

01,07

## Взаимодействие водорода с примесями в металлах IVB группы

© Т.И. Спиридонова<sup>1</sup>, А.В. Бакулин<sup>2,3</sup>, С.Е. Кулькова<sup>2,3</sup>

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

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

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: kulkova@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 5 марта 2015 г.)

Методом проекционных присоединенных волн (PAW) в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) изучена энергетика связи водорода с металлами IVB группы, а также взаимодействие водорода с примесями 3d-переходных и простых металлов (Al, Ga, Si, Ge). Установлено, что растворимость водорода в Ti, Zr и Hf увеличивается при их легировании металлами середины 3d-периода. Анализируется взаимосвязь между энергией взаимодействия водорода с примесью, искажениями решетки и электронной структурой исследуемых систем. Показано, что примеси не влияют на предпочтительность позиций сорбции водорода в титане, но могут изменять ее в цирконии и гафнии. Анализируется влияние примеси и водорода на электронную структуру металлов. Полученные результаты показали, что в изученных металлах взаимодействие водорода с примесями переходных и простых металлов определяются разными механизмами: притяжение водорода примесями переходных металлов обусловлено размерным эффектом, тогда как отталкивание водорода простыми металлами может быть связано с электронными факторами.

Работа выполнена в рамках проекта III.23.1.1. ИФПМ СО РАН и содержит результаты, полученные в ходе выполнения проекта (№ 8.1.02.2015), в рамках Программы „Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета“.

### 1. Введение

Известно, что металлы IVB группы (титан, цирконий и гафний) широко используются для различных технологических приложений. Титан имеет наилучшие показатели по соотношению прочности и веса, а также обладает высокой коррозионной устойчивостью, поэтому широко используется в аэрокосмической, автомобильной промышленности, а также в медицине. Цирконий и гафний, а также сплавы на их основе активно применяются в атомной промышленности и ядерной энергетике. Одним из факторов деградации металлов IVB группы и их сплавов при эксплуатации является водород. Поскольку эти металлы имеют хорошее сродство к водороду, то они характеризуются высокой способностью к его поглощению. Их гидридные фазы образуются достаточно легко, что приводит к существенному ухудшению механических свойств [1,2]. Гидриды, образованные на основе металлов IVB группы, обладают набором интересных физических свойств, а их фазовые превращения отличаются от наблюдаемых в этих металлах [3]. Электронная структура и физико-химические свойства как чистых металлов IVB группы, так и их гидридов неоднократно изучались теоретическими методами [4–15]. Хотя водород в металлах изучается с начала прошлого столетия [1,2], некоторые аспекты его взаимодействия с металлами остаются не до конца ясными. В ряде работ [16–21] было показано, что растворимость водорода в переходных металлах

может увеличиваться при легировании, что связывается с захватом водорода атомами примеси. В то же время имеются противоречивые экспериментальные данные о влиянии примесей простых металлов на растворимость водорода в металлах [17,18]. В работе [14] было проведено детальное теоретическое изучение влияния примесей простых и переходных металлов на растворимость водорода в титане с помощью линейного метода МТ-орбиталей [22]. Авторами был сделан вывод, что простые металлы отталкивают водород, тогда как переходные металлы с размерами меньшими, чем у атома матрицы, притягивают водород. Было также показано, что водород предпочитает занимать тетраэдрические (*T*) позиции в титане. Разница в полных энергиях системы с водородом в тетраэдрической и октаэдрической (*O*) позициях составляет  $\sim 2.0$  eV. В то же время в других теоретических работах, например в [13,15], было найдено, что октаэдрическая конфигурация для водорода является более предпочтительной, чем *T*-позиция.

Известно, что в литературе позиция водорода в металлах IV группы остается дискуссионной. Авторы экспериментальной работы [23] на основе сопоставления результатов для металлов IVB группы с полученными ранее результатами для дигидридов считают, что водород в  $\alpha$ -Ti занимает преимущественно октаэдрические позиции, тогда как в Zr — тетраэдрические. В то же время в работе [24] для Ti практически при той же температуре, что и в [23], был обнаружен лишь единственный пик, который был соотнесен авторами с

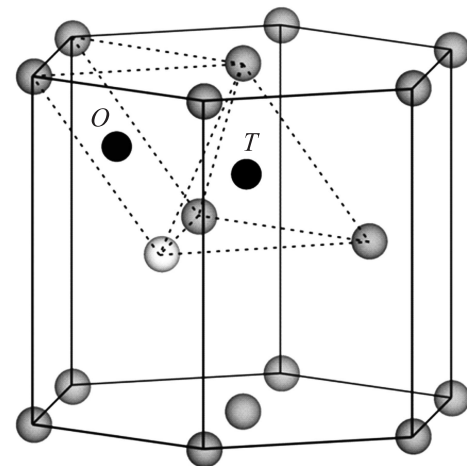
водородом в тетраэдрических позициях. Заметим, что в теоретических работах [25–27], выполненных разными методами, также показано, что водород предпочитает октаэдрическую позицию, при этом разность в энергиях составляет 0.076–0.52 eV.

Целью настоящей работы является сравнительное изучение абсорбции водорода в металлах IVB группы, а также механизмов взаимодействия водорода с примесями замещения простых и переходных металлов.

## 2. Метод расчета

Расчет электронной структуры металлов IVB группы в гексагональной фазе проводился методом проекционных присоединенных волн (PAW) [28,29] в рамках программного кода VASP [30,31] с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала (GGA-PBE) [32]. Энергия обрезания для плоских волн составляла 600 eV. Сходимость считалась достигнутой, если разница в полных энергиях между двумя последовательными итерациями не превышала  $10^{-5}$  eV. При интегрировании по зоне Бриллюэна использовалась  $\Gamma$ -центрированная сетка  $k$ -векторов  $9 \times 9 \times 9$  [33]. Атомные позиции релаксировались до достижения сил на атомах, не превышающих 0.01 eV/Å.

В расчетах использовалась суперячейка размером  $2 \times 2 \times 1$ , в которой, как и в [14], находилось восемь атомов титана, один из которых впоследствии замещался примесным атомом. Известно, что оптимизация расчетной ячейки может проводиться несколькими способами. В этой связи представлялось интересным сравнить результаты, полученные после оптимизации объема ячейки, с результатами расчетов, которые включали релаксации положений атомов с сохранением формы кристалла. В последнем случае процедура оптимизации объема и положений атомов повторялась несколько раз до достижения необходимых критериев сходимости. Кроме того, как и для элементарных ячеек, содержащих два атома металла, так и для увеличенных ячеек проводилась оптимизация, которая предполагала наряду с релаксацией позиций атомов изменение формы кристалла. Рассчитанные в последнем случае теоретические параметры решеток металлов находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными (табл. 1). Октаэдрической позиции водорода соответствовали координаты  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$ , а начальные координаты для водорода в  $T$ -позиции



**Рис. 1.** Октаэдрическая ( $O$ ) и тетраэдрическая ( $T$ ) позиции водорода в гексагональной решетке металлов IVB группы: атомы металла и примеси показаны серыми и белым шариками соответственно.

были такими же, как в работе [14]:  $(\frac{5}{6}, \frac{1}{6}, z_T)$ , где  $z_T = a^2/(12c^2)$ . Примесный атом находился в позиции, наиболее близкой к атому водорода, как показано на рис. 1.

Энергия связи водорода в матрице металла рассчитывалась по формуле

$$E_b = E(N, X, I) - E(N, X) - E(I), \quad (1)$$

где  $N$  — количество позиций в суперячейке,  $X$  — примесь замещения,  $I$  — примесь внедрения,  $E(N, X)$  — полная энергия системы с примесью замещения,  $E(N, X, I)$  — полная энергия системы с примесью замещения и внедрения, а  $E(I)$  — полная энергия изолированного атома примеси внедрения. Энергия абсорбции рассчитывается по формуле, аналогичной (1), при этом вместо энергии атома водорода вычитается половина полной энергии молекулы водорода. Таким образом, энергия абсорбции водорода в металлах отличается от его энергии связи на половину энергии связи атомов водорода в молекуле  $H_2$ .

Энергия взаимодействия водорода с примесным атомом рассчитывалась по формуле

$$\Delta E = [E(N, X, I) + E(N)] - [E(N, X) + E(N, I)], \quad (2)$$

где  $E(N)$  — полная энергия ячейки с атомами исследуемого металла.

Относительное изменение объема ячейки металла IVB-группы при легировании ее различными металлами оценивалось по формуле

$$\Delta V(N, X) = \frac{V(N, X) - V(N)}{V(N)}, \quad (3)$$

где  $V(N, X)$  — объем ячейки, содержащей примесь замещения,  $V(N)$  — объем ячейки матрицы металла. Относительное увеличение объема ячейки при сорбции водорода рассчитывалось по аналогичной формуле.

**Таблица 1.** Параметры решеток металлов IV группы в гексагональной структуре

Металл	Ti	Zr	Hf
$a$ , Å	2.921	3.237	3.192
$c/a$ , Å	1.586	1.595	1.581
$a$ , эксперимент [34]	2.945	3.23	3.20
$c/a$ , эксперимент [34]	1.588	1.593	1.582

**Таблица 2.** Энергии связи ( $E_b$ ) и абсорбции ( $E_{abs}$ ) водорода в зависимости от его позиции в металлах IVB группы, полученные после оптимизации объема ячейки и после дополнительной релаксации атомных позиций (в скобках)

Металлы	$E_b, eV$		$E_{abs}, eV$	
	<i>O</i> -позиция	<i>T</i> -позиция	<i>O</i> -позиция	<i>T</i> -позиция
Ti	-2.65 (-2.71)	-2.42 (-2.55)	-0.38 (-0.44)	-0.15 (-0.28)
Zr	-2.64 (-2.67)	-2.59 (-2.67)	-0.37 (-0.40)	-0.32 (-0.40)
Hf	-2.51 (-2.56)	-2.51 (-2.60)	-0.24 (-0.29)	-0.24 (-0.33)

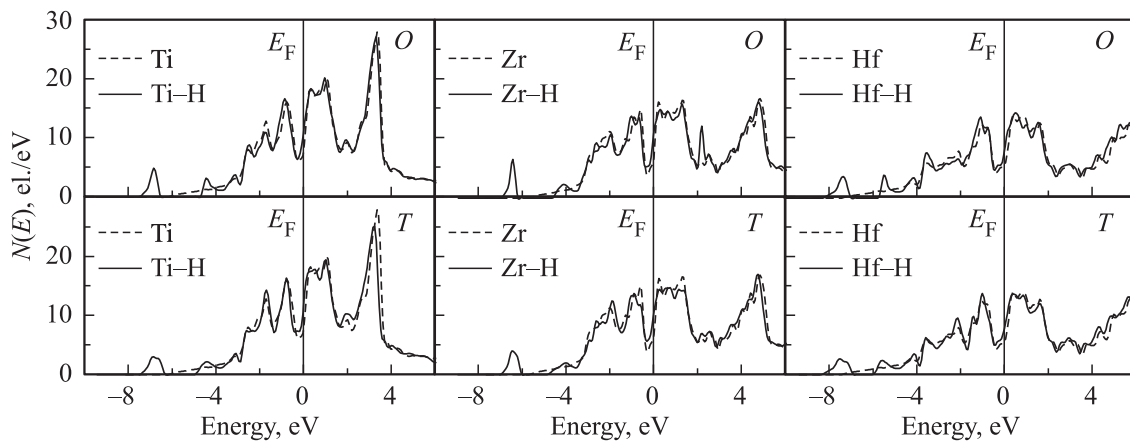
### 3. Результаты и обсуждения

3.1. Энергии связи и абсорбции в металлах IVB группы. В табл. 2 приведены значения энергии связи и абсорбции водорода в матрице металла, рассчитанные в ячейке ( $2 \times 2 \times 1$ ). Видно, что энергия связи водорода в октаэдрической позиции больше по модулю, чем в тетраэдрической позиции. Напомним, что большее по модулю значение энергии связи означает более прочную связь в матрице металла. В случае циркония энергии связи водорода в двух позициях практически равны, тогда как в гафнии сорбция водорода в тетраэдрической позиции предпочтительней. Заметим, что во второй модели оптимизации  $c/a$  было равно экспериментальному значению и не менялось в процессе релаксации. В случае титана разница в энергиях связи водорода в *O*- и *T*-позициях составляет  $\sim 0.15$  eV, что находится в интервале значений, полученных в ранних работах: она больше, чем значение из работы [26], но меньше, чем значение, рассчитанное в [27]. В целом из табл. 2 видно, что в металлах IV группы энергии связи и абсорбции водорода в двух позициях очень близки. Учет энергий нулевых колебаний водорода в молекуле и металле не влияет на полученные тенденции, при этом значения поправок, 0.12 eV и 0.03 eV для водорода в *T*- и *O*-позициях в титане, хорошо согласуются с результатами, полученными в работе [13] с использованием PAW-GGA-метода.

Обратимся к имеющимся экспериментальным работам [23,24,35]. В [35] было показано, что водород в  $ZrH_2$  дает вклад в колебательный спектр при энергии 137 meV. В  $\alpha$ -Zr [23] был обнаружен пик при энергии 143.1 meV. Поскольку в дигидриде циркония водород занимает тетрапору, то авторы [23] сделали вывод, что и в чистом цирконии водород также внедряется в *T*-позицию. Ситуация в титане оказалась сложнее, поскольку при температуре 326° C в  $\alpha$ -Ti имеется широкий двойной пик с максимумами при энергиях 105.5 и 162 meV [23]. Поскольку для смешанной фазы ( $\alpha + \delta$ ) имеется лишь одиночный узкий пик при энергии 150.5 meV, который может быть соотнесен с водородом в *T*-позиции, то авторы [23] предположили, что большая часть водорода занимает все же октаэдрическую позицию. В этом контексте результаты настоящей работы по сорбции водорода в титане согласуются с экспериментом [23]. В то же время

в работе [24] при практически такой же температуре (315° C) в титане был найден лишь один пик при энергии 141 meV, а при повышении температуры до 715° C был получен более широкий пик с максимумами при энергиях 120, 141 и 171 meV, один из которых при энергии 141 meV был соотнесен с *T*-позицией, а два других авторы связали с колебаниями водорода в искаженной *T*-позиции в титане с ОЦК-фазой. Эти выводы были сделаны на основе сопоставления с результатами для палладия, в котором энергии оптических мод находились при энергиях 68.5 meV [36], что связывалось с водородом в октапоре. На основе оценки длин связей авторы [24] предложили, что в случае титана моды водорода в октапоре должны находиться ниже, чем в палладии. Отметим, что ситуация с водородом в палладии до сих пор является предметом дискуссии [37]. В теоретической работе [13] результаты [24] были переинтерпретированы и соотнесены с колебаниями водорода в обеих позициях.

Необходимо заметить, что другая известная примесь внедрения, гелий, предпочитает занимать тетраэдрическую позицию в цирконии, как показано в [38], при этом разность между энергиями связи в двух позициях составляет  $\sim 0.11$  eV. В [38] использовался в расчетах линейный метод присоединенных плоских волн, реализованный программным кодом FLEUR [39]. Практически такие же значения энергий связи гелия в цирконии (3.14 eV и 3.04 eV) были получены нами для *O*- и *T*-позиций методом PAW-PBE при оптимизации только объема, тогда как значительно меньшие значения 2.70 eV (*O*) и 2.33 eV (*T*) были получены с учетом оптимизации атомных положений. С точки зрения авторов работы [40], поскольку гелий имеет заполненную оболочку и является инертным, то механически ему легче внедриться между четырьмя атомами в *T*-позицию, чем в *O*-позицию, окруженную шестью атомами. Этот вывод подтверждается нашими расчетами механического вклада в энергию связи, который практически полностью ее определяет. Этот вклад рассчитывался как разность между энергией системы, из которой после релаксации был удален атом примеси внедрения, и энергией равновесной решетки чистого металла. В случае водорода в титане рассчитанный нами механический вклад в энергию связи достаточно мал и равен 0.06 eV для *O*-позиции и 0.09 eV для *T*-позиции. Такого же порядка значения были получены для других металлов IVB группы. Таким



**Рис. 2.** Полные ПЭС металлов IVB группы с водородом в *O*- (вверху) и *T*- (внизу) позициях в сопоставлении с ПЭС чистых металлов.

образом, основной вклад во взаимодействие водорода с матрицей металлов составляет химический вклад. Детали расчетов, связанных с определением различных вкладов в энергетiku связи примесей внедрения в матрицу металлов, даны в работе [41]. Для формирования прочной связи водороду выгоднее находиться ближе к металлу.

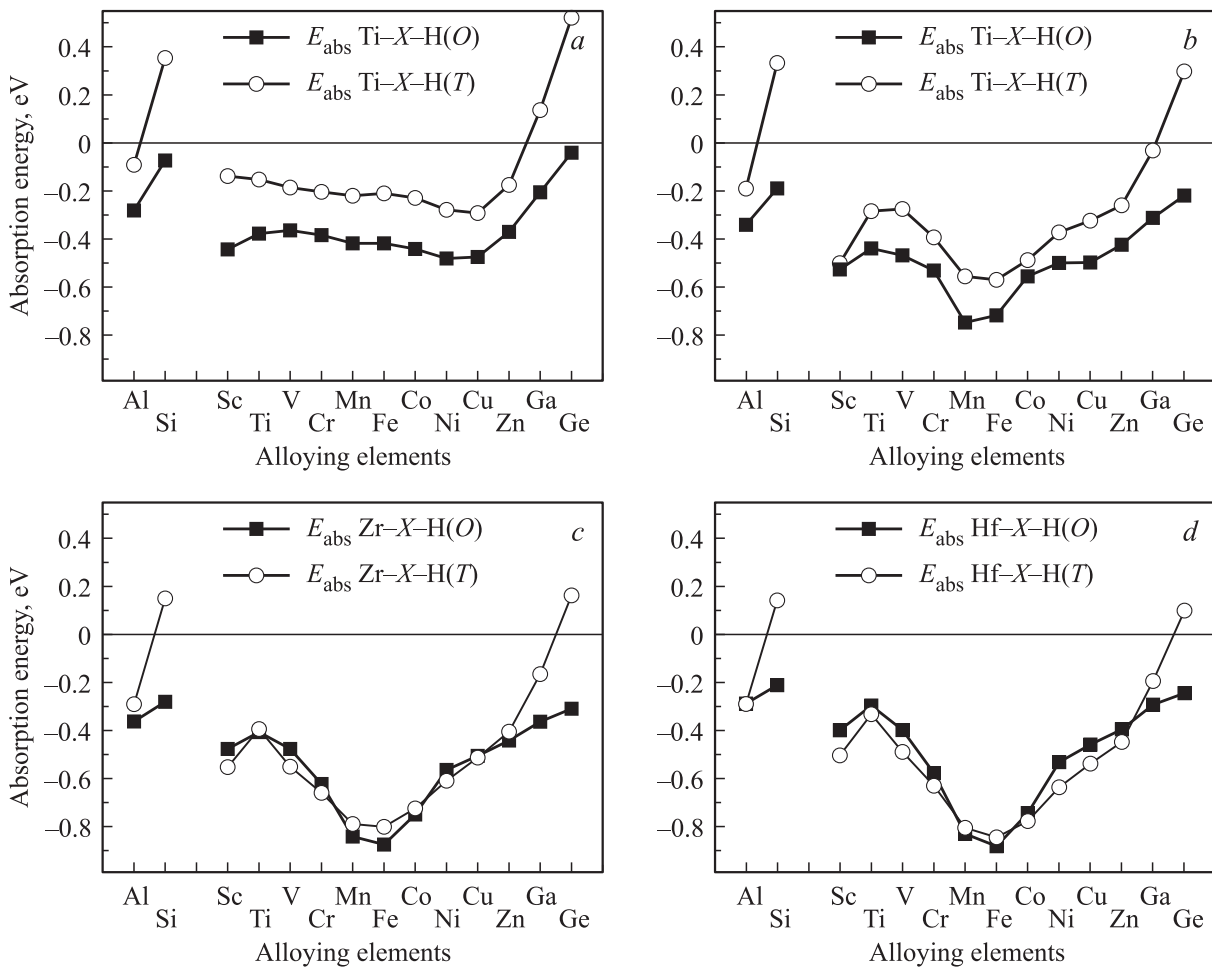
Оценка размеров радиусов пор для внедрения водорода в металлы IVB группы показывает, что радиус октапоры ( $R_O$ ) равен  $0.75\text{--}0.82\text{ \AA}$ , тогда как  $R_T$  изменяется в пределах  $0.45\text{--}0.51\text{ \AA}$ . Согласно теоретическим данным [13] водород получает порядка  $0.7\text{--}0.8$  электрона от атомов титана. Напомним, что ковалентный и ионный радиус водорода составляют  $0.32\text{ \AA}$  и  $0.54\text{ \AA}$  соответственно. Очевидно, что из структурных соображений водороду легче внедриться в *O*-позицию.

Если оценить длину связи водорода с титаном в  $\text{TiH}_2$ , то она составляет  $1.91\text{ \AA}$ , тогда как расстояние от центра тетра- и октапоры равно  $1.79\text{ \AA}$  и  $2.07\text{ \AA}$  соответственно. Это также указывает на то, что водороду сложно внедриться в *T*-позицию в титане, но такое внедрение становится проще в цирконии и гафнии, поскольку их объем увеличивается более чем на 30%. Поскольку внедрение водорода в любую позицию в металле приводит к расширению решетки, то последующая сорбция в *T*-позицию становится легче. При повышении температуры кристалл расширяется, что также способствует внедрению водорода в тетрапору.

В заключение мы хотим подчеркнуть, что разница в энергетике связи водорода в *O*- и *T*-позициях уменьшается с  $0.15\text{ eV}$  до  $0.03\text{ eV}$ , если провести расчет с увеличенным на 10% объемом ячейки титана. Поскольку прямое определение позиций водорода в материалах в эксперименте затруднено, то в первопринципных расчетах процедура оптимизации вычислительной ячейки и использование приближения для обменно-корреляционного функционала имеет принципиальное значение.

На рис. 2 приведены полные плотности электронных состояний (ПЭС) изученных металлов с водородом в двух позициях сорбции. Видно, что в чистых металлах уровень Ферми находится в долине между двумя пиками ПЭС, что согласуется с ранними расчетами [6–8]. Независимо от позиции сорбции водорода на кривых ПЭС всех металлов вблизи дна валентной зоны металла появляется отщепленная зона, которая локализована при энергии около  $-7\text{ eV}$ . Появление этих небольших пиков ПЭС обусловлено взаимодействием *s*-, *d*-состояний металлов с *s*-орбиталями водорода. Поскольку в системе появляется дополнительный электрон, то плотности электронных состояний смещаются глубже под уровень Ферми ( $E_F$ ), что приводит к повышению числа электронных состояний на  $E_F$ .

**3.2. Влияние примесей на сорбцию водорода в металлах.** На рис. 3 приведены зависимости энергии абсорбции водорода в металлах для обеих позиций от примеси замещения. Как и в [14], нами были рассмотрены в качестве примесей замещения *3d*-переходные металлы, а также простые металлы, такие как Al, Si, Ga, Ge. Напомним, что более отрицательные энергии абсорбции означают лучшую растворимость водорода в материале. Видно, что полученные кривые достаточно сильно зависят от способа оптимизации решетки. Энергия абсорбции водорода в титане по модулю несколько выше в октаэдрической, чем в тетраэдрической позиции, причем данная тенденция сохраняется для всех рассмотренных примесей. При оптимизации только объема ячейки титана (рис. 3, *a*) максимальные энергии адсорбции соответствуют элементам конца *3d*-периода (Ni, Cu), тогда как эта тенденция изменяется при релаксации положений атомов (рис. 3, *b*). В этом случае максимальные энергии сорбции водорода обнаруживает титан с примесями элементов середины *3d*-периода (Mn, Fe). Подобные тенденции были получены и в случае Zr и Hf. Поскольку для этих металлов энергии сорбции в рассмотренных позициях практически равны,



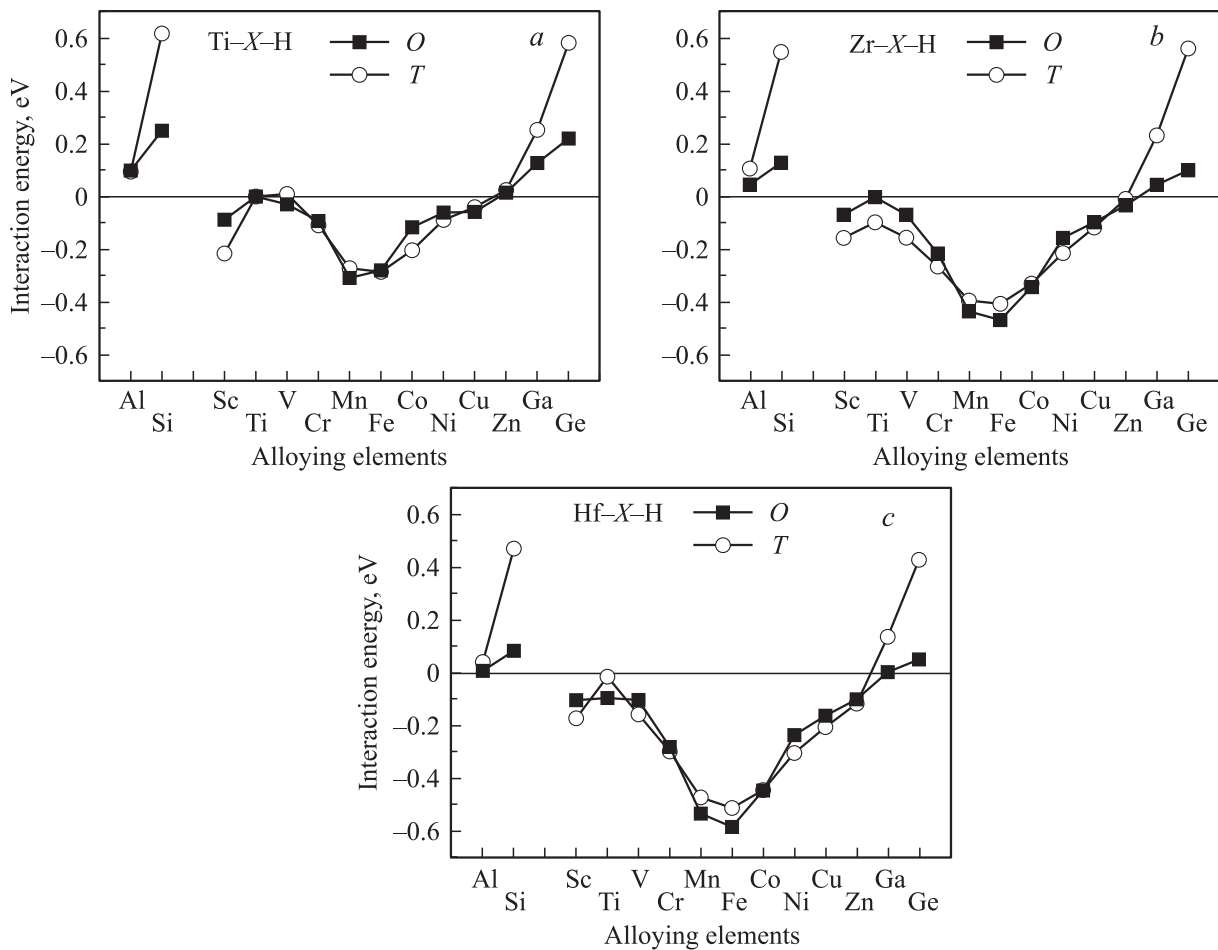
**Рис. 3.** Влияние примесей на энергию абсорбции водорода в октаэдрической и тетраэдрической позициях в металлах IVB группы: в титане после релаксации объема (a), а также в титане (b), в цирконии (c) и в гафнии (d) после оптимизации атомных позиций и релаксации объема.

то имеет место большее влияние примесей на предпочтительность позиций сорбции водорода. Как видно на рис. 3, c, d, примеси простых металлов уменьшают по модулю энергию сорбции водорода в металлах в T-позиции, тогда как для примесей Mn, Fe адсорбция в O-позиции становится несколько предпочтительней по сравнению с T.

3.3. Энергия взаимодействия примеси с водородом. Обсудим результаты расчетов энергии взаимодействия между водородом и примесными атомами в матрице металлов. Из рис. 4 видно, что для всех металлов IV группы при их легировании простыми металлами энергия взаимодействия принимает положительные значения независимо от позиции сорбции водорода. Это свидетельствует об отталкивании между атомами водорода и атомами простых металлов. В случае легирования переходными металлами энергия взаимодействия примеси с водородом преимущественно отрицательна для обеих позиций атома водорода в матрице, а минимум кривой приходится также на середину 3d-периода. Отрицательная энергия взаимодействия

говорит о том, что переходные металлы притягивают водород как в октаэдрической, так и в тетраэдрической позиции. В то же время в работе [14] отрицательные значения энергии взаимодействия были получены только для водорода в тетраэдрической позиции за исключением Sc и Zn, тогда как положительные значения  $\Delta E$  (за исключением Sc) соответствовали водороду, находящемуся в октаэдрической позиции. Отметим, что в [14] зависимости энергии взаимодействия водород-примесь в титане имели вид параболы для T-позиции и обратной параболы для O-позиции. В нашем случае зависимость имеет скорее V-образную форму, как и в работе [42], в которой рассматривалось влияние примесей на сорбцию кислорода в титане.

Одной из причин захвата водорода примесными атомами считается [16,21] разница в атомных размерах примеси и атома матрицы. В случае примесей меньших размеров, чем атом матрицы, кристалл испытывает напряжения и водород по теории Мацумото [21] стремится в такие места, чтобы понизить имеющиеся поля напряжений. В то же время, если примесные атомы



**Рис. 4.** Энергия взаимодействия между примесным атомом и водородом в октаэдрической и тетраэдрической позициях в титане (а), в цирконии (b) и в гафнии (c).

имеют большие размеры, становится также больше места в ближайших к примесям междоузлиях, что также предпочтительно для сорбции водорода. Известно, что энергия сорбции водорода увеличивается в позициях вблизи вакансий или на границах зерен, где больше места для водорода, чем в матрице металла [19,43]. Внедрение атомов примесей или водорода в кристаллическую структуру металлов вызывает ее деформацию и приводит к изменению объема ячейки (рис. 5). Так, внедрение водорода в решетку металла способствует ее расширению, а эффект, оказываемый на изменение объема решетки различными легирующими примесями, определяется отношением их размера к размеру атомов матрицы. Поэтому при нахождении в ячейке одновременно водорода и примесного атома, меньшего по размерам, чем атом матрицы, внутренние поля напряжений частично компенсируются. Из рис. 5 также видно, что объем решетки изменяется более существенно в случае сорбции водорода в *T*-позиции. Поэтому согласно теории [21] водород должен предпочесть *T*-позицию в случае примеси меньшего размера, чем размер атома матрицы, но, с другой стороны, водороду легче внед-

раться в *O*-позицию, где больше размер междоузлия. В ГПУ-металлах объем тетраэдров вдвое меньше, чем октаэдров. Максимальное изменение объема решетки вызывают элементы середины *3d*-периода, что коррелирует с результатами расчета энергии взаимодействия водорода с примесью. Такое поведение согласуется с отмеченным ранее в [14] для водорода в *T*-позиции и может быть объяснено в рамках модели, предложенной в [21]. В то же время большие изменения объема наблюдаются и в случае простых металлов, что не согласуется с результатами их энергий взаимодействия с водородом.

3.4. Влияние водорода и примесей на электронную структуру металлов. Рассмотрим на примере циркония изменение электронной структуры металлов вследствие легирования и/или сорбции водорода. На рис. 6 представлены полные ПЭС чистого циркония и с примесями переходных и простых металлов. Видно, что при легировании примесями переходных металлов с валентностью выше, чем у титана, происходит уменьшение числа незанятых состояний и увеличение числа связующих состояний под уровнем

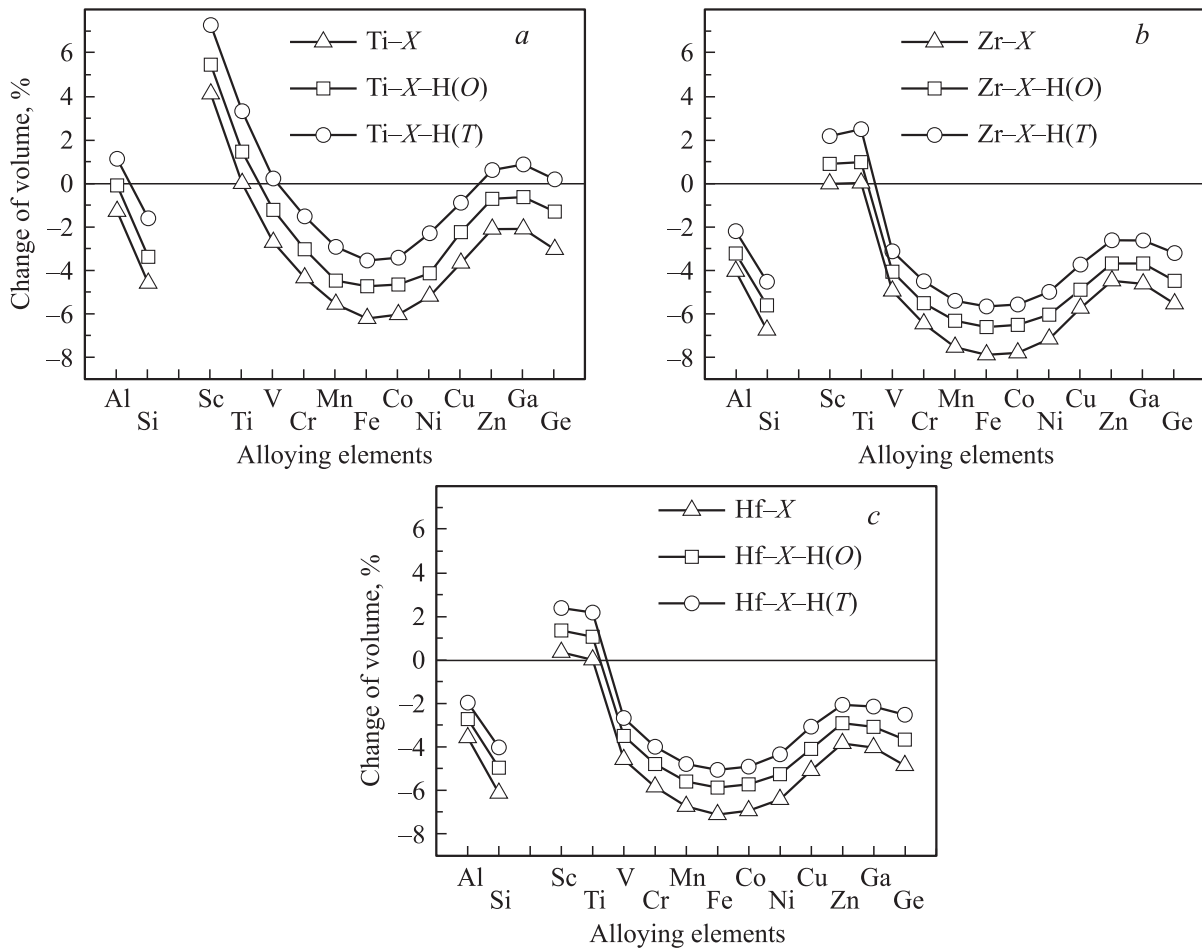


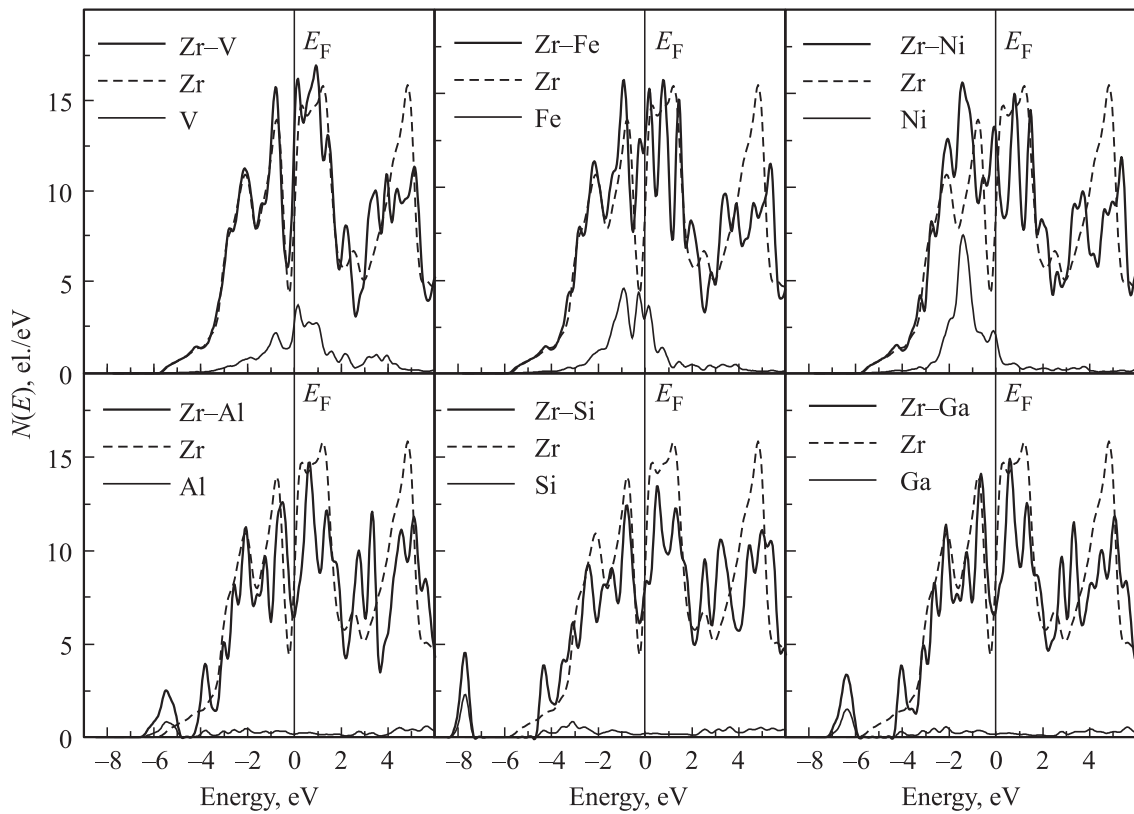
Рис. 5. Относительное изменение объема ячейки легированных металлов в зависимости от позиции водорода.

Ферми, что обусловлено заполнением *d*-зоны металлов в ряду V–Fe–Ni. Хотя вклад простых металлов в полную ПЭС металлов IVB группы существенно меньше, чем соответствующий вклад *3d*-металлов, однако в этом случае наблюдается более выраженное ее изменение. Появление небольших пиков ниже дна валентной зоны циркония обусловлено преимущественно состояниями простых металлов. Подобные пики наблюдались в металлах с водородом (рис. 2). В то же время простой металл, содержащий лишь *s*-, *p*-состояния, не может возместить потерю вкладов *d*-состояний в ПЭС вследствие замещения им одного из атомов циркония. Напомним, что структура ПЭС переходных металлов формируется в основном *d*-состояниями.

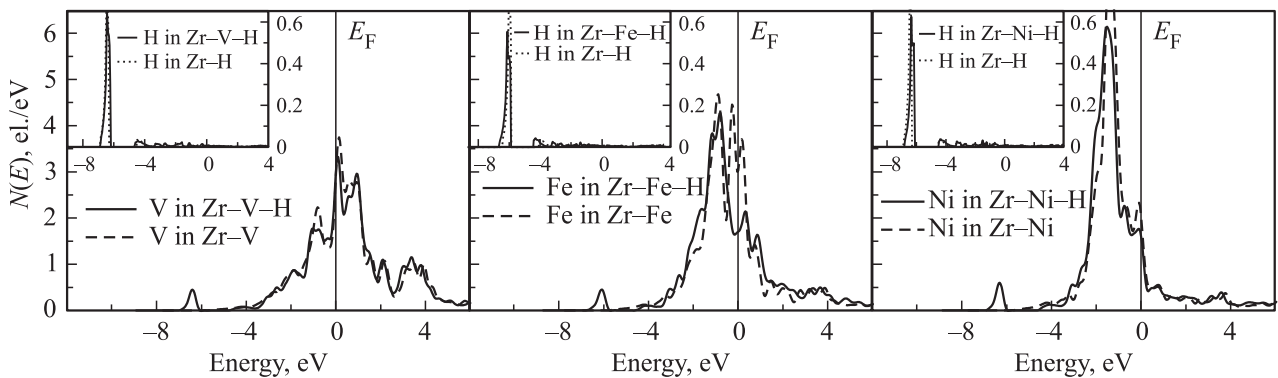
На рис. 7 приведены локальные ПЭС переходных металлов и водорода в системах Zr–X–H и Zr–X, когда водород находится в *T*-позиции. Видно, что имеются небольшие пики, индуцированные взаимодействием водород–примесь, которые локализованы в интервале энергий –7.0– –6.0 eV, где находится валентная зона водорода (вставки на рис. 7). Кроме того, наблюдается небольшое смещение валентных состояний металла в сторону отрицательных энергий вследствие взаимодей-

ствия примеси с *s*-состояниями водорода, что приводит к увеличению плотности электронных состояний на  $E_F$ . Из рис. 7 также видно, что примесь не столь существенно влияет на положение валентной зоны водорода (вставки к рис. 7), поскольку гибридизация между орбиталями водорода и примеси в этом случае подобна гибридизации состояний водорода и циркония. Отмеченные выше тенденции имеют место и в случае титана и гафния, при этом результаты наших расчетов для титана хорошо согласуются с результатами работы [14], полученными ЛМТО–ПАС-методом. В целом результаты, представленные на рис. 6 и 7, позволяют сделать вывод, что электронная структура систем *Me–X* и *Me–X–H* изменяется не столь значительно при легировании переходными металлами. В этой связи полученные результаты для Zr и Hf позволяют подтвердить, что электронный фактор не является основным для объяснения захвата водорода примесным атомом переходного металла, как отмечалось в [14] на основе расчетов системы Ti–H.

В случае простых металлов ситуация несколько иная. На рис. 8 представлены локальные ПЭС простых металлов и водорода в системах Zr–X и Zr–X–H. Видно, что гибридизация *s*-, *p*-орбиталей простого металла с



**Рис. 6.** Влияние примеси на полные плотности электронных состояний циркония: ПЭС легированного и чистого циркония показаны сплошной и пунктирной линиями, локальные ПЭС примеси даны тонкими сплошными линиями.

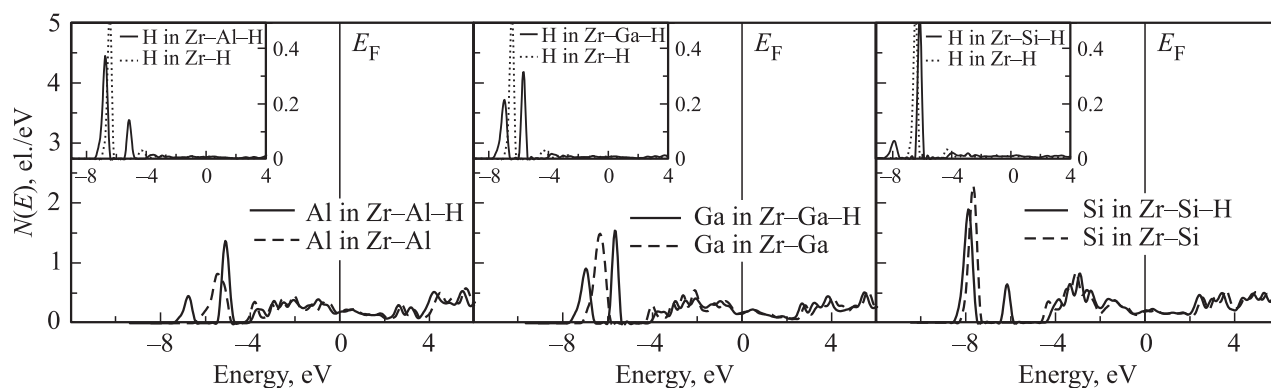


**Рис. 7.** Локальные ПЭС примеси переходных металлов и водорода (на вставках) для систем  $Zr-X-H$  (сплошные линии) и  $Zr-X$  (пунктирные линии). Водород находится в  $T$ -позиции.

$s$ -орбиталями водорода приводит к расщеплению низколежащих состояний. Эти состояния имеют преимущественно  $s$ -характер, тогда как состояния выше  $-4.0$  eV являются в основном  $p$ -состояниями, что следует из расчетов парциальных ПЭС. Поскольку структура электронных состояний простых и переходных металлов неоднократно обсуждалась в литературе, то мы не приводим их парциальные ПЭС. Отметим, что  $s$ - и  $p$ -состояния простых металлов смещаются в противоположные стороны при взаимодействии с водородом. Из рис. 8 видно, что состояния простого металла для

систем  $Zr-X$  с Al и Ga лежат выше, чем состояния водорода в  $Zr-H$ , поэтому при гибридизации появляется расщепленный пик, одна из компонент которого смещается в сторону более низких энергий, туда, где был расположен пик водорода в чистом цирконии. В случае Si и Ge (последний не показан на рис. 8) их состояния находятся немного ниже, чем у водорода, поэтому при гибридизации на кривых ПЭС металла появляется дополнительный пик, обусловленный взаимодействием с водородом, а на кривых ПЭС водорода имеется новый небольшой пик, смещенный в сторону отрицательных





**Рис. 8.** Локальные ПЭС примеси простых металлов и водорода (на вставках) для систем  $Zr-X-H$  (сплошные линии) и  $Zr-X$  (пунктирные линии). Водород находится в  $T$ -позиции.

энергий. В целом такое поведение состояний водорода и простого металла практически не зависит от позиции сорбции водорода. Состояния водорода, расположенные выше  $-4.5$  eV, гибридизируются с  $p$ -состояниями простого металла. Считается, что гибридизация состояний водорода с примесью приводит к формированию как связующих, так и антисвязующих состояний. В случае водорода эти состояния заполнены и находятся под уровнем Ферми. Увеличение энергии системы, индуцированное антисвязующими состояниями, больше, чем уменьшение энергии, вызванное связующими состояниями, что и приводит к отталкиванию водорода и атомов примеси простых металлов. Более подробно этот вопрос обсужден в [14]. Таким образом, в металлах IVB группы изменения электронной структуры при легировании и внедрении водорода имеют одинаковые тенденции, и определяющим фактором взаимодействия водород–примесь в случае простых металлов является электронный фактор. Несмотря на большие искажения решетки вследствие легирования примесями простых металлов (рис. 5), энергия взаимодействия водорода с примесью имеет положительные значения, что не согласуется с моделью Мацумото [21].

#### 4. Заключение

В настоящей работе проведены расчеты энергии связи и абсорбции водорода в металлах IVB группы, а также энергии взаимодействия водород–примесь, где в качестве примеси рассматривались  $3d$ -переходные и простые металлы. Показано, что водород предпочитает занимать октаэдрическую позицию в титане и тетраэдрическую позицию в гафнии, тогда как в цирконии энергии связи в обеих позициях практически равны. Разница в энергиях связи существенно зависит от процедуры оптимизации вычислительной ячейки. Предпочтительность октаэдрической позиции для сорбции водорода в титане обусловлена структурным фактором. С увеличением структурных параметров в ряду рассмотренных металлов сорбция водорода становится энергетически

предпочтительней в тетраэдрической позиции в силу преимущественного химического вклада в энергетику связи. Механический вклад в энергетику связи водорода с металлами IVB группы мал и не превышает  $\sim 0.1$  eV. Примеси не влияют на предпочтительность позиций сорбции водорода в титане, но их влияние более существенно в цирконии и гафнии. Растворимость водорода в этих металлах увеличивается для переходных металлов середины  $3d$ -периода. Показано, что независимо от позиции сорбции энергия взаимодействия водорода с примесями переходных металлов в основном отрицательна, тогда как эта энергия положительна в случае примесей простых металлов, т.е. переходные металлы притягивают водород, тогда как простые металлы его отталкивают. Взаимодействие переходных и простых металлов с водородом определяется разными факторами: в первом случае доминирующим является размерный эффект и это взаимодействие может быть описано моделью релаксации полей напряжений, тогда как во втором случае преобладает электронный фактор.

Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF–Cyberia при поддержке Межрегионального центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами Национального исследовательского Томского государственного университета.

#### Список литературы

- [1] N.E. Paton, J.C. Williams. Hydrogen in Metals / Eds I.M. Bernstein, A.W. Thompson. Am. Soc. Met. Metals Park. OH. (1974). 409 p.
- [2] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фёлькиля. Мир, М. (1981). Т. 1. 480 с.
- [3] K.M. Mackay. Hydrogen compounds of the metallic elements. E & FN. Spon LTD, London. (1966). 244 p.
- [4] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams. Calculated Electronic Properties of Metals. Pergamon, N.Y. (1978). 188 p.
- [5] O. Jepsen. Phys Rev. B. **12**, 2988 (1975).
- [6] T. Asada, K. Terakura. J. Phys. F **12**, 1387 (1982).

- [7] P. Blaha, K. Schwarz, P.H. Dederichs. *Phys. Rev. B* **38**, 9368 (1988).
- [8] I. Bakonyi, H. Ebert, A.I. Liechtenstein. *Phys. Rev. B* **48**, 11 (1993).
- [9] D.A. Papaconstantopoulos, A.C. Switendick. *J. Less-Common. Met.* **103**, 317 (1984).
- [10] M. Gupta. *Solid State Commun.* **29**, 47 (1979).
- [11] С.Е. Кулькова, О.Н. Мuryжжникова, И.И. Наумов. *ФТТ* **41**, 1922 (1999).
- [12] C. Domain, R. Besson, A. Legris. *Acta Mater.* **50**, 3513 (2002).
- [13] D. Connetable, J. Huez, E. Andrieu, C. Mijoule. *J. Phys.: Cond. Matter.* **23**, 405401 (2011).
- [14] Q.M. Hu, D.S. Xu, R. Yang, D. Li. *Phys. Rev. B* **66**, 064201 (2002).
- [15] X.L. Han, Q. Wang, D.L. Sun, T. Sun, Q. Guo. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 3983 (2009).
- [16] J.F. Miller, D.G. Westlake. *Trans. Jpn. Inst. Met. (Suppl.)* **21**, 153 (1980).
- [17] C. Korn, D. Teitel. *Phys. Status Solidi A* **44**, 755 (1977).
- [18] H. Chou, T.J. Rowland. *Phys. Rev. B* **45**, 11590 (1992).
- [19] Y.J. Li, S.E. Kulkova, Q.M. Hu, D.I. Bazhanov, D.S. Xu, Y.L. Hao, R. Yang. *Phys. Rev. B* **76**, 064110 (2007).
- [20] G. Lee, J.S. Kim, Y.M. Koo, S.E. Kulkova. *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 403 (2002).
- [21] T. Matsumoto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **42**, 1583 (1977).
- [22] H.L. Skriver. *The LMTO Method*. Springer-Verlag, Berlin. (1983). 282 p.
- [23] R. Hempelmann, D. Richter, B. Stritzker. *J. Phys. F* **12**, 79 (1982).
- [24] R. Khoda-Bakhsh, D.K. Ross. *J. Phys. F* **12**, 15 (1982).
- [25] R. Griessen. *Phys. Rev. B* **38**, 3690 (1988).
- [26] Q. Xu, A. Van der Ven. *Phys. Rev. B* **76**, 064207 (2007).
- [27] M.H. Kang, J.W. Wilkins. *Phys. Rev. B* **41**, 10182 (1990).
- [28] P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [29] G. Kresse, J. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [30] G.P. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [31] G. Kresse, J. Furthmüller. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [32] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [33] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [34] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. *Физика твердого тела*. Мир, Москва. (1979). 399 с.
- [35] S.S. Pan, M.L. Yeater, M.E. Moore. *Trans. Am. Nucl. Soc.* **9**, 495 (1966).
- [36] W. Drexel, A. Murani, D. Tocchetti, W. Kley, J. Sosnowka, D.K. Ross. *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 1135 (1976).
- [37] R. Caputo, A. Alavi. *Mol. Phys.* **101**, 1781 (2003).
- [38] Ю.М. Коротеев, О.В. Лопатина, И.П. Чернов. *ФТТ* **56**, 973 (2014).
- [39] <http://www.flapw.de>
- [40] Ю.М. Коротеев, О.В. Лопатина, И.П. Чернов. *Изв. вузов. Физика* **55**, 276 (2012).
- [41] A.Y. Lozovoi, A.T. Paxton. *Phys. Rev. B* **77**, 165413 (2008).
- [42] H. Wu. *Oxygen diffusion through titanium and other hcp metals*. Ph.D. Thesis. University of Illinois, Urbana (2013). 75 p.
- [43] С.Е. Кулькова, А.В. Бакулин, С.С. Кульков, С. Хокер, З. Шмаудер. *ЖЭТФ* **142**, 520 (2012).