

10,01

Моделирование диффузии водорода в гидриде циркония на основе метода квантовой молекулярной динамики

© А.В. Янилкин

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова,
Москва, Россия

E-mail: aleyanilkin@gmail.com

(Поступила в Редакцию 25 марта 2014 г.)

На основе метода квантовой молекулярной динамики исследовано поведение водорода в гидриде циркония в области высоких температур. Рассмотрены δ -фаза состава $ZrH_{1.75}$, ZrH_2 и жидкая фаза. Рассчитаны коэффициенты самодиффузии водорода в зависимости от температуры в области от 1000 до 6000 К. Для гидридов $ZrH_{1.75}$, ZrH_2 получены близкие значения. При температурах 1000–2000 К диффузия водорода определяется не только подвижностью атомов водорода, но также переходом из энергетически выгодного тетраэдрического положения в возбужденное. Полученные значения коэффициентов диффузии в области температур 1000–1200 К находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 12-02-13504-офи-м-РА). Расчеты проведены на вычислительных кластерах ФГУП ВНИИА.

1. Введение

Поведение водорода и его изотопов в материалах интересно для задач хранения их в различных условиях. В большинстве случаев вызывают интерес условия, близкие к нормальным, но существуют задачи, связанные с высокотемпературным поведением водорода. Так, в катодах источников нейтронных трубок, состоящих из гидрида металла, температуры достигают температуры испарения. В таких катодах выход изотопов водорода и металла из подложки определяется их относительной подвижностью. Часто в качестве катода используют гидрид циркония, который исследуется в настоящей работе.

Экспериментальные исследования диффузии водорода проводятся различными методами: тритиевая автордиографическая методика [1], ядерно-магнитный резонанс [2–4]. На основе полученных данных предложена модель диффузии [4], согласно которой при невысоких температурах для гипостехиометрического сплава ZrH_{2-x} диффузия происходит за счет структурных вакансий с энергией активации $E_a \approx 0.6$ eV. В ZrH_2 диффузия определяется возбуждением атомов водорода из тетраэдрических позиций и диффузией по междоузельным положениям. Это приводит к возрастанию энергии активации до 1.1 eV. Экспериментальные исследования ограничиваются областью температур до $T \approx 1200$ К, и этого недостаточно для определения коэффициентов диффузии при высоких температурах.

В последние годы для исследования диффузионных свойств материалов широко используется атомистическое моделирование. С помощью метода молекулярной динамики с использованием потенциала межатомного взаимодействия успешно исследуются механизмы и рассчитываются коэффициенты диффузии [5,6]. Но точность получаемых результатов полностью определяется потенциалом взаимодействия и зачастую непредсказуема.

Другой подход связан с вычислением энергетических барьеров вдоль путей диффузионных скачков на основе квантовых расчетов [7–11]. Для этого требуется знание путей скачков, причем результатом является энергия активации, но не коэффициент диффузии. Наиболее подходящим методом является метод квантовой молекулярной динамики (QMD) [12]. При таком подходе силы, действующие на атомы, вычисляются из решения электронной задачи на каждом шаге интегрирования. Коэффициенты диффузии, как и в классической молекулярной динамике, вычисляются на основе анализа динамической траектории. Такой метод трудоемок с вычислительной точки зрения, но все более широко используется для построения уравнения состояния и транспортных свойств при конечной температуре [13,14], расчета диффузионных свойств (см., например, [15]).

В настоящей работе с помощью метода QMD исследуется диффузия водорода в гидриде циркония с составом $ZrH_{1.75}$, ZrH_2 в области температур $T = 1000$ – 6000 К. Проводится анализ влияния параметров расчета электронной задачи на термодинамические величины и коэффициент диффузии.

2. Метод расчета

Метод квантовой молекулярной динамики позволяет исследовать динамические процессы с точностью квантовых расчетов, поэтому в настоящей работе была предложена модель для прямого определения коэффициента самодиффузии. Для этого на первом этапе создается расчетная ячейка с исследуемой структурой. Структура δ - ZrH_2 представляет собой идеальную ГЦК-решетку циркония с заполненными водородом тетраэдрическими состояниями. Структура δ - $ZrH_{1.75}$ получалась из структуры ZrH_2 путем удаления одного из восьми атомов

водорода в элементарной ячейке. Большинство расчетов проведено при фиксированном периоде решетки, равном 4.8 nm. Такой период решетки дает давление, близкое к нулевому при температурах до 1000 K. Для исследования влияния давления на диффузию проведены расчеты при других периодах решетки. Рассмотрены два размера системы: $2 \times 2 \times 2$ и $3 \times 3 \times 3$ элементарных ячеек, что отвечает линейному размеру системы 9.6 и 14.4 nm и составляет примерно 100 и 300 атомов в расчетной ячейке соответственно. Малый размер системы связан с вычислительными сложностями проведения QMD-расчетов. Вдоль всех трех направлений используются периодические граничные условия, что позволяет построить приближенную модель поведения материала в объеме.

Поскольку доступное время расчета в QMD мало, его может не хватить для выхода системы на стационарное состояние из начального, которое соответствует равновесию при нулевой температуре. Для этого начальная неравновесная структура была подготовлена в специальных расчетах методом классической молекулярной динамики (MD). Такой подход использован для уменьшения вычислительной сложности, связанной с длительным временем выхода на стационарное состояние для QMD-расчетов. Для описания межатомного взаимодействия использовался потенциал для гидрида титана [16]. Использование потенциала взаимодействия для гидрида другого металла оправдано тем, что гидриды титана и циркония имеют одинаковые структуры и близкие фазовые диаграммы. Расчеты проведены при температуре $T = 700$ K. При таких температурах в подрешетке водорода создается довольно много дефектов [16]. Таким образом создается неравновесная структура, коэффициент диффузии в которой должен превосходить коэффициент диффузии в равновесном состоянии. При сопоставлении результатов для начальной равновесной и неравновесной структуры можно оценить ошибку, связанную с выбором начального состояния.

Также для исследования поведения жидкой фазы гидрида циркония начальная структура была подготовлена в специальных расчетах методом MD. Вначале в MD-расчетах создавалась структура δ -ZrH_{1.75}, описанная выше, которая выводилась на температуру $T = 3000$ K. Плавление отслеживалось по росту среднеквадратичного смещения обоих типов атомов. Точность начальной конфигурации не столь существенна для моделирования жидкой фазы в динамических расчетах, поскольку структура релаксирует за короткое время. Расчеты методом MD проведены с помощью пакета LAMMPS [17].

Полученные структуры δ - и жидкой фаз гидрида циркония затем использовались в качестве начальных конфигураций для QMD-расчетов. QMD-расчеты проведены с помощью программы VASP [18,19] (Vienna *Ab initio* Simulation Package) версии 5.3 в рамках метода функционала электронной плотности. Для расчетов электронной структуры использованы базис плоских волн с граничной энергией 300 eV, псевдопотенциалы

типа Projected Augmented Wave (PAW), распространяемые вместе с пакетом VASP, обменно-корреляционный функционал в обобщенном градиентном приближении GGA в уточненной модели Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). Для большинства расчетов в качестве сетки в k -пространстве используется Γ -точка. Для жидкостей, поскольку отсутствует дальний порядок, использования Γ -точки для большинства задач достаточно. Для кристаллической структуры, находящейся при высокой температуре, с сильными смещениями атомов, Γ -точки также может быть достаточно. Для проверки влияния плотности сетки в k -пространстве проведены расчеты с более плотной Γ -центрированной сеткой $2 \times 2 \times 2$. Также исследовано влияние граничной энергии плоских волн.

Для проведения динамических расчетов вначале температура ионов задавалась начальными скоростями. Затем проводился расчет в микроканоническом ансамбле с постоянной энергией с шагом 0.1 fs. Малая длительность шага связана с малой массой водорода и высокой температурой. В процессе расчета через время порядка 100 fs устанавливается температура. Общее время расчета варьировалось от 2 до 10 ps.

Коэффициент диффузии D определялся на основе зависимости среднеквадратичного смещения атомов (MSD) от времени. Для этого записывались последовательные конфигурации атомов, которые затем обрабатывались. Из среднеквадратичного смещения коэффициент диффузии рассчитывается на основе соотношения Эйнштейна:

$$D = \text{MSD}(t)/6t, \quad (1)$$

где $\text{MSD}(t)$ — среднеквадратичное смещение атомов водорода. По характеру зависимости можно судить о том, насколько в системе установилось динамическое равновесие, и о наборе статистики для усреднения. Наклон линейной зависимости определяет коэффициент диффузии D .

3. Результаты

3.1. Сходимость расчетов по отношению к параметрам модели. Результаты расчетов могут зависеть от параметров, используемых в QMD, поэтому вначале были проведены расчеты при фиксированной температуре и структуре δ -ZrH_{1.75}, но при разной плотности точек в k -пространстве, разной граничной энергии плоских волн E_{cut} . Также были проведены расчеты с другим периодом решетки a для того, чтобы оценить влияние давления на величину коэффициента диффузии. В качестве стандартных параметров использованы Γ -точка и $E_{\text{cut}} = 300$ eV.

Вначале была исследована сходимость температуры, поскольку в конечном итоге нас интересует зависимость коэффициента диффузии от температуры. На рис. 1, a показана зависимость средней температуры от времени

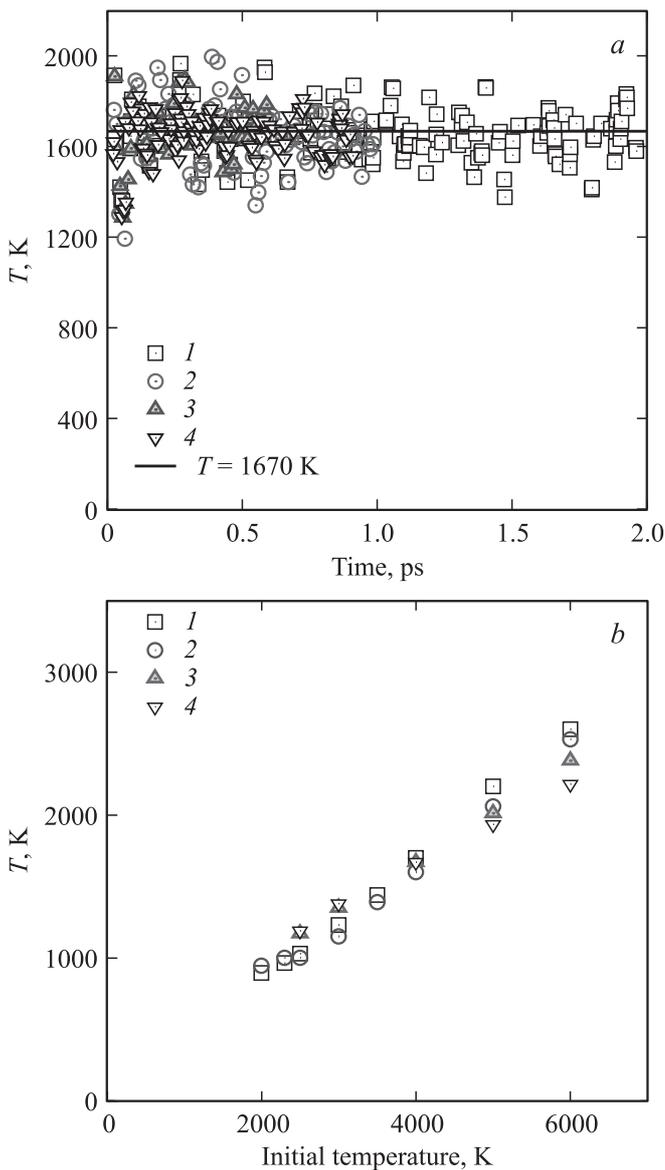


Рис. 1. Исследование сходимости расчетов по отношению к параметрам модели. *a* — зависимость температуры от времени при различных параметрах расчета: 1 — Γ -точка, 2 — k -сетка $2 \times 2 \times 2$, 3 — $E_{\text{cut}} = 500$ eV, 4 — размер системы $3 \times 3 \times 3$ элементарных ячеек; средняя температура $T = 1670$ K; *b* — зависимость средней температуры в расчете от начальной температуры для системы $\text{ZrH}_{1.75}$ (1, 3) и ZrH_2 (2, 4) для размеров системы $2 \times 2 \times 2$ (1, 2) и $3 \times 3 \times 3$ (3, 4).

при фиксированном объеме расчетной ячейки и начальной температуре. Расчеты показали, что температура при различных значениях энергии обрезания E_{cut} , плотности k -точек, размера ячейки с учетом флуктуаций практически одна и та же. На основе серии таких расчетов получена зависимость средней температуры от начальной (рис. 1, *b*). При релаксации примерно половина кинетической энергии переходит в потенциальную.

Наибольший интерес представляет исследование влияния параметров электронного расчета на диффузион-

ные свойства атомов. На рис. 2 показана зависимость среднеквадратичного смещения атомов водорода от времени при различных параметрах расчета. При высокой температуре результаты совпадают друг с другом с хорошей точностью. При этом длительность расчета при более плотной сетке ($2 \times 2 \times 2$) и увеличенной граничной энергии ($E_{\text{cut}} = 500$ eV) значительно возрастает, что приводит к более короткой траектории. Также хорошо согласуются результаты при увеличенном периоде решетки $a = 4.9$ nm, который приводит к уменьшению давления примерно на 10 GPa. Это позволяет пренебречь влиянием избыточного давления, которое возникает при

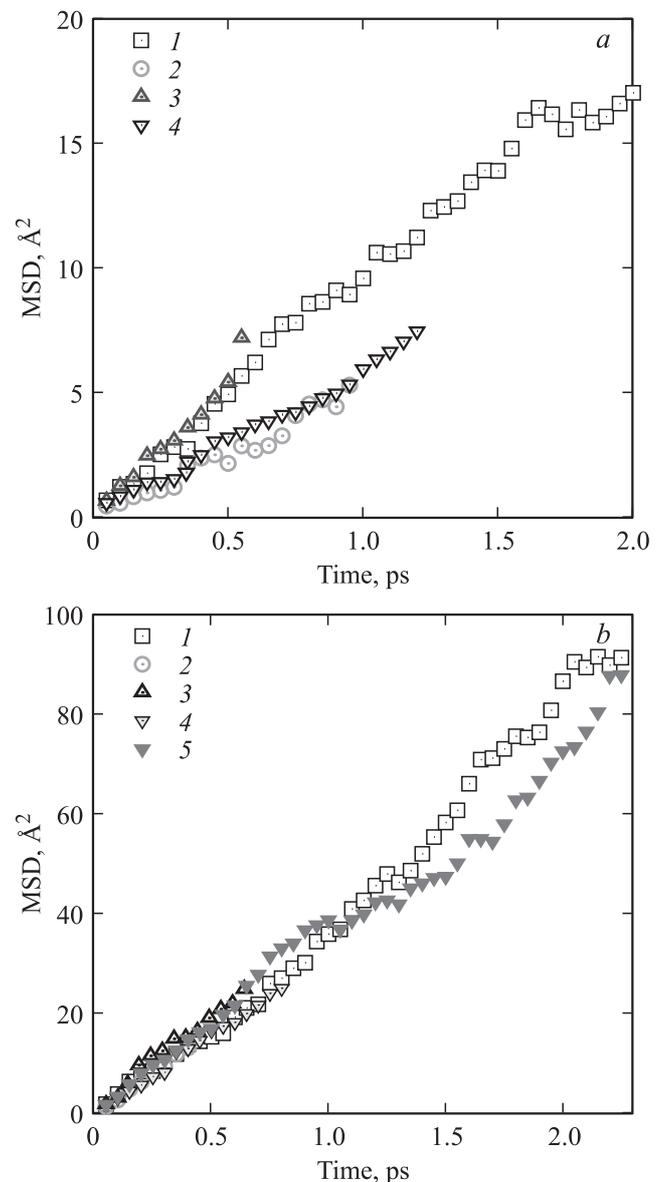


Рис. 2. Зависимость среднеквадратичного смещения атомов водорода от времени в $\delta\text{-ZrH}_{1.75}$ при различных параметрах расчета. 1 — Γ -точка, 2 — k -сетка $2 \times 2 \times 2$, 3 — $E_{\text{cut}} = 500$ eV, 4 — размер системы $3 \times 3 \times 3$ элементарных ячеек, 5 — период решетки $a = 4.9$ nm. Средняя температура $T = 1670$ (a) и средняя температура $T = 2600$ K (b).

высоких температурах при фиксированном периоде решетки $a = 4.8$ nm. При меньшей температуре использование более плотной k -сетки ($2 \times 2 \times 2$) или большего размера расчетной ячейки ($3 \times 3 \times 3$ элементарные ячейки вместо $2 \times 2 \times 2$) приводит к существенному изменению наклона зависимости среднеквадратичного отклонения от времени. По всей видимости, небольшой плотности k -сетки недостаточно для воспроизведения энергии активации, что приводит к разным результатам при меньшей температуре. Использование большей системы по сравнению с k -сеткой ($2 \times 2 \times 2$) более выгодно, поскольку приводит к лучшему усреднению по событиям.

Таким образом, проведенный анализ показал, что для расчетов можно использовать следующие параметры: Γ -точка, $E_{\text{cut}} = 300$ eV, $a = 4.8$ nm, размер $3 \times 3 \times 3$ элементарных ячеек для кристаллических структур и $a = 5.2$ nm, размер $2 \times 2 \times 2$ элементарных ячеек для жидкости.

3.2. Расчет коэффициентов диффузии водорода и циркония. На рис. 3 представлены зависимости MSD водорода при различных температурах для $\delta\text{-ZrH}_{1.75}$. Зависимости линейны, что свидетельствует о достаточном наборе статистики для данных температур. Наименьшие температуры, которые были рассмотрены для $\delta\text{-ZrH}_{1.75}$ и ZrH_2 , равны 900 и 930 K соответственно. При этих температурах в $\delta\text{-ZrH}_{1.75}$ на существующих временах расчета (10 ps) не удается набрать достаточную статистику, а в ZrH_2 диффузии не наблюдается. Поэтому такие данные не приведены в качестве результатов.

При температурах до $T = 3100$ K не наблюдается плавления подрешетки циркония, о чем можно судить

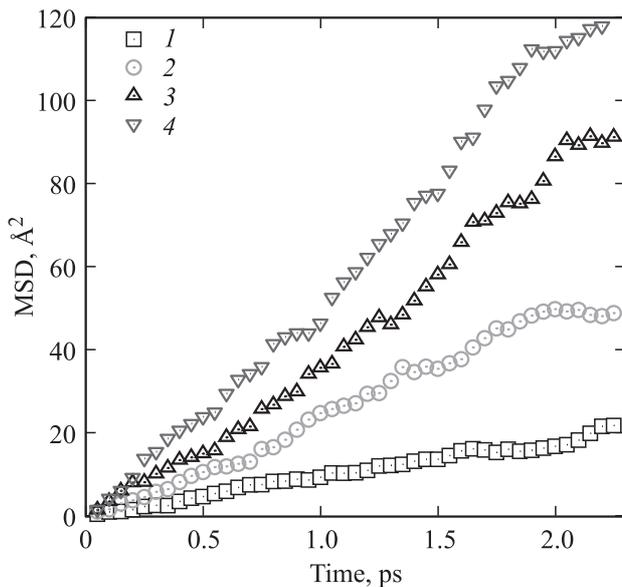


Рис. 3. Зависимость среднеквадратичного смещения атомов водорода от времени в $\delta\text{-ZrH}_{1.75}$ при температурах 1670 (1), 2200 (2), 2600 (3) и 3100 K (4). Размер системы $2 \times 2 \times 2$ элементарных ячеек, Γ -точка, $E_{\text{cut}} = 300$ eV.

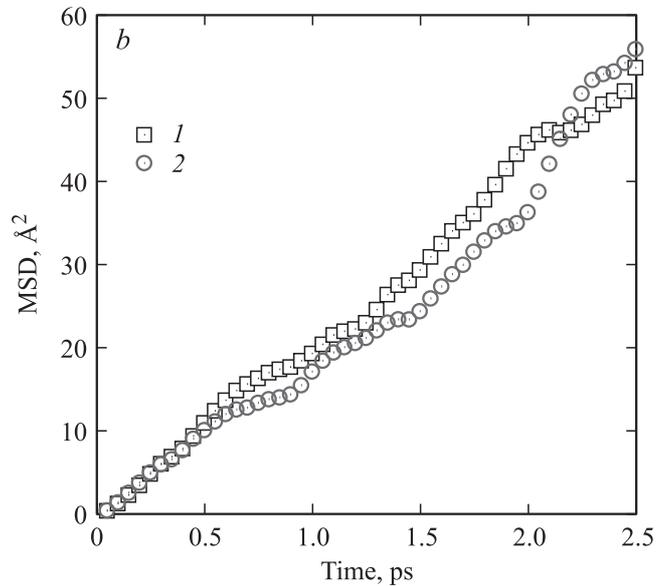
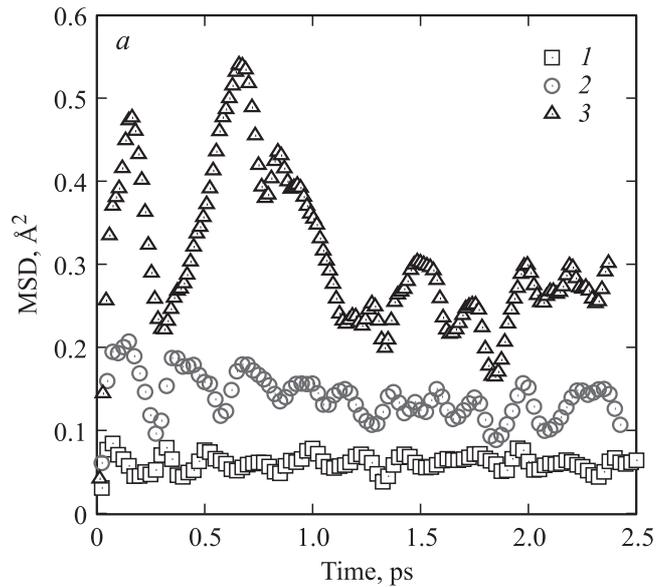


Рис. 4. Зависимость среднеквадратичного смещения атомов Zr от времени в $\delta\text{-ZrH}_{1.75}$ при температурах 900 (1), 1700 (2), 3100 K (3) (a) и в жидкой фазе при температурах 5500 (1), 6200 K (2) (b).

по выходу на постоянное значение MSD для циркония со временем (рис. 4, a). Примерное значение температуры плавления гидрида циркония составляет 2500 K [1]. Возможно, что гидрид циркония находится в метастабильном состоянии при $T = 3100$ K, но не успевает расплавиться за время расчета. В расчетах с исходной структурой, соответствующей жидкой фазе, наблюдается активная диффузия циркония. Об этом можно судить по непрерывному росту MSD (рис. 4, b). Соотношение наклонов MSD для водорода и циркония в случае жидкой фазы равно примерно 10, что можно объяснить различием масс диффундирующих компонентов примерно в 40 раз.

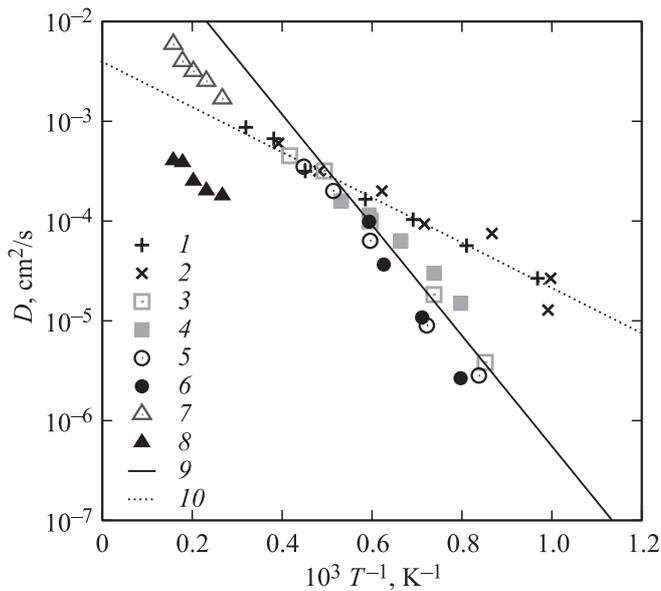


Рис. 5. Зависимость коэффициента самодиффузии D водорода (1–7) и циркония (8) от температуры. 1, 3, 4 — в δ -ZrH_{1.75}, 2, 5, 6 — в δ -ZrH₂, 7, 8 — в жидкой фазе. Точки 1, 2 — размер расчетной ячейки $2 \times 2 \times 2$, точки 3, 5 — размер расчетной ячейки $3 \times 3 \times 3$, точки 4, 6 — неравновесная структура. Линии 9, 10 — аппроксимация с помощью формулы (2): $0.2 \exp(-12\,800/T)$ [cm²/s] и $0.004 \exp(-4500/T)$ cm²/s соответственно.

На основе зависимостей MSD от времени, полученных по формуле (1) рассчитаны коэффициенты диффузии D для разных структур и при различных температурах (рис. 5). Первое, что следует отметить на такой зависимости, — различие результатов расчетов с меньшей ($2 \times 2 \times 2$ элементарных ячеек) и большей ($3 \times 3 \times 3$ элементарных ячеек) системами. При больших температурах различия практически нет, но при понижении температуры разница становится существенной. В результате ход зависимостей также получается разным. Второй важный момент состоит в совпадении результатов для начальной неравновесной системы и начальной идеальной решетки. Это указывает на то, что длины расчетной траектории достаточно для выхода на стационарный режим и набора статистики. Кроме того, коэффициент диффузии в ZrH_{1.75} несколько больше коэффициента диффузии ZrH₂. Полученные данные можно аппроксимировать аррениусовской зависимостью

$$D(T) = D_0 \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

где D_0 — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации. Для размера системы $2 \times 2 \times 2$ элементарных ячеек аппроксимация результатов формулой (2) приводит к энергии активации $E_a \approx 0.4$ eV. Результаты для большей системы хорошо описываются формулой (2) с энергией активации $E_a \approx 1.1$ eV. При переходе к жидкой фазе ход зависимости становится более пологим. Отдельно приведены результаты расчета

коэффициентов диффузии циркония. Они примерно на порядок меньше коэффициентов диффузии водорода.

3.3. Сопоставление расчетов с экспериментальными данными. Полученные результаты необходимо сопоставить с экспериментальными данными при меньших температурах. Поскольку в квантово-механических расчетах на основе теории функционала электронной плотности существуют приближения, это позволит верифицировать подход и рассчитанные значения. На рис. 6 показаны результаты для δ -ZrH_{1.75}, ZrH₂ и жидкой фазы. Для сравнения приведены имеющиеся в литературе экспериментальные данные в области высоких температур, полученные с использованием тритиевой автордиографической методики (данные из работы [1]) и ядерно-магнитного резонанса [4].

Сопоставление результатов показывает хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных. Во-первых, расчетные коэффициенты диффузии для ZrH_{1.75} практически совпадают с экспериментальными значениями для состава ZrH_{1.6,1.7} при температурах около $T = 1200$ К. Переход к меньшим температурам в расчетах практически невозможен из-за вычислительных трудностей.

Во-вторых, расчетные зависимости для ZrH_{1.75} и ZrH₂ очень близки к экспериментальным зависимостям и имеют одну и ту же энергию активации: $E_a = 1.1$ eV. На основе совпадения этих зависимостей можно сделать вывод, что механизм диффузии вплоть до температуры $T = 2000$ К один и тот же и совпадает с механизмом, предложенным в работе [4]. За счет термических возбуждений происходят выход водорода из тетраэдрических

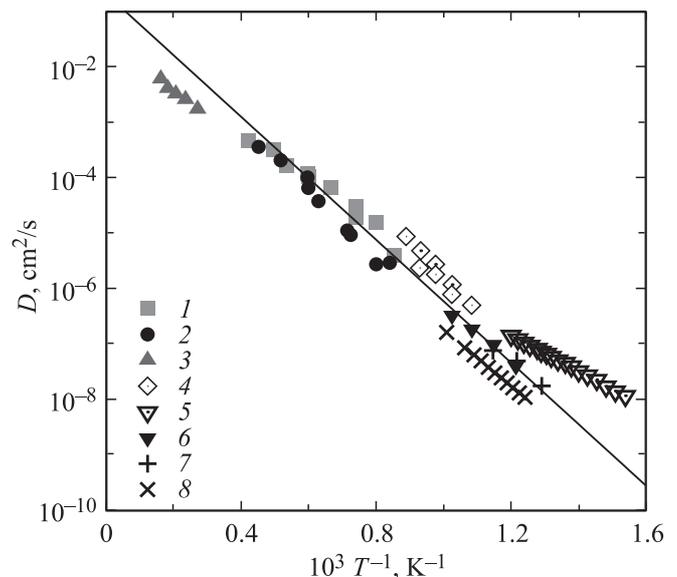


Рис. 6. Сопоставление рассчитанного коэффициента самодиффузии D водорода от температуры с экспериментальными данными. Результаты расчетов QMD: 1 — δ -ZrH_{1.75}, 2 — δ -ZrH₂, 3 — жидкая фаза ZrH_{1.75}. Экспериментальные данные: 4 — ZrH_{1.6,1.7} [1], 5 — ZrH_{1.79} [4], 6 — ZrH_{1.8} [1], 7 — ZrH_{1.9} [1], 8 — ZrH_{1.98} [4].

равновесных положений в октаэдрические и диффузия по междоузельному механизму. В соответствии с [4] из аппроксимации экспериментальных данных получено значение энергии возбуждения $\Delta E = 0.85$ eV, а энергия миграции по возбужденным состояниям равна $E_m = 0.4$ eV. Этот механизм преобладает как в стехиометрическом дигидриде ZrH_2 , так и в ZrH_{2-x} в области температур $T = 900-2000$ К. При более высоких температурах, видимо, происходит насыщение возбуждений, и кривая зависимости коэффициента диффузии от температуры становится более пологой. В области же более низких температур существенный вклад вносят структурные вакансии. Так, для состава $ZrH_{1.79}$ зависимость становится более пологой с энергией активации $E_a = 0.64$ eV. Для соединений, близких к ZrH_2 , этот переход наблюдается при меньших температурах.

В-третьих, отмеченная разница расчетных значений коэффициентов диффузии в $ZrH_{1.75}$ и ZrH_2 наблюдается и для экспериментальных данных: для гидрида с большим содержанием водорода коэффициент диффузии меньше. В области низких температур такое различие объясняется наличием структурных вакансий. В области же высоких температур механизм диффузии для разных составов сходен, поскольку энергия активации практически одинакова. Поэтому различие не удается объяснить вкладом диффузии за счет структурных вакансий. Возможно, более „рыхлая“ структура гидрида ZrH_{2-x} облегчает возбуждение тетраэдрических состояний.

Таким образом, при сопоставлении расчетных значений и экспериментальных данных для коэффициента диффузии водорода от температуры можно сделать вывод о хорошем воспроизведении в расчетах поведения водорода в реальном гидриде циркония.

4. Заключение

В работе на основе метода квантовой молекулярной динамики проведено исследование диффузии водорода в гидриде циркония.

Расчитана зависимость коэффициента диффузии водорода от температуры в диапазоне 1200–6000 К. Результаты для δ - $ZrH_{1.75}$, ZrH_2 могут быть аппроксимированы с помощью формулы Аррениуса $D = 0.2 \exp(-1280/T) \text{ cm}^2/\text{s}$. Зависимость для жидкой фазы имеет близкую энергию активации, но предэкспоненциальный множитель примерно в 2 раза меньше.

Механизм диффузии в твердой фазе заключается в возбуждении водорода из тетраэдрических состояний в октаэдрические и диффузии по октаэдрическим междоузельным состояниям. В результате этого энергия активации состоит из двух слагаемых: энергии возбуждения и энергии миграции. Такой механизм является общим для гидридов ZrH_{2-x} в диапазоне температур $T = 900-2000$ К. При больших температурах наблюдается насыщение возбуждений.

В $ZrH_{1.75}$ наблюдается несколько больший коэффициент диффузии, чем в ZrH_2 . Такое различие хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью коэффициента диффузии от состава. При низких температурах такое различие объясняется диффузией структурных вакансий, но при высоких температурах вклад этого механизма мал. Возможно, более „рыхлая“ структура $ZrH_{1.75}$ облегчает возбуждение из тетраэдрических состояний.

Расчитанные зависимости коэффициентов диффузии находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, что дает обоснование предложенного подхода и подтверждает сделанные выводы.

Список литературы

- [1] А. Андриевский. Материаловедение гидридов. Металлургия, М. (1986). 128 с.
- [2] С. Korn, S.D. Goren. Phys. Rev. B **33**, 68 (1986).
- [3] K.R. Doolan, P.P. Narang, J.M. Pope. J. Phys. F **10**, 2073 (1980).
- [4] G. Majer, W. Renz, R.G. Barnes. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 2935 (1994).
- [5] Г. Ивановский, Г.Э. Норман, Д.Р. Усманова. ДАН **447**, 150 (2012).
- [6] А.Ю. Куксин, Д.Е. Смирнова. ФТТ **56**, 1166 (2014).
- [7] D.S. Sholl. J. Alloys Comp. **446**, 165 503 (2007).
- [8] M.G. Ganchenkova, V.A. Borodin, R.M. Niemiwen. Phys. Rev. B **79**, 134 101 (2009).
- [9] L. Yang, S.M. Peng, X.G. Long, F. Gao, H.L. Heinisch, R.J. Kurtz, X.T. Zu. J. Phys.: Cond. Matter **23**, 035 701 (2011).
- [10] D. Connetable, J. Huez, E. Andriou, C. Mijoule. J. Phys.: Cond. Matter **23**, 405 401 (2011).
- [11] А.Ю. Куксин, А.С. Рохманенков, В.В. Стегайлов. ФТТ **55**, 326 (2-13).
- [12] D. Marx, J. Hutter. Mod. Methods Algorithms Quant. Chem. **1**, 301 (2000).
- [13] M.E. Povarnitsyn, D.V. Knyazev, P.R. Levashov. Contrib. Plasma Phys. **52**, 145 (2012).
- [14] G.E. Norman, S.V. Starikov, V.V. Stegailov, I.M. Saitov, P.A. Zhilyaev. Contrib. Plasma Phys. **53**, 129 (2013).
- [15] Y.-S. Su, S.T. Pantelides. Phys. Rev. Lett. **88**, 165 503 (2002).
- [16] А.Ю. Куксин, А.С. Рохманенков, А.В. Янилкин. ФММ, в печати (2014).
- [17] S.J. Plimpton. J. Comp. Phys. **117**, 1 (1995).
- [18] G. Kresse, J. Furthmuller. Phys. Rev. B **54**, 11 169 (1996).
- [19] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).