

## О химической связи и распределении гелия в ГПУ бериллии

А.С. Бакай

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина

А.Н. Тимошевский, Б.З. Янчицкий

Институт магнетизма, бульв. Вернадского, 36 б, г. Киев, 03142, Украина  
E-mail: tim@imag.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 28 марта 2011 г.

Методами *ab-initio* моделирования исследованы плотности электронных состояний и пространственное распределение электронной плотности в системе ГПУ бериллий–гелий. Обнаружено, что вопреки предсказаниям модели «желе» энергетически наиболее выгодной междоузельной конфигурацией является та, в которой атом гелия расположен в наиболее стесненной позиции — на треугольной грани двух смежных тетраэдров, где зарядовая плотность электронов бериллия максимальна. Установлено, что это происходит благодаря гибридизации электронных состояний гелия и ближайшего атома бериллия. Энергия связи гелия составляет около 5,6 эВ. Детально изучено пространственное распределение зарядовой плотности. Выполнен расчет энергии растворения атома гелия в ГПУ бериллии. Рассмотрены случаи расположения гелия в узлах решетки, в различных междоузельных положениях и в дивакансионных комплексах. Установлено, что внедренный в ГПУ бериллий гелий, способствует формированию дивакансий.

Методами *ab-initio* моделювання досліджено щільність електронних станів і просторовий розподіл електронної щільності в системі ГЦП берилій–гелій. Виявлено, що у супереч пророцтвам моделі «желе» енергетично найбільш вигідною міжвузловою конфігурацією є та, в якій атом гелію розташовано в найбільш обмеженій позиції — на трикутній грані двох суміжних тетраєдрів, де зарядова густина електронів берилія максимальна. Встановлено, що це відбувається завдяки гібридизації електронних станів гелію і найближчого атома берилія. Енергія зв'язку гелію складає близько 5,6 еВ. Детально вивчено просторовий розподіл зарядової густини. Виконано розрахунок енергії розчинення атома гелію в ГЦП берилії. Розглянуто випадки розташування гелію у вузлах ґратки, в різних міжвузлових положеннях і в дивакансійних комплексах. Встановлено, що гелій, впроваджений в ГЦП берилій, сприяє формуванню дивакансій.

PACS: 31.15A– Первопринципные расчеты;  
61.72.S– Примеси в кристаллах.

Ключевые слова: гелий и вакансии в бериллии, электронная структура, первопринципные методы.

### 1. Введение

Работы Валентина Григорьевича Песчанского внесли существенный вклад в понимание непростых явлений электронной физики металлов. Прямо или косвенно эти замечательные результаты оказывают влияние на многие исследования, выполняемые в этой области, к которой относится и предложенная нами для настоящего выпуска журнала статья.

При размещении гелия в решетке металла основной вклад в энергию растворения  $E_{imm}$  вносят силы отталкивания электронов. Грубая оценка этой величины для ряда металлов получена в работах [1–4] в модели «желе». Оценочная формула

$$E_{imm} = \text{const } n_0 \quad (1)$$

гласит, что  $E_{imm}$  пропорциональна электронной плотности  $n_0$  в месте расположения гелия. Воспользовав-

шись этими оценками, можно оценить величину равновесной растворимости гелия. Эта величина весьма мала, но она оказывается практически бесполезной при исследованиях существенно неравновесных процессов насыщения металла гелием и последующей структурной релаксации, когда концентрация гелия намного превышает равновесное значение. Именно такие задачи и возникают при исследованиях конструкционных материалов ядерных и термоядерных реакторов. При этом приходится учитывать не только особенности идеальной решетки металла, но и его дефекты — точечные и протяженные. Бериллий широко используется в различных облучаемых устройствах и является одним из возможных конструкционных материалов сооружаемого токамака ИТЕР. В бериллии гелий появляется не только вследствие имплантации извне, но и благодаря процессам распада ядер бериллия под действием облучения. Это послужило основной мотивацией выполнения первопринципных расчетов для отыскания неравновесного распределения гелия в ГПУ решетке бериллия с учетом наличия в ней вакантных узлов. Количество атомов гелия в бериллии  $N_{\text{He}}$  зависит от условий и способа его поступления в металл. Эта величина может быть нестационарной и неоднородной, т.е. зависящей от координат и времени,  $N_{\text{He}} = N_{\text{He}}(x, t)$ . Вместе с тем на масштабах, заметно превышающих межатомное расстояние, должно сравнительно быстро устанавливаться квазиравновесное распределение гелия по различным устойчивым положениям. Поэтому неравновесную кинетику накопления и ухода гелия из матрицы можно описывать величиной  $N_{\text{He}}$ , усредненной по  $x$  и  $t$  на масштабах, существенно превышающих параметр решетки и время установления функцией распределения локального равновесия. Таким образом, распределение гелия по равновесным положениям в решетке бериллия является определяющей характеристикой раствора. Если концентрация гелия в решетке мала, то при отыскании интересующего нас распределения можно пренебречь флуктуациями концентрации гелия и ограничиться приближением, в котором атомы гелия изолированы.

Решетка бериллия представляет собой многоямный потенциал для атомов гелия. Для решения поставленной задачи необходимо найти эти ямы, их глубины и определить функцию распределения. Гелий является примесью внедрения или замещения в зависимости от того, находится ли он в узле решетки или в междоузельном пространстве. Следовательно, узлы решетки и потенциальные ямы в междоузельном пространстве составляют множество возможных мест расположения гелия. Перенумеруем эти позиции индексом  $k = v, 1, 2, \dots$ , где  $v$  обозначает вакантный узел решетки, а числа нумеруют междоузельные ямы. Обозначим через  $N_{\text{He}}^{(k)}$  число атомов гелия в  $k$ -позиции и через  $z_i$  — число приходящихся на один атом бериллия междоузельных положе-

ний  $i$ -го типа, в которых гелий находится в устойчивом равновесном состоянии. Тогда вероятность нахождения гелия в  $k$ -позиции в состоянии термодинамического равновесия определяется распределением Гиббса,

$$w^{(k)}(T) = N_{\text{He}}^{(k)} / N_{\text{He}} = \frac{z^{(k)} \exp(-\varepsilon^{(k)}\beta)}{\exp(-\varepsilon_v\beta) + \sum_i z_i \exp(-\varepsilon_i\beta)},$$

$$k = 0, i.$$
 (2)

Здесь  $\varepsilon_v$  — энергия замещения бериллия гелием в узле решетки и  $\varepsilon_i$  — энергия растворения гелия, находящегося в  $i$ -м междоузлии;  $\beta = 1/k_B T$ ,  $T$  — температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана. В статистической сумме (знаменатель в выражении (2)) следует прежде всего учитывать слагаемые с низшими значениями энергии  $\varepsilon^{(k)}$ , если множество возможных позиций велико. При средней (в общем случае неравновесной) концентрации  $c_{\text{He}} = N_{\text{He}}/N$  ( $N$  — число узлов решетки) гелий распределен по закону

$$w_{\text{He}}^{(k)} = c_{\text{He}} w^{(k)}(T).$$
 (3)

В поисках  $w^{(k)}(T)$  мы вначале вычислили величины  $\varepsilon_v$ ,  $\varepsilon_i$ , используя первопринципное моделирование [5], методом псевдопотенциала (PP), реализованного в пакете Quantum-ESPRESSO [6]. При этом было обнаружено, что наиболее низкую энергию междоузельный гелий имеет, находясь не в самой большой по объему октаэдрической полости и не в тетраэдрических междоузлиях, а на треугольной грани смежности двух тетраэдрических полостей, в так называемой  $h_0$ -точке. При этом расстояние между атомами гелия и ближайшего к нему бериллия  $r_{\text{He-Be}}$  оказывается заметно меньше, чем сумма их радиусов  $d(h_0) < r_{\text{He}} + r_{\text{Be}}$ . Этот неожиданный результат показал, что гелий в решетке ГПУ бериллия не является полностью инертным атомом. В этом случае формула (1) неприменима и задача отыскания потенциальных ям для гелия в бериллии не тривиальна.

Мы продолжили исследование природы взаимодействия гелия с бериллием более точным первопринципным методом, а также исследовали энергии образования вакансий и дивакансий в бериллии как в отсутствие, так и при наличии атома гелия. Важным преимуществом используемых первопринципных расчетов является то, что они позволяют исследовать особенности плотности электронных состояний и пространственного распределения плотности заряда, что необходимо при установлении природы химической связи и характера взаимодействий дефектов с атомами решетки и гелием. Изложению результатов этих исследований и посвящена настоящая статья.

## 2. Методы расчета

Расчеты электронного строения и полных энергий упорядоченных структур, моделирующих ГПУ бериллий, содержащий гелий и атомные вакансии, проводились не только методом псевдопотенциала, но и полно-электронным методом FLAPW (пакет Wien2k [7]). Поскольку исследовалась малая концентрация дефектов, использовались структуры, содержащие достаточно большое количество атомов бериллия в элементарной ячейке. При расчете методом псевдопотенциала использовались следующие параметры. Псевдопотенциалы для бериллия и гелия генерировались согласно схеме Трюллера-Мартинса с помощью пакета Fhi98PP [8]. Для интегрирования по первой зоне Бриллюэна использовался метод тетраэдров. Величина  $E_{\max}$ , определяющая число плоских волн в разложении волновой функции, составляла 340 эВ. Первая зона Бриллюэна разбивалась сеткой, состоящей из  $8 \times 8 \times 8$  точек. В расчетах использовались ячейки, содержащие 64 и 96 атомов бериллия (в параметрах решетки чистого ГПУ бериллия ячейки  $4 \times 4 \times 2$  и  $4 \times 4 \times 3$ , 4 трансляции вдоль  $[1, 0, 0]$ , 4 трансляции вдоль  $[0, 1, 0]$  и 3 трансляции вдоль  $[0, 0, 1]$ ). При построении этих структур использовались параметры решетки ГПУ бериллия  $a = 4,25$  ат.ед.,  $c/a = 1,573$ , полученные путем минимизации полной энергии. Структурная оптимизация прекращалась, когда компоненты сил, действующих на ядра атомов, становились меньшими 0,01 эВ/ат.ед. При расчетах методами псевдопотенциала и FLAPW использовался GGA обменно-корреляционный потенциал [9]. При проведении зонных расчетов структуры  $\text{Be}_{64}\text{He}$  методом FLAPW число плоских волн на один атом составляло 100, для интегрирования использовалось 500  $K$ -точек в первой зоне Бриллюэна. Радиусы «muffin-tin» сфер для атомов Be брались равными 1,72 ат.ед. и 1,0 ат.ед. для атома He.  $1s$ -состояния бериллия рассматривались как остовные,  $1s$ -состояния гелия рассматривались как полуостовные путем введения локальной орбитали. Использовались параметры решетки чистого бериллия  $a = 4,30$  ат. ед. и  $c/a = 1,565$ , полученные методом FLAPW путем минимизации полной энергии. Точность расчета полной энергии составляла 1 мэВ. Следует отметить, что расчет полной энергии проводился при фиксированных положениях ядер атомов, т.е. без учета нулевых колебаний ядер.

## 3. Гелий в междузельном пространстве бериллия

Для обозначения различных позиций гелия в ГПУ решетке бериллия удобно пользоваться Международными кристаллографическими таблицами и обозначениями Виккофа (пространственная группа №194). Приступая к расчетам методом псевдопотенциала, мы выбрали 14 исходных положений междузельного гелия, среди которых были топологически различающиеся центры октаэдров и тетраэдров, а также сере-

динные точки на прямых, соединяющих эти центры. Ожидалось, что минимумы потенциальных ям окажутся в центрах междузельных полостей, а положения неустойчивого равновесия гелия будут находиться вблизи серединных точек. В результате расчетов было установлено, что устойчивыми являются следующие положения гелия в междузельном пространстве:

- (a) — центр октаэдрического междуузлия;
- (g) — центр треугольной грани смежности двух октаэдров;
- (b) — центр тригональной междузельной полости;
- (d) — центр гексаэдрической междузельной полости;
- ( $h_0$ ) — несимметричное положение в базисной плоскости (рис. 1).

Положение ( $h_0$ ) было найдено при исследовании перемещений гелия из двух положений  $h$  и  $k$ , показанных на рис. 1. Оказалось, что гелий не занимает центра грани, а находится в базисной плоскости вблизи смещенного атома бериллия.

Результаты расчетов представлены в табл. 1. Минимум энергии на множестве междузельных конфигураций достигается в позиции  $h_0$ . Как видно, одна из пяти энергетических ям находится в центре большей из междузельных полостей (октаэдрической), три — в центрах локальной симметрии и одна расположена в базисной плоскости вблизи узла решетки. Остальные 9 исследованных положений гелия, в том числе и тетраэдрическое, оказались нестабильными.

Среди работ, посвященных исследованию распределения гелия по равновесным междузельным положениям, отметим работы [10,11]. В работе [11] с использованием модели погруженного атома (МЕАМ) найдено, что стабильным является положение октаэдрического междуузлия, что согласуется с нашими результатами. В работе [10] первопринципными расчетами полных энергий ряда модельных структур найдено, что только позиции ( $d$ ) и ( $b$ ) являются стабильными. Позиция ( $h_0$ ) не была найдена. К сожалению, из текста статьи непонятны некоторые детали

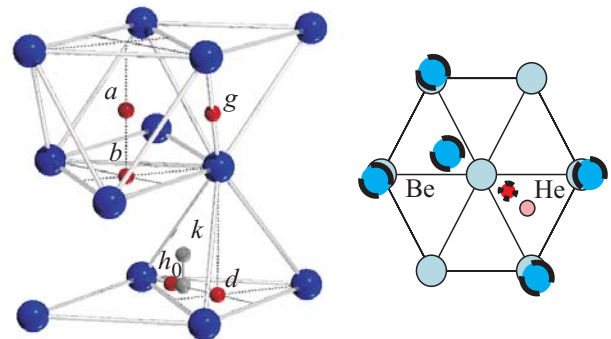


Рис. 1. Стабильные положения гелия в ГПУ бериллии. Справа показаны смещения ближайших атомов бериллия при нахождении гелия в позиции  $h_0$ .

расчета. В частности неясно, как удалось установить, что конфигурация с гелием в октаэдрическом междоузлии является нестабильной.

Как видно из табл. 1, полные энергии устойчивых конфигураций  $\varepsilon^{(a)}, \dots, \varepsilon^{(h_0)}$ , рассчитанные методом псевдопотенциала для структуры  $\text{Be}_6\text{He}$ , практически совпали с результатами расчета методом FLAPW. Важным результатом является то, что энергия системы не уменьшается, а увеличивается с увеличением расстояния между гелием и ближайшим атомом бериллия, что свидетельствует о существовании химической связи, ослабевающей по мере роста межатомного расстояния  $d$ .

Большая глубина энергетической ямы в позиции  $(h_0)$ , наличие только одного атома бериллия в первой координационной сфере гелия и малое расстояние  $d(h_0) = 1,29 \text{ \AA}$  между атомами гелия и бериллия свидетельствуют о существовании химической связи гелия с бериллием в этой конфигурации. Для выяснения природы этой связи путем сравнительного анализа выбраны два положения атома гелия:  $(a)$  и  $(h_0)$ . Расчеты показали, что валентная зона системы  $\text{Be-He}$  состоит из  $s$ -состояний гелия и  $2s$ -,  $2p$ -состояний бериллия.  $1s^2$  состояния гелия находятся на 18 эВ ниже уровня Ферми. На рис. 2 представлены парциальные плотности электронных состояний гелия и ближайшего к нему атома бериллия в двух модельных структурах  $\text{Be}_6\text{He}$  с разным расположением гелия: в позициях  $(a)$  и  $(h_0)$ . Для сравнения приведены  $s$ - и  $p$ -парциальные плотности состояний чистого ГПУ бериллия. Внедрение гелия в октаэдрическую пору  $(a)$  не приводит к существенным изменениям  $s$ - и  $p$ -парциальных плотностей состояний ближайших к гелию атомов бериллия по сравнению с чистым бериллием (рис. 2,  $a, \bar{b}$ ). В позиции  $(a)$  гелий практически не взаимодействует с шестью ближайшими бериллиями. Появление в валентной зоне  $s$ -состояний гелия генетически связано с собственным атомным уровнем  $2s^0$ , который находится ниже уровня Ферми и частично заполняется. Этот факт демонстрирует  $s$ -парциальная плотность состояний гелия, имею-

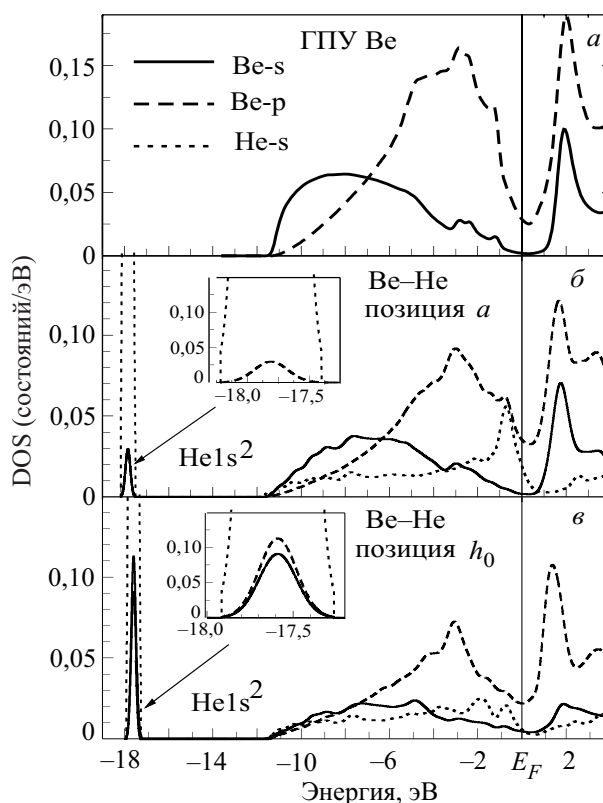


Рис. 2. Парциальные плотности электронных состояний чистого ГПУ бериллия ( $a$ ); гелия и ближайшего к нему атома бериллия в двух модельных структурах  $\text{Be}_6\text{He}$  с разным расположением гелия: ( $\bar{b}$ ) в позиции  $(a)$ ; ( $\bar{c}$ ) в позиции  $(h_0)$ .

щая ярко выраженный максимум под уровнем Ферми (рис. 2,  $\bar{b}$ ). По-видимому, эти состояния являются антисвязующими, и их частичное заполнение приводит к эффекту отталкивания шести ближайших бериллиев от гелия в позиции  $(a)$ , что проявляется в большом расстоянии между этими атомами по сравнению с другими позициями (табл. 1). При попадании гелия в позицию  $(h_0)$  межатомное расстояние гелий–бериллий существенно уменьшается и увеличивается гибридиза-

Таблица 1. Положения атома гелия, координационное число  $z$ , расстояние  $\text{He-Be } d(\text{\AA})$ , и полные энергии  $E$  (эВ), рассчитанные методами псевдопотенциала и FLAPW. Энергии отсчитываются от значения в конфигурации  $h_0$ .

Гелий в позиции внедрения	$z$	Метод PP				Метод FLAPW	
		Ячейка 64 атома		Ячейка 96 атомов		Ячейка 64 атома	
		$E$	$d$	$E$	$d$	$E$	$d$
(0,0,0) ( $a$ )	6	0,708	1,794	0,719	1,791	0,725	1,803
(0,1/2,0) ( $g$ )	2	0,589	1,512	0,595	1,512	0,574	1,505
(0, 0, 1/4) ( $b$ )	3	0,396	1,564	0,374	1,564	0,315	1,571
(2/3, 1/3, 1/4) ( $d$ )	3	0,295	1,726	0,243	1,719	0,349	1,740
(0.465, 0.930, 1/4) ( $h_0$ )	1	0	1,287	0	1,290	0	1,266
Гелий в позиции замещения	6	–	–	–2,004	2,248	–1,935	2,245

ция  $s$ -состояний гелия и  $2s$ -,  $2p$ -состояний бериллия по всей ширине валентной зоны (рис. 2,в). Расчеты показали, что в позиции ( $h_0$ ) имеет место гибридизация  $1s$ -состояний гелия и  $2p$ -состояний бериллия (рис. 2,в). Однако из графиков парциальных плотностей состояний трудно сделать вывод о величине гибридизации по совпадению пиков в плотностях состояний атомов бериллия и гелия. Это связано в основном с малой величиной радиуса МТ-сферы атома He.

Чтобы получить количественный параметр степени гибридизации электронных состояний атомов гелия и бериллия, введем величину

$$\bar{E}_I(M) = \frac{\int_{E_a}^{E_b} EN_{\text{He}}^M(E)dE}{\int_{E_a}^{E_b} N_{\text{He}}^M(E)dE} \quad M = \text{Be, He}, \quad (4)$$

$\bar{E}_I(M)$  является средней энергией парциальных электронных плотностей состояний  $N_{\text{He}}^M(E)$  в интервале  $[E_a, E_b]$ . Выбирая в качестве интервала усреднения ширину валентной зоны от  $1s$ -уровня гелия до уровня Ферми, получим представленные на рис. 3 значения средних энергий  $\bar{E}_s(\text{He})$  и  $\bar{E}_s(\text{Be})$ ,  $\bar{E}_p(\text{Be})$ , соответствующих состояниям  $2s$ -гелия и  $2s$ -,  $2p$ -бериллия. Отличие этих величин при расположении гелия в разных позициях позволяет судить о степени гибридизации электронных состояний гелия и ближайшего бериллия. На рис. 3 приведены также уровни изолированных атомов бериллия и гелия. Энергетическое положение этих уровней относительно уровня Ферми получено путем совмещения  $1s$ -уровней изолированных атомов гелия и бериллия с  $1s$ -уровнями этих атомов в структуре  $\text{Be}_6\text{He}$ .

Из рис. 3 следует, что в октаэдрической поре ( $a$ ) гелий слабо взаимодействует с ближайшими бериллиями, так как для ГПУ бериллия и для системы  $\text{Be-He}$  с гелием в позиции ( $a$ ) средние энергии  $\bar{E}_s(\text{Be})$  и  $\bar{E}_p(\text{Be})$  одинаковы. При переходе от позиции ( $a$ ) к позиции ( $h_0$ ) эти величины существенно уменьшаются:  $\bar{E}_s(\text{Be})$  на 1,46 эВ, а  $\bar{E}_p(\text{Be})$  на 1,86 эВ, а средняя

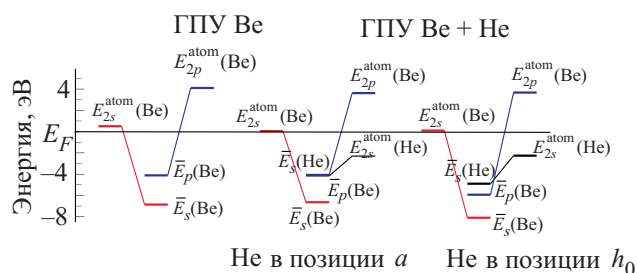


Рис. 3. Схема энергетических уровней ГПУ бериллия и системы  $\text{Be-He}$  с гелием в позициях ( $a$ ) и ( $h_0$ )

энергия  $\bar{E}_s(\text{He})$  при этом понижается на 0,74 эВ. Все это свидетельствует о значительной степени гибридизации электронных состояний гелия и ближайшего атома бериллия в позиции ( $h_0$ ). Таким образом, из-за химической связи  $\text{Be-He}$  в стабильной равновесной конфигурации ( $h_0$ ) между гелием и ближайшим к нему бериллием возникает притяжение, под действием которого атомы бериллия и гелия смещаются из центров симметрии, а расстояние между ними существенно уменьшается. Силу химической связи можно оценить, сравнивая энергии в октаэдрическом междуузлии ( $a$ ) и положении ( $h_0$ ):  $\epsilon_{\text{chem}} = \epsilon_a - \epsilon_{h_0} \approx 0,725$  эВ.

Обратимся теперь к анализу пространственного распределения плотности валентных электронов системы  $\text{Be-He}$  при размещении гелия в позициях ( $a$ ) и ( $h_0$ ). Эти распределения показаны на рис. 4. Здесь изображено пространственное распределение плотности валентных электронов в интервале значений 0,02–0,08 е/(ат.ед.)<sup>3</sup>. При расположении гелия в октаэдрической полости (рис. 4,а) в окрестности гелия отсутствует электронное облако между гелием и атомами бериллия. В этом случае электронная плотность как бы «выталкивается» из бериллиевого октаэдра. Совершенно иное распределение электронной плотности наблюдается в позиции ( $h_0$ ). Это распределение представлено на рис. 4,б без учета вклада  $1s$ -электронов гелия. Облако электронной плотности, образовавшееся между гелием и бериллием, свидетельствует о ковалентном характере химической связи.

На рис. 4,в отдельно показано пространственное

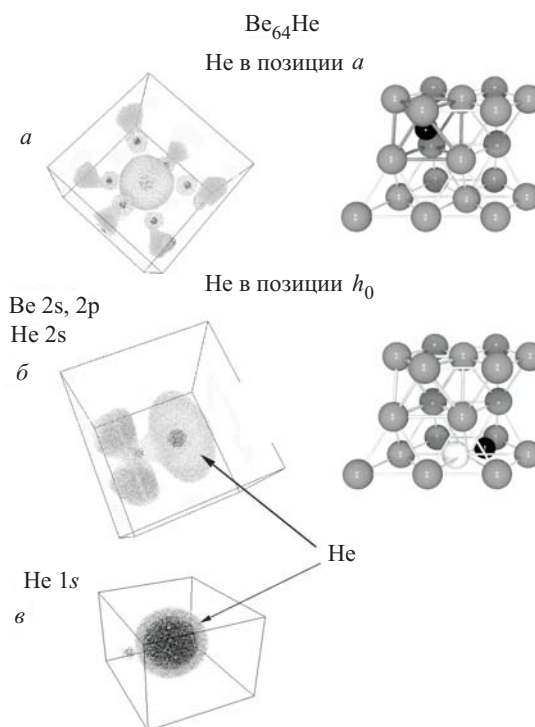


Рис. 4. Пространственное распределение электронной плотности (е/(ат.ед.)<sup>3</sup>) в структуре  $\text{Be}_6\text{He}$  в позициях ( $a$ ) и ( $h_0$ ).

распределение  $1s$ -электронов гелия. Оно указывает на существование взаимодействия  $1s$ -электронов гелия с  $2p$ -электронами бериллия, которое также дает вклад в ковалентную химическую связь гелия и бериллия. Рисунок 4,в иллюстрирует степень гибридизации  $1s$ -состояний гелия и  $2p$ -состояний бериллия.

Таким образом, из всего вышесказанного можно сделать следующие заключения. Поскольку часть  $2s$ -состояний междоузельного He находится ниже уровня Ферми, атом He не является химически инертным в ГПУ Be. По-видимому, эти состояния носят антисвязующий характер, что приводит к повышению полной энергии системы Be–He для всех междоузельных позиций He. В позиции  $h_0$  полная энергия существенно меньше, так как часть антисвязующих состояний Be–He становится связующими, что подтверждается следующими факторами. Наличием гибридизации  $1s, 2s$ -состояний He и  $2s, 2p$ -состояний Be; малым межатомным расстоянием гелия и ближайшего бериллия; понижением средних энергий парциальных плотностей  $s, p$ -состояний бериллия и  $s$ -состояний гелия (рис. 3); появление ковалентной составляющей в химической связи Be–He, что демонстрирует пространственное распределение электронной плотности (рис. 4). Для более полного понимания химической связи Be–He необходимо проведение дальнейших исследований.

#### 4. Взаимодействие гелия с вакансиями

Для моделирования распределения точечных дефектов в бериллии (вакансии, гелий в позиции замещения, и их комплексы) при конечных температурах необходимо знать потенциалы их взаимодействий. Энергии формирования небольших 2–3 частичных комплексов могут быть определены с помощью прямых *ab-initio* расчетов [13,18], но для определения энергий образования произвольных комплексов необходимо привлекать упрощенные модели, которые используют потенциалы взаимодействия вакансий между собой и с гелием. Эти потенциалы можно определить с помощью *ab-initio* методов, путем расчета полных энергий модельных упорядоченных структур.

Рассмотрим трехкомпонентную систему Me–X–V, где в качестве Me выступает бериллий, в качестве примеси замещения X — гелий, а также присутствуют вакантные узлы решетки V. Ограничимся приближением парного взаимодействия и будем учитывать взаимодействие между ближайшими соседними атомами и вакансиями в ГПУ решетке. Для простоты пренебрежем неидеальностью отношения  $c/a$  для бериллия и будем считать, что число ближайших соседей  $z$  равно 12. Тогда энергию системы, состоящей из  $N_{Me}$  атомов металла,  $N_X$  атомов примеси и  $N_V$  вакансий, можно записать в виде:

$$E(N_{Me}, N_X, N_V) = N_{Me} E_{Me}^{at} + N_X E_X^{at} + \sum_{\mu, \nu = Me, X, V} n_{\mu\nu} v_{\mu\nu}. \quad (5)$$

Это разложение — аналог кластерного разложения (CE), которое широко используется при изучении термодинамических свойств сплавов и соединений [15,16].

В выражении (5) величины  $E_{Me}^{at}$  и  $E_X^{at}$  являются суммами энергий изолированных атомов Me, X и энергий их 3, 4... $n$ -частичных взаимодействий, которые явно не фигурируют в (5),  $n_{\mu\nu}, v_{\mu\nu}$  — соответственно число пар и потенциалы парного взаимодействия атомов, вакансий или атома с вакансией, находящихся в первой координационной сфере. Потенциалы взаимодействия с вакансией  $v_{MeV}, v_{XV}, v_{VV}$  позволяют учесть эффект структурной релаксации решетки металла Me (статические смещения атомов из идеальных положений в решетке) при появлении вакансий V.

Энергии  $E_{Me}^{at}, E_X^{at}$  определялись следующим образом. Использовались две упорядоченные структуры, моделирующие кристалл бериллия: первая моделировала бездефектный бериллий с  $N_{Be}$  атомами в элементарной ячейке, вторая — дефектный кристалл бериллия с  $N_{Be} - 1$  атомом и одной вакансией в элементарной ячейке. Для элементарной ячейки достаточно большого размера  $n_{VV} = 0$ , и взаимодействием вакансий в смежных ячейках можно пренебречь. Полная энергия упорядоченной структуры с вакансией рассчитывалась без структурной оптимизации, что означает  $v_{MeV} = 0$ . Тогда полные энергии этих двух структур, согласно (5), равны:

$$E(N_{Me}, 0_X, 0_V) = N_{Me} E_{Me}^{at} + \frac{1}{2} N_{Me} z v_{MeMe},$$

$$\tilde{E}(N_{Me} - 1, 0_X, 1_V) = (N_{Me} - 1) E_{Me}^{at} + \frac{1}{2} N_{Me} z v_{MeMe} - z v_{MeMe}, \quad (6)$$

где  $\tilde{E}$  — полная энергия модельной структуры с вакансией без структурной оптимизации.

Решение этой системы уравнений дает выражение для расчета величины  $E_{Me}^{at}$ :

$$E_{Me}^{at} = \tilde{E}(N_{Me} - 1, 0_X, 1_V) - \frac{(N_{Me} - 2)}{N_{Me}} E(N_{Me}, 0_X, 0_V). \quad (7)$$

Величина  $E_{Be}^{at}$  для атома бериллия была получена путем расчета методом псевдопотенциала полных энергий двух упорядоченных структур, содержащих соответственно 96 атомов и 95 атомов и одну вакансию в элементарной ячейке. Для расчета  $E_{He}^{at}$  использовалась ГПУ решетка с параметрами чистого бериллия. Вычисленные значения составляют  $E_{Be}^{at} = -29,9831$  эВ,  $E_{He}^{at} = -74,8506$  эВ. Следует отметить, что поскольку использовался метод псевдопотенциала, энергия  $E_{Be}^{at}$  атома бериллия не со-

держит энергии остоного  $1s^2$ -уровня. Для вычисления энергии растворения атомарного гелия в бериллии необходима энергия изолированного атома гелия  $E_{\text{He}}^{at,0}$ . Данная величина может быть получена путем расчета полной энергии упорядоченной структуры с большим параметром элементарной ячейки, что обеспечивает большое расстояние между атомами гелия ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ). Мы провели серию зонных расчетов полных энергий упорядоченных ГПУ структур с увеличенными параметрами решетки и получили значение  $E_{\text{He}}^{at,0} = -74,8102 \text{ эВ}$ . Для атомов переходных металлов такой подход может быть затруднительным. При большом увеличении параметра решетки происходят качественные изменения электронной структуры, связанные с переходом материала из кристаллической фазы в газообразную. Например, плотность электронных состояний из непрерывной функции становится дискретной, исчезает понятие уровня Ферми. В этом случае вообще проблематично применение методов расчета зонной структуры.

Предлагаемый нами подход позволяет избежать этих трудностей посредством применения выражения (7). Как следует из этой формулы:  $E_{\text{Me}}^{at} \rightarrow E_{\text{Me}}^{at,0}$  при увеличении межатомного расстояния. Преимущество данного подхода заключается в том, что в (7) уже исключены парные взаимодействия между атомами, и возможно получить энергии изолированных атомов при меньших растяжениях решетки.

Для нахождения неизвестных параметров взаимодействия  $v_{\mu\nu}$  использовалось 5 упорядоченных структур, показанных на рис. 5. Использовалась элементарная ячейка размером  $4 \times 4 \times 3$  параметров решетки ГПУ Ве. Структура 1 – ГПУ Ве, структура 2 содержит одну вакансию, структура 3 содержит 1 атом He, структура 4–2 вакансии в первой координационной сфере, структура 5–1 атом He и 1 вакансию в первой координационной сфере. Коэффициенты  $n_{\mu\nu}$  и полученные потенциалы взаимодействия  $v_{\mu\nu}$  приведены в таблице 2.

Прежде всего вычислим энергию растворения атома гелия в матрице бериллия, считая, что он занимает позицию внедрения  $h_0$  (рис. 1). Эта величина определяется соотношением

$$E_{\text{He}}^{h_0} = E_{h_0}(N_{\text{Be}}, 1_{\text{He}}, 0_{\text{V}}) - (E(N_{\text{Be}}, 0_{\text{He}}, 0_{\text{V}}) + E_{\text{He}}^{at,0}),$$

где  $E_{h_0}(N_{\text{Be}}, 1_{\text{He}}, 0_{\text{V}})$  — полная энергия структуры, содержащей гелий в позиции  $h_0$ . Численное значение составляет  $E_{\text{He}}^{h_0} = 5,6 \text{ эВ}$ , что позволяет с помощью таблицы 1 найти энергии растворения гелия в остальных равновесных положениях междоузельного гелия. В частности, энергия растворения гелия в октаэдрической полости (a) равна 6,3 эВ. Эта величина неплохо согласуется с значением 6,8 эВ, полученным в работе [11] с применением ЕАМ потенциалов. Необходимо отметить, что позиция  $h_0$  не была найдена в работах [10,11].

Проведенные расчеты позволяют оценить энергию формирования гелиево-вакансионных комплексов в ГПУ Ве. Поскольку найденные потенциалы взаимодействия являются линейными комбинациями полных энергий структур, содержащих комплексы дефектов, то приведенные ниже результаты могут быть получены либо через потенциалы взаимодействия, либо через полные энергии структур (табл. 2).

Оценим энергию формирования вакансии в ГПУ Ве. Эту величину можно получить как разность энергий дефектного и бездефектного кристаллов бериллия:

$$E_V = E(N_{\text{Be}} - 1, 0_{\text{He}}, 1_{\text{V}}) - (N_{\text{Be}} - 1) / N_{\text{Be}} E(N_{\text{Be}}, 0_{\text{He}}, 0_{\text{V}}) = z v_{\text{BeV}} - z / 2 v_{\text{BeBe}}.$$

Полученное значение составляет 0,94 эВ. Нужно отметить, что поскольку величина  $v_{\text{BeV}}$ , учитывающая структурную релаксацию решетки, составляет всего лишь  $-0,0047 \text{ эВ}$ , процессы структурной релаксации в матрице бериллия слабо влияют на энергию формирования вакансии. Такой же вывод сделан в работе [12], в которой получено, что структурная релаксация решетки изменяет энергию формирования вакансии не более чем на 0,05 эВ. Наши расчеты дают значение  $z v_{\text{BeV}} = 0,06 \text{ эВ}$ . Значения  $E_V$ , полученные в других работах, не сильно отличаются от полученного нами: 0,85 эВ [10,13], 1,13 эВ [11], 1,12 эВ [12], 1,06 эВ [14].

Величину эффективного взаимодействия двух вакансий, находящихся в первой координационной сфере, можно получить как разность энергий кристалла с двумя вакансиями и энергий двух кристаллов с оди-

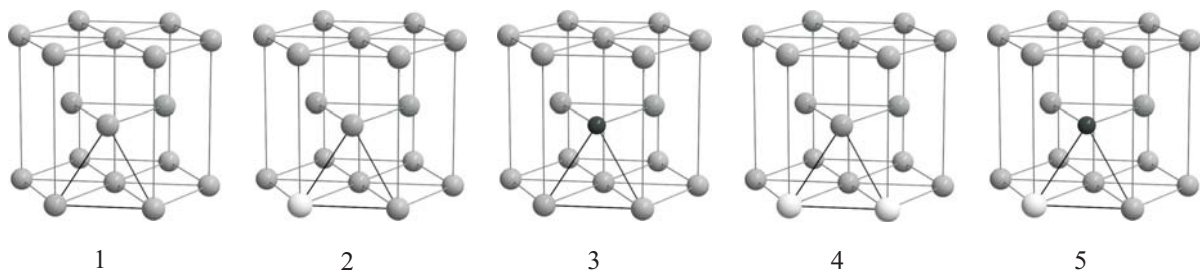


Рис. 5. Элементы структур, рассчитанных методом РР. Атом бериллия показан серым цветом, атом гелия — темным, вакансия — светлым.

Таблица 2. Структурные константы  $n_{\mu\nu}$ , полные энергии структур (эВ), рассчитанные методом РР, а также потенциалы парного взаимодействия атомов и вакансий  $v_{\mu\nu}$  (эВ)

Структура	( $N_{\text{Be}}, N_{\text{He}}, N_{\text{V}}$ )	$n_{\text{BeBe}}$	$n_{\text{BeV}}$	$n_{\text{BeHe}}$	$n_{\text{VV}}$	$n_{\text{HeV}}$	Энергия (эВ) РР
1	(2,0,0)	12	0	0	0	0	-61,9619
2	(95,0,1)	564	12	0	0	0	-2942,2489
3	(95,1,0)	564	0	12	0	0	-3014,48752
4	(94,0,2)	553	22	0	1	0	-2910,0635
5	(94,1,1)	553	11	11	0	1	-2982,9375
		$v_{\text{BeBe}}$ -0,1663	$v_{\text{BeV}}$ -0,0047	$v_{\text{BeHe}}$ 0,2129	$N_{\text{VV}}$ 0,4202	$N_{\text{HeV}}$ 0.0024	

ночными вакансиями, при условии, что сохраняется полное число атомов бериллия:

$$w_{\text{VV}} = E(2N_{\text{Be}}, 0_{\text{He}}, 2_{\text{V}}) - 2E(N_{\text{Be}}, 0_{\text{He}}, 1_{\text{V}}) = v_{\text{BeBe}} - 2v_{\text{BeV}} + v_{\text{VV}}.$$

Полученное значение составляет 0,26 эВ, что очень близко к значению 0,27 эВ, которое было получено в работах [10,13]. Таким образом, образование дивакансий в матрице бериллия энергетически невыгодно. Полученное нами значение 0,26 эВ существенно отличается от значения -0,68 эВ, полученного в работе [11] методом МЕАМ. По нашему мнению, первопринципное моделирование дает более правильные результаты.

Вычислим величину энергии растворения атома гелия в позиции замещения, когда гелий занимает вакантный узел решетки. Будем считать, что гелий рекомбинирует с вакансией и занимает позицию замещения. Искомая величина определяется соотношением

$$E_{\text{He}} = E(N_{\text{Be}}, 1_{\text{He}}, 0_{\text{V}}) - (E(N_{\text{Be}}, 0_{\text{He}}, 1_{\text{V}}) + E_{\text{He}}^{\text{at},0}) = E_{\text{He}}^{\text{at}} - E_{\text{He}}^{\text{at},0} + z(v_{\text{BeHe}} - v_{\text{BeV}}),$$

и ее численное значение оказывается равным 2,6 эВ.

Величину эффективного взаимодействия атома гелия и вакансии, находящейся в первой координационной сфере, можно получить из соотношения:

$$w_{\text{HeV}} = E(2N_{\text{Be}}, 1_{\text{He}}, 1_{\text{V}}) - (E(N_{\text{Be}}, 0_{\text{He}}, 1_{\text{V}}) + E(N_{\text{Be}}, 1_{\text{He}}, 0_{\text{V}})) = v_{\text{BeBe}} - v_{\text{BeV}} - v_{\text{BeHe}} + v_{\text{HeV}}.$$

Эта величина составляет -0,37 эВ, что свидетельствует об энергетической выгоды образования пары гелий-вакансия. Полученная в работе [11] величина существенно отличается и составляет -3,1 эВ. По нашему мнению, абсолютное значение величины, полученной в [11], является завышенным. Таким образом, можно сделать вывод, что, по-видимому, ЕАМ потенциалы не дают надежной информации относительно энергий взаимодействия точечных дефектов и требуют уточнения.

Рассмотрим вопрос о влиянии гелия на образование дивакансий в матрице бериллия. Для этого необходимо выяснить энергетическую выгоду образования компактного трехчастинного комплекса, состоящего из атома гелия и двух вакансий (все являются ближайшими соседями). Методом псевдопотенциала была рассчитана энергия структуры  $E(93_{\text{Be}}, 1_{\text{He}}, 2_{\text{V}})$  (параметры решетки  $4 \times 4 \times 3$ ), содержащей данный комплекс (рис. 6). Используя вычисленные ранее взаимодействия  $v_{\text{HeVV}}$ , которая составила -0,34 эВ. Данная структура должна сравниваться с 3 возможными кандидатами:

1) одиночный атом гелия и две одиночные вакансии:

$$E(3N_{\text{Be}}, 1_{\text{He}}, 2_{\text{V}}) - (E(N_{\text{Be}}, 1_{\text{He}}, 0_{\text{V}}) + 2E(N_{\text{Be}}, 0, 1_{\text{V}})) = 3v_{\text{BeBe}} - 4v_{\text{BeV}} - 2v_{\text{BeHe}} + 2v_{\text{HeV}} + v_{\text{VV}} + v_{\text{HeVV}},$$

разность энергий составляет -0,82 эВ, данные работы [11] дают значение -3,1 эВ;

2) одиночный атом гелия и дивакансия:

$$E(3N_{\text{Be}}, 1_{\text{He}}, 2_{\text{V}}) - (E(N_{\text{Be}}, 1_{\text{He}}, 0_{\text{V}}) + E(2N_{\text{Be}}, 0_{\text{He}}, 2_{\text{V}})) = 2v_{\text{BeBe}} - 2v_{\text{BeV}} - 2v_{\text{BeHe}} + 2v_{\text{HeV}} + v_{\text{HeVV}},$$

разность энергий составляет -1,08 эВ;

3) одиночная вакансия и пара гелий-вакансия:

$$E(3N_{\text{Be}}, 1_{\text{He}}, 2_{\text{V}}) - (E(N_{\text{Be}}, 0_{\text{He}}, 1_{\text{V}}) + E(2N_{\text{Be}}, 1_{\text{He}}, 1_{\text{V}})) = 2v_{\text{BeBe}} - 3v_{\text{BeV}} - v_{\text{BeHe}} + v_{\text{HeV}} + v_{\text{VV}} + v_{\text{HeVV}},$$

разность энергий составляет -0,45 эВ. Таким образом, образование кластера He-V-V (рис. 6) наиболее выгодно с энергетической точки зрения.

### Выводы

При исследованиях различных позиций внедрения атома гелия в решетке ГПУ бериллия детально изучены плотности электронных состояний и пространственное распределение зарядовой плотности, впервые найдена позиция ( $h_0$ ) с минимальной энергий. Уста-



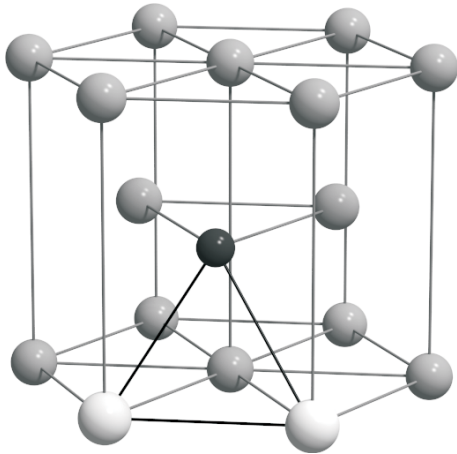


Рис. 6. Элемент структуры, содержащий трехчастичный комплекс He–V–V. Атом гелия показан темным цветом, вакансии — светлым.

новлено, что в этой позиции энергия системы минимальна из-за сильной гибридизации электронных состояний бериллия и гелия.

Показано, что в позиции ( $h_0$ ) образуется пара Be–He с малым межатомным расстоянием, которая расположена в узле ГПУ решетки. Энергия растворения гелия в позиции ( $h_0$ ) составляет около 5,6 эВ, а в позиции замещения — 2,6 эВ.

Определена величина энергии образования вакансии 0,94 эВ. Рассчитаны энергии парных взаимодействий атомов бериллия, гелия и вакансий. Найдены энергии формирования различных комплексов гелия и вакансий в ГПУ бериллии.

Показано, что одиночный атом гелия в позиции замещения притягивает к себе вакансию и стабилизирует дивакансию, формируя кластер He–V–V.

1. В.И. Герасименко, *ФТТ* **19**, 2862 (1977).
2. В.И. Герасименко, *Вопросы атомной науки и техники, серия: ФРПМ*, вып. **4**, **37**:10 (1985).
3. M.J. Puska, R.M. Nieminen, and M. Manninen, *Phys. Rev.* **B24**, 3037 (1981).
4. В.И. Герасименко, И.М. Михайловский, *Вопросы атомной науки и техники, серия: ФРПМ*, вып. **4**, **51**:54 (1989).
5. А.С. Бакай, А.Н. Тимошевский, Б.З. Янчицкий, *Металлофиз. Новейшие технол.* **31**, 735 (2009).
6. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, Ch. 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); URL <http://www.quantum-espresso.org>.

7. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D.Kvasnicka and J. Luiz, *Tech. Universität Wien, Austria*, ISBN 3-9501031-0-4, (2001).
8. M. Fuchs and M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* **119**, 67 (1999).
9. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
10. M.G. Ganchenkova P.V. Vladimirov, and V.A. Borodin, *J. Nucl. Mater.* **79–81**, 386 (2009).
11. J.-M. Cayphas, M. Hou, and L. Coheur, *J. Nucl. Mater.* **246**, 171 (1997).
12. W. Hu, B. Zhang, B. Huang, F. Gao, D.J. Bacon, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1193 (2001)..
13. M.G. Ganchenkova and V.A. Borodin, *Phys. Rev.* **B75**, 054108 (2007).
14. A. Johnson, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **2**, 147 (1994).
15. J. M. Sanchez, F. Ducastelle, and D. Gratias, *Physica* **A128**, 334 (1984).
16. A. van de Walle, *Calphad* **33**, 266 (2009).
17. M.G. Ganchenkova, and V.A. Borodin, *Phys. Rev.* **B75**, 054108 (2007).
18. H. Krimmel and M. Fähnle, *J. Nucl. Mater.* **255**, 72 (1998).

### On chemical bonding and distribution of helium in hcp beryllium

A.S. Bakai, A.N. Timoshevskii, and B.Z. Yanchitsky

The electron density of states and electron charge distribution in the hcp Be – He system are investigated using first principle *ab-initio* calculations. It is found, contrary to predictions of the “jelly” model, that the most energetically favorable position of helium atom is located at the triangle face of two adjacent tetrahedra. At this position the electron density of beryllium atoms has a maximum value and there is a chemical bonding between helium and beryllium. The calculated binding energy of helium is approximately 5.6 eV. The hybridization of electronic states and electronic charge distribution are investigated in details. The solution energy of He in hcp Be is calculated. Various interstitial positions of He and small helium-vacancy complexes in hcp Be are investigated. It is shown, that helium at substitution position favors formation of divancies.

PACS: 31.15A– Ab initio simulations;  
61.72.S– Impurities in crystals.

Keywords: helium and vacancies in beryllium, electronic structure, ab-initio methods