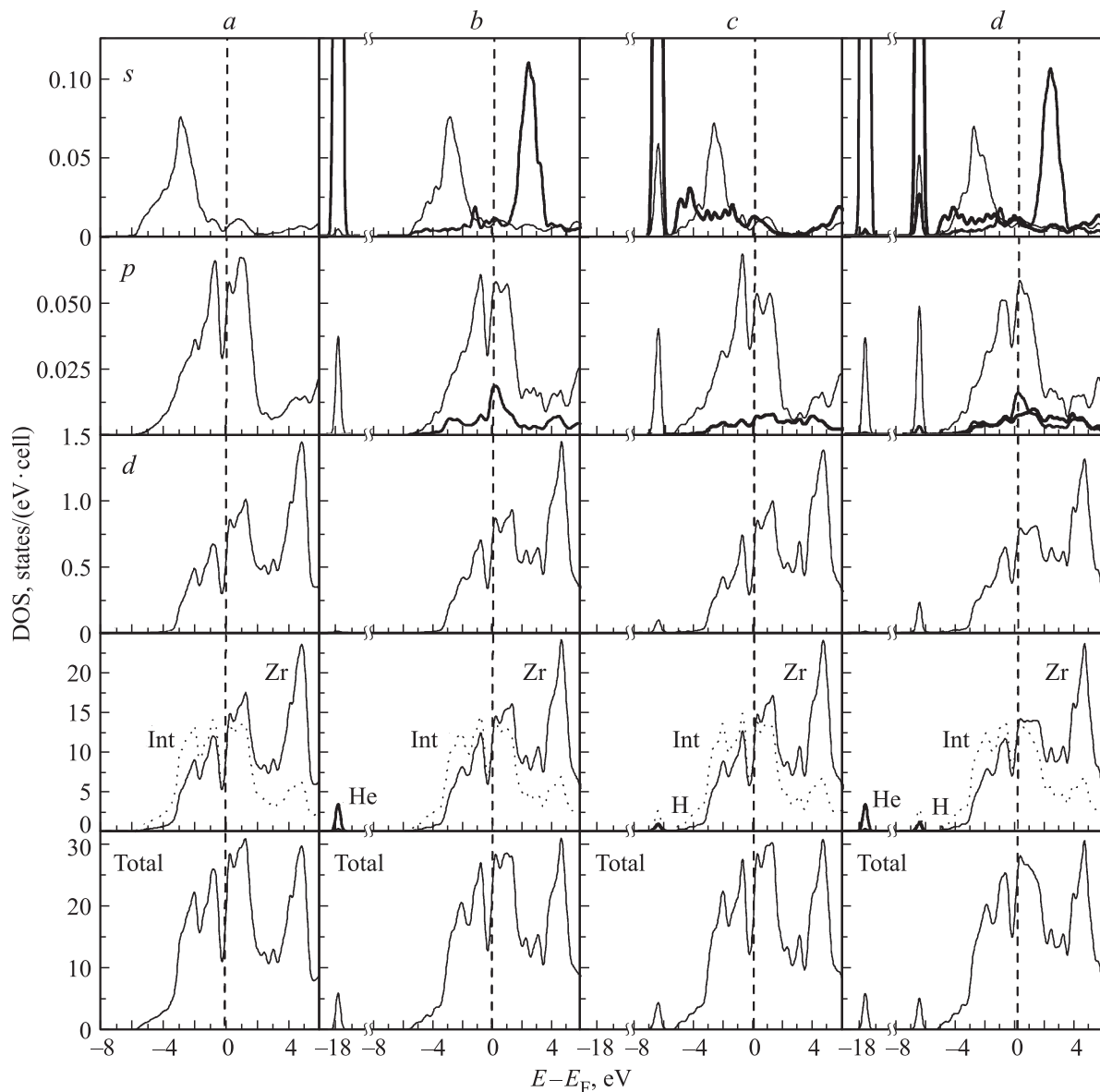
величины для систем Zr–He и Zr–H, но меньшее, чем их суммарное значение. Пики ПЭС, образованные *1s*-состояниями H и He, смещены относительно их положения в системах Zr–H и Zr–He на  $-0.12$  и  $0.14$  eV соответственно. Последнее обстоятельство, по-видимому, свидетельствует о наличии взаимодействия водорода с гелием в Zr.

Колонки *b* и *c* на рис. 1 отчетливо демонстрируют, что примеси водорода и гелия по-разному влияют на электронную структуру циркония. В частности, перекрытие ПЭС водорода и металла в занятой части спектра свидетельствует о гибридизации *1s*-состояний водорода с валентными состояниями металла, тогда как *1s*-состояния гелия образуют слабо диспергирующую глубоколежащую зону, не перекрывающуюся с состояниями циркония. Вместе с тем незанятые в атомарном гелии *2s*-состояния образуют довольно широкую зону выше уровня Ферми (примерно при 3 eV) системы Zr–He и проникают в область занятых состояний циркония, гибридизуясь с ними. Однако из-за низкой плотности занятых *2s*-состояний гелия степень этой гибридизации невелика. Поэтому связь Zr–He слабая. Этим взаимодействие циркония с гелием существенным образом отличается от его взаимодействия с водородом.

Колонка *d* на рис. 1 показывает совместное влияние рассматриваемых примесей на электронные свойства циркония. Так, можно видеть, что присутствие водорода практически не повлияло на плотность *s* и *p* состояний He в рассматриваемом энергетическом интервале, за исключением области энергий преимущественной локализации *1s*-состояний водорода (около 6.5 eV). Гелий же, напротив, заметно изменил ПЭС водорода, уменьшив ее в области от  $-6$  до  $-1$  eV и увеличив в незанятой части спектра (от 2 до 4 eV). Это приводит к уменьшению энергии связи водорода с Zr и может способствовать выходу водорода из металла при более низких температурах. Наконец, перекрытие ПЭС водорода и гелия в занятой части спектра свидетельствует о наличии связи H–He.

Анализ локальных парциальных ПЭС *s*-, *p*- и *d*-типа в МТ-сферах атомов Zr второй координационной сферы для системы Zr–He–H дает основание утверждать, что атомы водорода и гелия взаимодействуют только с ближайшими атомами циркония. Об этом свидетельствует отсутствие пиков ПЭС металла в области энергий *1s*-состояний водорода и гелия, отчетливо наблюдаемых для атомов циркония первой координационной сферы в колонках *b*, *c* и *d*.

3.2. Зарядовая плотность. Важная информация о влиянии водорода и гелия на электронную структуру Zr может быть получена из анализа распределения валентной зарядовой плотности чистого циркония и систем Zr–He, Zr–H и Zr–He–H. На рис. 2–4 представлены распределения валентной зарядовой плотности чистого циркония, а также перечисленных выше систем, содержащих по  $\sim 6$  at.% гелия и водорода. Рис. 2 демонстрирует зарядовую плотность в плоскости

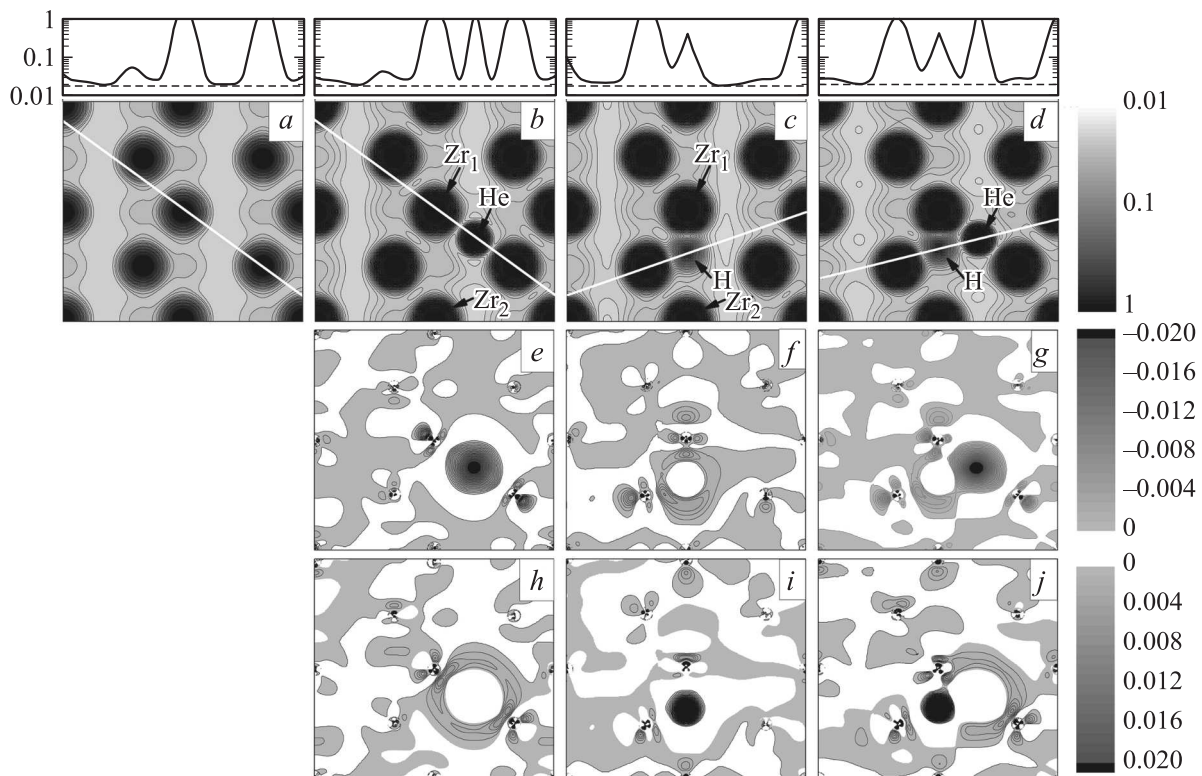


**Рис. 1.** Плотность электронных состояний (DOS) чистого Zr (*a*) и систем Zr–He (*b*), Zr–H (*c*) и Zr–He–H (*d*). Показаны полная плотность электронных состояний (Total), локальная плотность электронных состояний в межатомной области (Int) и МТ-сферах атомов циркония, гелия и водорода, а также локальные парциальные плотности состояний *s*-, *p*- и *d*-типа.

( $11 - \frac{1}{2}0$ ), перпендикулярной базальной кристаллографической плоскости (0001) ГПУ-решетки и проходящей через атомы циркония, гелия и водорода. Сверху приведены профили зарядовой плотности, рассчитанные вдоль направлений, отмеченных светлыми линиями. На рис. 3 и 4 показана валентная зарядовая плотность в двух плоскостях, параллельных базальной плоскости (0001) ГПУ-структуры, проходящих соответственно через атом гелия в октаэдрическом междуузлии и атом водорода в тетраэдрическом. Анализ рис. 2, *b*–4, *b* показал, что гелий, внедренный в октаэдрическое междуузлие циркония, формирует связь с ближайшими атомами металла, о чем свидетельствует наличие общего контура изолиний вокруг них (рис. 2, *b*), а также повышенная (по сравне-

нию со значением в незанятом междуузлии) плотность валентного заряда между ними (верхняя панель на рис. 2, *b*). На возникновение такой связи за счет гибридизации  $2s$ -состояний гелия указывалось при обсуждении плотности электронных состояний. Кроме того, гелий приводит к усилению ковалентной составляющей связи между атомами Zr первой координационной сферы, что следует из общего контура изолиний, охватывающих эти атомы Zr на рис. 3, *b*.

Рис. 2, *c*–4, *c* ясно демонстрируют возникновение сильной химической связи между атомами водорода и циркония. Об этом свидетельствуют большое число изолиний, охватывающих атомы Zr и H (рис. 2, *c* и 4, *c*), и значительный уровень плотности валентного заряда



**Рис. 2.** Распределение валентной зарядовой плотности  $\rho(\mathbf{r})$  чистого циркония (a) и систем Zr–He (b), Zr–H (c) и Zr–He–H (d) в плоскости  $(11 - \frac{1}{2}0)$ , проходящей через атомы металла и примеси. На частях e–g показаны отрицательные, а частях h–j — положительные значения разности плотностей  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  для каждой из систем. Стрелками указаны положения атомов или их проекции на рассматриваемую плоскость. Цифрами 1 и 2 помечены атомы Zr первой и второй координационных сфер. Сверху представлены профили распределения зарядовой плотности вдоль направлений, показанных светлой линией. Горизонтальная штриховая линия — уровень зарядовой плотности в межатомной области.

между ними, превышающий значение в незанятом междоузлии примерно в 4 раза (верхняя панель на рис. 2, c).

Размещаясь в соседних междоузлиях решетки циркония, атомы водорода и гелия образуют химические связи не только с атомами металла, но и между собой. На это указывает наличие общего контура изолиний вокруг этих атомов на рис. 2, d и 3, d, а также повышенная (по сравнению с межатомной областью) плотность валентного заряда между ними (верхняя панель на рис. 2, d). Сравнительный анализ распределений зарядовой плотности в системах Zr–He, Zr–H и Zr–He–H показал, что растворение водорода в системе Zr–He слабо влияет на связь между атомами Zr и He (зарядовая плотность между ними практически не меняется). С другой стороны, внедрение гелия в систему Zr–H приводит к ослаблению связи металла с водородом (зарядовая плотность между этими атомами понижается примерно на 20% (верхние панели на рис. 2, c, d). Все эти выводы полностью согласуются с результатами нашего анализа ПЭС рассматриваемых систем.

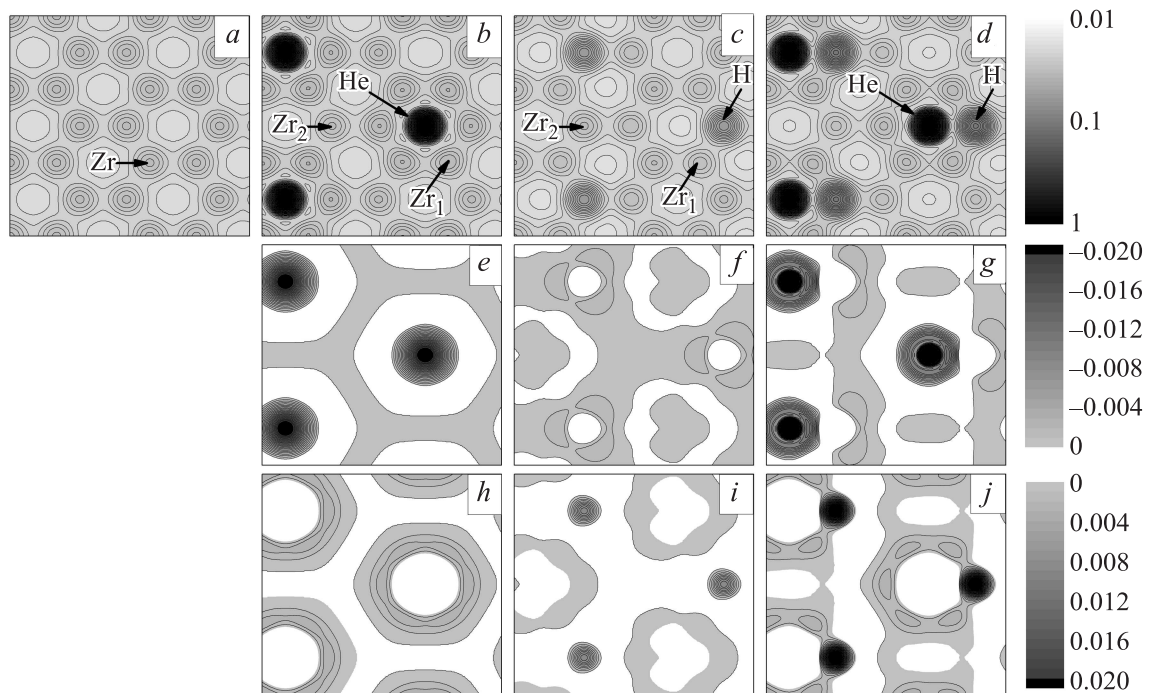
Для выявления особенностей взаимодействия водорода и гелия с цирконием, а также их взаимного влияния друг на друга проведен детальный анализ перераспре-

деления зарядовой плотности металла, обусловленного присутствием примеси. На частях e–g и h–j рис. 2–4 показаны соответственно отрицательные и положительные значения разности плотностей  $\rho(\mathbf{r})$  рассматриваемых систем и их компонентов. Например, для системы Zr–He–H эта величина определялась по формуле

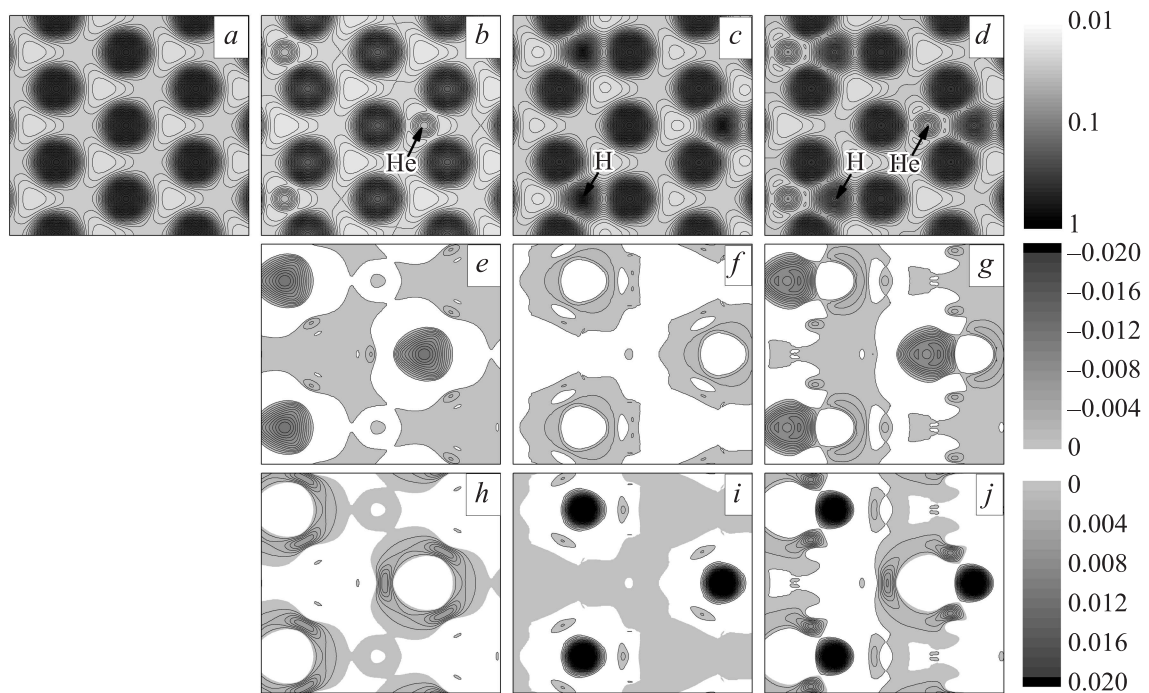
$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{Zr-He-H}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Zr}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{He}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{H}}(\mathbf{r}).$$

Таким образом, на частях e–g можно видеть области кристалла Zr, из которых валентный заряд уходит, а на частях h–j — области, куда он приходит в результате присутствия примесей.

Из показанной на частях e–j разности плотностей  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  видно, что наличие примеси в междоузлии ГПУ-решетки циркония приводит к заметному перераспределению валентной зарядовой плотности металла, затухающему с увеличением расстояния от примеси. В частности, гелий практически полностью вытесняет из занимаемого им октаэдрического междоузлия электроны металла (часть e) в межатомную область атомов Zr первой координационной сферы (рис. 2, h). Кроме того, он приводит к неоднородному перераспределению зарядовой плотности в МТ-сферах ближайших атомов Zr



**Рис. 3.** Распределение валентной зарядовой плотности  $\rho(\mathbf{r})$  чистого ГПУ-Zr (a) и систем Zr–He (b), Zr–H (c) и Zr–He–H (d) в плоскости, проходящей через атом гелия и параллельной базальной плоскости (0001) ГПУ-структуры. На частях e–g показаны отрицательные, а на частях h–j — положительные значения разности  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  валентных плотностей систем Zr–He, Zr–H и Zr–He–H соответственно.



**Рис. 4.** Распределение валентной зарядовой плотности  $\rho(\mathbf{r})$  чистого ГПУ-Zr (a) и систем Zr–He (b), Zr–H (c) и Zr–He–H (d) в плоскости, параллельной базальной плоскости семейства (0001) ГПУ-структуры, проходящей через атом водорода. На частях e–g показаны отрицательные, а на частях h–j — положительные значения разности  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  валентных плотностей систем Zr–He, Zr–H, Zr–He–H соответственно.



(рис. 2, *e, h*). В результате валентный заряд в МТ-сферах этих атомов Zr увеличивается на  $0.022e$ , а в остальных МТ-сферах атомов Zr уменьшается на  $0.015e$  по сравнению с характерным для чистого металла. При этом заряд в МТ-сфере гелия увеличивается лишь на  $0.007e$  относительно аналогичного значения для свободного атома гелия.

Растворение водорода в цирконии, напротив, приводит к увеличению электронной плотности в занимаемом им тетраэдрическом междоузлии (рис. 2, *i*) и ее уменьшению в межатомной области атомов Zr первой координационной сферы (рис. 2, *f*). Расчеты показали, что МТ-сфера изолированного атома водорода содержит электронный заряд  $0.290e$ , а в системе Zr–H этот заряд увеличивается до  $0.503e$ . Это указывает на перенос электронной плотности из межатомной области металла в МТ-сферу водорода. В МТ-сферах ближайших к водороду атомов Zr валентный заряд увеличивается по сравнению с чистым металлом на  $0.012e$  для атомов в основании тетраэдра и на  $0.002e$  для атома в его вершине, что, по-видимому, свидетельствует о различном типе связывания водорода с этими атомами.

Из приведенной на рис. 2, *g, j* разности плотностей  $\Delta\rho(r)$  видно, что в системе Zr–He–H характер влияния рассматриваемых примесей на распределение электронной плотности металла в целом такой же, как в системах Zr–He и Zr–H: водород увеличивает электронную плотность металла в области занимаемого им междоузлия, а гелий уменьшает ее. Наиболее заметно совместное влияние H и He на электронную плотность металла проявляется в межатомной области атомов Zr первой координационной сферы примесей. Валентный заряд в МТ-сферах атомов H и He увеличивается соответственно на  $0.025e$  и  $0.001e$  по сравнению с его значением в системах Zr–H и Zr–He, т.е. внедрение He в систему Zr–H приводит к дополнительному переносу электронного заряда в МТ-сферу водорода, а растворение H в системе Zr–He практически не изменяет зарядового состояния гелия. При этом валентный заряд в МТ-сферах ближайших атомов Zr увеличивается на  $0.028e$ , а в остальных МТ-сферах атомов Zr уменьшается на  $0.0203e$  по сравнению с чистым металлом.

Анализ перераспределения валентной электронной плотности в базальных плоскостях, проходящих через атомы примеси в системах Zr–He, Zr–H и Zr–He–H, показал, что присутствие гелия является определяющим фактором в формировании распределения электронной плотности системы Zr–He–H, тогда как влияние водорода носит преимущественно локальный характер.

#### 4. Заключение

В рамках теории функционала плотности выполнены *ab initio* расчеты электронной структуры систем Zr–He, Zr–H и Zr–He–H, а также чистого Zr. Анализ полученных результатов показал, что при концентрации  $\sim 6$  at.%

рассмотренные примеси по-разному изменяют электронную структуру циркония. Так,  $1s$ -состояния гелия формируют узкую зону, лежащую примерно на  $12$  eV ниже дна зоны проводимости металла. Водород же, растворяясь в цирконии, не создает дополнительной зоны подобно гелию, а отщепляет от дна зоны проводимости металла зону гибридных  $s^H-(s-, p-, d-)^{Zr}$  состояний, образуя химическую связь. Обнаружено, что незанятые в атомарном гелии  $2s$  состояния при его внедрении в Zr участвуют в формировании слабой химической связи с атомами металла. Кроме того, гелий приводит к усилению ковалентной составляющей связи между атомами Zr первой координационной сферы, что, по-видимому, может являться одним из факторов охрупчивания циркония в результате внедрения гелия.

Рассматривая систему Zr–He–H как результат растворения водорода в системе Zr–He или внедрения гелия в систему Zr–H, мы установили, что присутствие водорода не оказывает заметного влияния на взаимодействие гелия с металлом, тогда как внедрение гелия приводит к уменьшению энергии связи Zr–H. Размещаясь в соседних междоузлиях решетки циркония (система Zr–He–H), атомы водорода и гелия образуют химические связи не только с атомами металла, но и между собой. Внедрение He в систему Zr–H приводит к дополнительному переносу электронного заряда в МТ-сферу водорода, а растворение H в системе Zr–He практически не изменяет зарядового состояния гелия.

#### Список литературы

- [1] Взаимодействие водорода с металлами / Отв. ред. А.П. Захаров. Наука, М. (1987). 296 с.
- [2] S.M. Myers. Rev. Mod. Phys. **64**, 559 (1992).
- [3] J. Zheng, H. Zhang, X. Zhou, J. Liang, L. Sheng, S. Peng. Adv. Cond. Matter Phys. **2014**, 929 750 (2014).
- [4] В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Т.П. Черняева. Радиационные дефекты и распухание металлов. Наук. думка, Киев (1988). 294 с.
- [5] S. Nagata, K. Takahiro, S. Yamaguchi, S. Yamamoto, B. Tsuchiya, H. Naramoto. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **136–138**, 680 (1998).
- [6] А.Г. Залужный, Ю.Н. Сокурский, В.Н. Тебус. Гелий в реакторных материалах. Энергоатомиздат, М. (1988). 224 с.
- [7] H. Ullmaier. Nucl. Fusion **24**, 1039 (1984).
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [9] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Wienert, A.J. Freeman. Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [10] M. Wienert, E. Wimmer, A.J. Freeman. Phys. Rev. B **26**, 4571 (1982).
- [11] Ю.М. Коротеев, О.В. Лопатина, И.П. Чернов. ФТТ **51**, 1509 (2009).
- [12] О.В. Лопатина, Ю.М. Коротеев, И.П. Чернов. ФТТ **56**, 973 (2014).
- [13] Л.А. Святкин, Ю.М. Коротеев, И.П. Чернов. Изв. вузов. Физика **55**, 271 (2012).