

PACS numbers: 61.46.Df, 61.50.Lt, 61.72.Bb, 61.72.jd, 61.80.Az, 71.15.Dx, 71.15.Nc

Об энергетике формирования малых вакансионных комплексов в ГПУ-бериллии

А. Н. Тимошевский, Б. З. Янчицкий, А. С. Бакай*, О. М. Ивасишин

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев, Украина*
*Национальный научный центр
«Харьковский физико-технический институт»,
ул. Академическая, 1,
61108 Харьков, Украина

Методом *ab-initio* моделирования исследована энергетика формирования малых вакансионных комплексов в ГПУ-бериллии и пространственное распределение электронной плотности в области вакансий. Энергии формирования модельных вакансионных комплексов были рассчитаны методом псевдопотенциала. Использовались модельные упорядоченные структуры с элементарной ячейкой, содержащей 96 атомов бериллия. Показано, что формирование малых вакансионных комплексов в ГПУ-бериллии является энергетически невыгодным. Расчёты пространственного распределения электронной плотности показали существенную локализацию электронного заряда в области вакансионного комплекса.

Методом *ab-initio* моделювання досліджено енергетику формування малих вакансійних комплексів у ГЦП-берилії і просторовий розподіл електронної густини в області вакансій. Енергії формування модельних вакансійних комплексів було розраховано методом псевдопотенціалу. Використовувалися модельні впорядковані структури з елементарною коміркою, що містить 96 атомів Берилію. Показано, що формування малих вакансійних комплексів у ГЦП-берилії є енергетично невигідним. Розрахунки просторового розподілу електронної густини показали істотну локалізацію електронного заряду в області вакансійного комплексу.

Energy of formation of small vacancy complexes in h.c.p. beryllium and spatial distribution of the electron density within the area of the vacancies are studied by methods of *ab-initio* simulation. Formation energies of model vacancy complexes are calculated by the pseudopotential method. The ordered model structures with a unit cell containing 96 Be atoms are used. As shown, the formation of small vacancy complexes in the h.c.p. beryllium is energeti-

cally unfavourable. The calculations of the spatial distribution of the electron density show a significant localization of the electron charge within the area of the vacancy complex.

Ключевые слова: вакансионные комплексы в бериллии, взаимодействие вакансий, *ab-initio* моделирование.

(Получено 23 декабря 2014 г.)

Благодаря высокой радиационной стойкости, бериллий является перспективным материалом для использования в ядерной энергетике [1]. Под действием нейтронного облучения и распада ядер бериллия происходит накопление ряда точечных дефектов: междоузельных атомов бериллия, вакансий, гелия, водорода, дейтерия и трития. В дальнейшем первичные дефекты объединяются в комплексы, что приводит к формированию нанопузырьков, заполненных газом.

Экспериментальные данные о кинетике точечных дефектов в бериллии практически отсутствуют. Поэтому представляет интерес любая информация об энергетике точечных дефектов, полученная методами компьютерного моделирования. В работах [2, 3] впервые была выполнена оценка энергии формирования вакансии в ГПУ-бериллии. В настоящее время активно выполняются теоретические исследования, целью которых является расчёт энергетики различных точечных дефектов и определение возможных путей диффузии примесных атомов в ГПУ-бериллии. Так, на сегодняшний день методами *ab-initio* моделирования найдены все возможные позиции междоузельных атомов водорода, гелия, углерода и кислорода, а также рассчитаны их энергии растворения в матрице бериллия [4–12]. Большое внимание уделяется расчёту энергий формирования комплексов дефектов в бериллии. В работе [4] с использованием метода функционала электронной плотности (DFT) и метода псевдопотенциала было установлено, что вакансии в бериллии, находящиеся на ближайшем расстоянии, отталкиваются, другими словами, образование дивакансий является энергетически невыгодным. Также невыгодным является образование и компактного трёхчастичного вакансионного кластера. Данный факт является неожиданным, поскольку, с точки зрения теории упругости, в любом материале вакансии должны притягиваться.

В данной работе мы изучаем энергетику формирования малых вакансионных комплексов разной конфигурации, содержащих от 3 до 5 вакансий, и пространственное распределение электронной плотности в области вакансий. Исследованные модельные вакансионные комплексы приведены на рис. 1.

В случае дивакансии (двухчастичный комплекс) возможны две

компактные конфигурации: когда две вакансии расположены в соседних базальных плоскостях, и вариант, когда две вакансии находятся на ближайшем расстоянии в одной базальной плоскости. С увеличением числа вакансий возрастает количество возможных типов вакансионных комплексов.

Для характеристики комплексов можно использовать среднее расстояние между вакансиями. Можно ввести параметр α , который характеризует компактность комплекса из n вакансий:

$$\alpha = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{i < j} |r_i - r_j|, \quad (1)$$

где суммирование по i, j ведётся по вакансиям в комплексе, r_i — положение вакансии в идеальной ГПУ-решётке бериллия. Для каждого n -частичного комплекса с $n = 2, 3, 4, 5$ было выбрано два комплекса с наименьшим значением α . Комплексы были найдены путём перебора среди множества возможных кандидатов. Величину компактности удобно определить в безразмерных параметрах, т.е. положить параметр решётки $a = 1$ и $c = c_{\text{Be}}/a_{\text{Be}}$. Для комплексов с од-

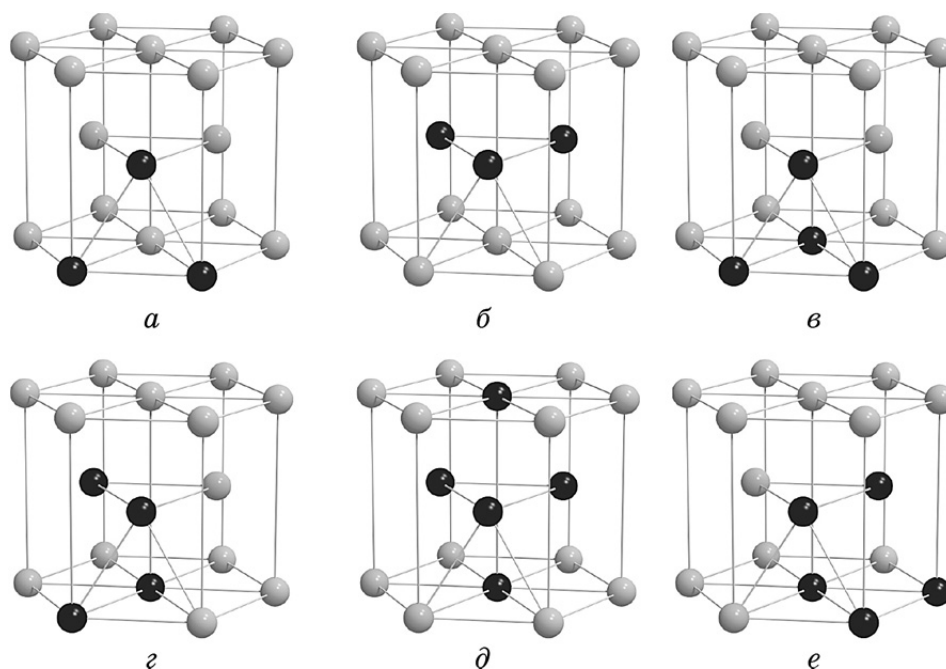


Рис. 1. Модельные вакансионные комплексы в ГПУ-бериллии. Вакансии показаны черным цветом, атомы бериллия — серым, α — характеристика компактности комплекса: (2,1) $\alpha = 0,98$ (а), (3) $\alpha = 1,00$ (б), (3,1) $\alpha = 0,99$ (в), (2,2) $\alpha = 1,05$ (г), (3,1,1) $\alpha = 1,04$ (д), (3,2) $\alpha = 1,07$ (е).

ним и тем же числом вакансий, но разным их расположением, удобно ввести обозначения, использующие количество вакансий в базальных плоскостях. Так комплекс (а) имеет обозначение (2, 1), комплекс (б) — (3), комплекс (в) — (3, 1, 1) и т.д. Величины компактности комплексов α приведены на рис. 1.

Энергия взаимодействия вакансий в комплексе, содержащем n вакансий $E^{\text{int}}(n)$, определялась как разность энергий формирования комплекса $E^{\text{f}}(n)$ и энергий формирования n одиночных вакансий $E^{\text{f}}(1)$, находящихся на бесконечном удалении друг от друга:

$$E^{\text{int}}(n) = E^{\text{f}}(n) - nE^{\text{f}}(1). \quad (2)$$

Эта величина равна энергии, необходимой чтобы объединить в комплекс вакансии, находившиеся на бесконечности. Положительное значение величины $E^{\text{int}}(n)$ свидетельствует о невыгодности формирования вакансионного комплекса, отрицательное — о выгодности формирования.

Энергии формирования модельных вакансионных комплексов были рассчитаны методом псевдопотенциала (пакет Quantum-ESPRESSO [13]). Исследовались модельные упорядоченные структуры $\text{Be}_{96-n}\text{V}_n$, содержащие n вакансий. Использовалась элементарная ячейка ГПУ-бериллия размера $4 \times 4 \times 3$ (в параметрах решётки ГПУ-бериллия), содержащая 96 атомов. Параметры решётки чистого ГПУ-бериллия были рассчитаны также методом псевдопотенциала. Расчёты выполнялись с обменно-корреляционным потенциалом PBE [14]. Псевдопотенциал для бериллия генерировался программой Fhi98PP [15]. Величина $E_{\text{cut-off}}$, определяющая число плоских волн в базисе, составляла 340 эВ, зона Бриллюэна разбивалась сеткой из $8 \times 8 \times 8$ точек. Выполнялась оптимизация положений атомов бериллия в элементарной ячейке.

Полученные энергии взаимодействия вакансий $E^{\text{int}}(n)$ в комплексах разного типа показаны на рис. 2. Как видно, данная величина является положительной для всех типов комплексов и возрастает приблизительно линейно с увеличением числа вакансий в комплексе, что свидетельствует об отталкивании вакансий в ГПУ-бериллии. Для расчёта электронной структуры и пространственного распределения электронной плотности в модельных структурах $\text{Be}_{96-n}\text{V}_n$ использовался метод FLAPW, реализованный в пакете WIEN2k [16]. Использовался обменно-корреляционный потенциал PBE [14]. Выполнялась оптимизация положений атомов бериллия в элементарной ячейке модельной структуры. Расчёты показали локализацию электронного заряда в области вакансионного комплекса. На рисунке 3, в качестве примера, приведено пространственное распределение электронной плотности в области атомной вакансии в модельной структуре Be_{95}V . Локализация электронного заряда про-

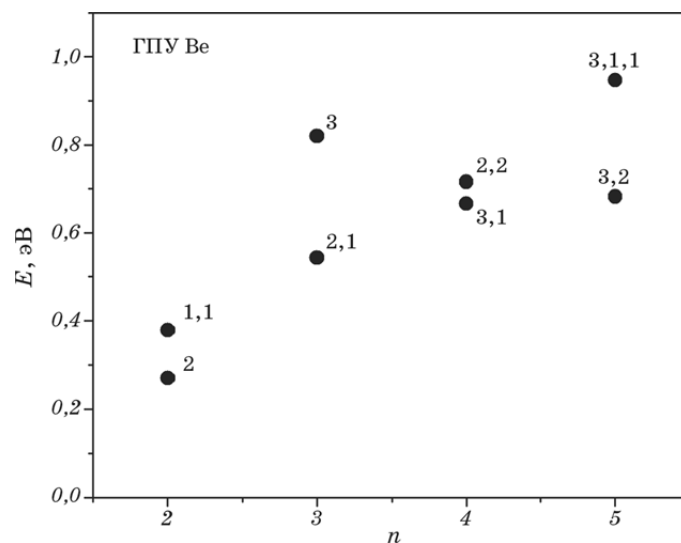


Рис. 2. Энергии взаимодействия вакансий в комплексах разного типа в зависимости от числа вакансий n в комплексе.

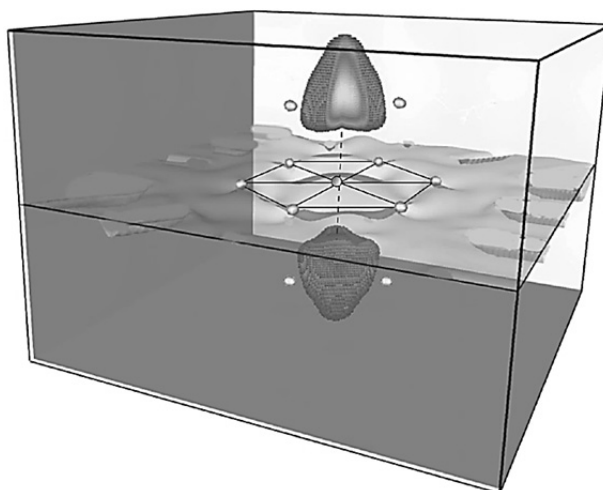


Рис. 3. Пространственное распределение электронной плотности в области атомной вакансии в модельной структуре Be_{95}V . Выбран интервал значений $0,043-0,045 e/(\text{ат. ед.})^3$.

исходит не в плоскости, содержащей вакансию, а в двух соседних плоскостях в окрестности трёх атомов бериллия, ближайших к вакансии.

Величина этого заряда возрастает с увеличением числа вакансий

в комплексе, что приводит к энергетической невыгодности формирования малых вакансионных комплексов в ГПУ-бериллии.

Предварительные оценки, выполненные нами, показали, что наличие в ГПУ-бериллии таких примесей внедрения как гелий и водород, может существенно влиять на энергетику формирования вакансионных комплексов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Серняев, *Радиационная повреждаемость бериллия* (Екатеринбург: Издательство «Екатеринбург»: 2001); ISBN 5-88464-040-4.
2. H. Krimmel and M. Fähnle, *J. Nucl. Mater.*, **159**, Nos. 1–2: 231 (1996).
3. H. Krimmel and M. Fähnle, *J. Nucl. Mater.*, **255**, No. 1: 72 (1998).
4. M. G. Ganchenkova and V. A. Borodin, *Phys. Rev. B*, **75**: 054108 (2007).
5. M. G. Ganchenkova, P. V. Vladimirov, and V. A. Borodin, *J. Nucl. Mater.*, **386–388**: 79 (2009).
6. P. Zhang, J. Zhao, and B. Wen, *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**: 095004 (2012).
7. P. Zhang, J. Zhao, and B. Wen, *J. Nucl. Mater.*, **423**, Nos. 1–3: 164 (2012).
8. A. S. Bakai, A. N. Timoshevskii, and B. Z. Yanchitsky, *Low Temp. Phys.*, **37**, No. 10: 791 (2011).
9. A. S. Bakai, A. N. Timoshevskii, and B. Z. Yanchitsky, arXiv:1111.4138.
10. C. Björkas, *Interatomic Potentials for Fusion Reactor Material Simulations* (Thesis ... for the Degree of Doctor of Philosophy) (Helsinki: 2009); ISBN 978-952-10-5642-0.
11. C. Björkas, N. Juslin, H. Timkó, K. Vörtler, K. Nordlund, K. Henriksson, and P. Erhart, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, No. 44: 445002 (2009).
12. P. V. Vladimirov and A. Moeslang, *J. Nucl. Mater.*, **442**, Nos. 1–3: S694 (2013).
13. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**: 395502 (2009).
14. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
15. M. Fuchs and M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.*, **119**, No. 1: 67 (1999).
16. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbital's Program for Calculating Crystal Properties* (Wien: Karlheinz Schwarz Technische Universität: 2001); ISBN 3-9501031-1-2.

REFERENCES

1. G. A. Sernyaev, *Radiatsionnaya Povrezhdaemost' Berilliya (Radiation Damageability of Beryllium)* (Yekaterinburg: 'Yekaterinburg': 2001) (in Russian); ISBN 5-88464-040-4.
2. H. Krimmel and M. Fähnle, *J. Nucl. Mater.*, **159**, Nos. 1–2: 231 (1996).

3. H. Krimmel and M. Fähnle, *J. Nucl. Mater.*, **255**, No. 1: 72 (1998).
4. M. G. Ganchenkova and V. A. Borodin, *Phys. Rev. B*, **75**: 054108 (2007).
5. M. G. Ganchenkova, P. V. Vladimirov, and V. A. Borodin, *J. Nucl. Mater.*, **386–388**: 79 (2009).
6. P. Zhang, J. Zhao, and B. Wen, *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**: 095004 (2012).
7. P. Zhang, J. Zhao, and B. Wen, *J. Nucl. Mater.*, **423**, Nos. 1–3: 164 (2012).
8. A. S. Bakai, A. N. Timoshevskii, and B. Z. Yanchitsky, *Low Temp. Phys.*, **37**, No. 10: 791 (2011).
9. A. S. Bakai, A. N. Timoshevskii, and B. Z. Yanchitsky, arXiv:1111.4138.
10. C. Björkas, *Interatomic Potentials for Fusion Reactor Material Simulations* (Thesis ... for the Degree of Doctor of Philosophy) (Helsinki: 2009); ISBN 978-952-10-5642-0.
11. C. Björkas, N. Juslin, H. Timkó, K. Vörtler, K. Nordlund, K. Henriksson, and P. Erhart, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, No. 44: 445002 (2009).
12. P. V. Vladimirov and A. Moeslang, *J. Nucl. Mater.*, **442**, Nos. 1–3: S694 (2013).
13. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**: 395502 (2009).
14. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
15. M. Fuchs and M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.*, **119**, No. 1: 67 (1999).
16. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbital's Program for Calculating Crystal Properties* (Wien: Karlheinz Schwarz Technische Universität: 2001); ISBN 3-9501031-1-2.