

01,10

## Уточнение структуры водород-вакансионных комплексов в титане методом Ритвельда

© Ю.А. Абзаев<sup>1</sup>, А.М. Лидер<sup>2</sup>, В.А. Клименов<sup>1,2</sup>, Р.С. Лаптев<sup>2</sup>, Ю.С. Бордулев<sup>2</sup>,  
Г.Д. Садритдинова<sup>1</sup>, М.А. Захарова<sup>2</sup>, А.А. Михайлов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Томск, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Томск, Россия

E-mail: Abzaev2010@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2016 г.)

Представлены результаты исследования титанового сплава ВТ1-0 (фаза  $\alpha$ -Ti) с различной концентрацией водорода и водород-вакансионных комплексов. Из первых принципов рассчитана стабильность 32-атомной суперъядейки Ti- $nV$ - $mH$  ( $n$  — число вакансий  $V$ ;  $m$  — число атомов водорода  $H$ ) при варьировании числа вакансий и атомов водорода. Идентификация структурного состояния  $\alpha$ -Ti проводилась методом Ритвельда на основе расчетов стабильности суперъядеек и полученных методами позитронной спектроскопии данных о концентрации дефектов. Установлена полная структурная информация о рассмотренных состояниях фазы  $\alpha$ -Ti (параметры решеток, пространственное распределение атомов титана, водорода и вакансий).

### 1. Введение

Методы электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА) позволяют идентифицировать точечные дефекты и их комплексы в системах металл-водород, а также определить их концентрацию [1–4]. Однако при одинаковых концентрациях комплексы дефектов могут быть по-разному распределены по узлам решетки титана. В таком случае структурное состояние системы Ti- $nV$ - $mH$  ( $n$  — число вакансий  $V$ ,  $m$  — число атомов водорода) оказывается неоднозначным. Возникает необходимость использования методов, чувствительных к особенностям пространственного распределения атомов. Одним из таких методов является метод Ритвельда, который с помощью вариации структурных и профильных параметров интенсивности рентгеновского излучения позволяет наилучшим образом аппроксимировать экспериментальные дифрактограммы. Метод Ритвельда представляет собой полнопрофильное уточнение интенсивностей отраженного рентгеновского излучения нелинейным методом наименьших квадратов.

Ранее в [1] были определены структуры вакансионных и водород-вакансионных комплексов в  $\alpha$ -Ti методами ЭПА, однако вопрос об идентификации структурного состояния образовавшихся систем остался открытым. В данной работе с целью однозначного определения конфигурации комплексов в решетке с распределенными дефектами использовались эталонные решетки титана из базы COD [5]. Впоследствии в таких решетках было смоделировано внедрение атомов H и вакансий с заданной плотностью. Вакансии распределялись по неэквивалентным узловым позициям, а атомы H внедрялись в симметричные места решеток. Вследствие ограниченности сведений об энергетической стабильности решеток систем Ti- $nV$ - $mH$  в условиях различной плотности вакансий и атомов водорода возникает необходимость проведения

расчетов энергии связи атомов для различных конфигураций водород-вакансионных комплексов. Подобные сведения могут быть использованы для однозначной идентификации структуры  $\alpha$ -Ti, установленной на основе определения стабильных конфигураций атомов в системе Ti- $nV$ - $mH$  с заданным распределением дефектов по предпочтительным узлам.

Таким образом, целью настоящей работы является определение структурных характеристик решеток  $\alpha$ -Ti с различными водород-вакансионными комплексами и стабильности суперъядеек систем Ti- $nV$ - $mH$  методом Ритвельда.

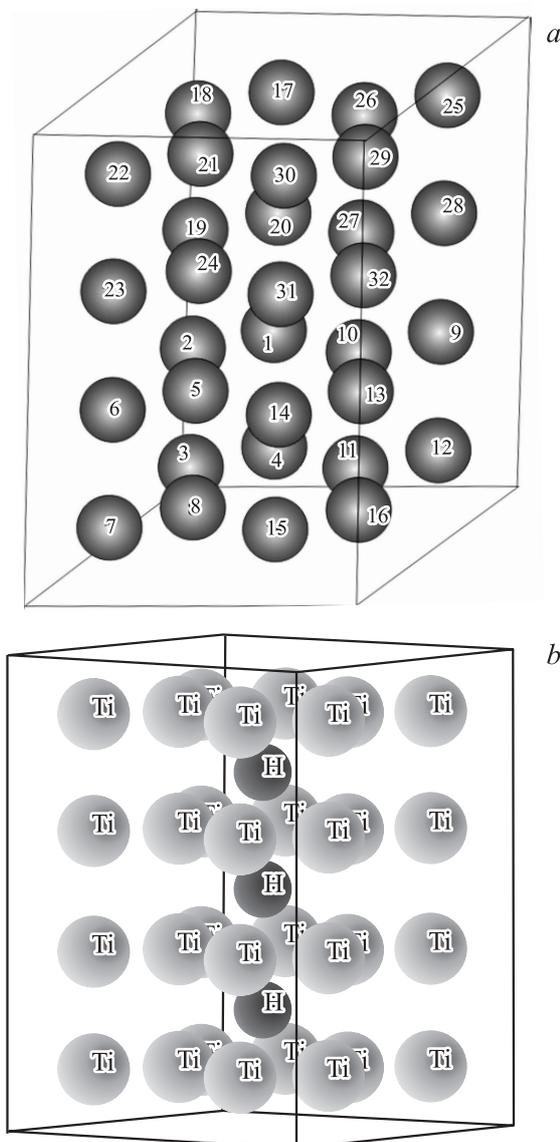
### 2. Материалы и методы исследований

Исследованы плоские образцы титанового сплава ВТ1-0 размером  $30 \times 30 \times 1$  mm. Образцы отжигались в вакууме при температуре 923 K в течение часа. Полированные образцы насыщались водородом в комплексе Gas Reaction Controller LPB методом Сивертса. Наводороживание осуществлялось до заданных концентраций в автоматическом режиме при 873 K и давлении водорода 67 kPa. Охлаждение выполнялось в вакуумной камере со скоростью 1.5 K/min. Содержание водорода в образцах определялось анализатором RHEN 602 методом плавления в среде инертного газа. Анализ временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов осуществлялся на разработанном цифровом спектрометрическом комплексе [6]. Экспериментальные данные о структуре водород-вакансионных комплексов приведены в табл. 1.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре Shimadzu XRD 7000. Съемки производились в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении по схеме Брэгга-Брентано с напряжением 40 kV и током пучка 30 mA. Дифрак-

тограммы были получены в интервале углов  $20\text{--}80^\circ$  с шагом  $0.025^\circ$ , время экспозиции в точке 0.6 с.

Обработка данных методом Ритвельда осуществлялась в программном комплексе Reflex [7]. Для проведения модельных расчетов был выбран чистый титан с ГПУ-решеткой: пространственная группа  $63/mmc$ , параметры решетки  $a = b = 0.29366\text{ nm}$ ,  $c = 0.46519\text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  и  $\gamma = 120^\circ$  [5]. Энергия решетки системы титан–водород определялась в рамках функционала электронной плотности стандартным градиентным псевдопотенциалом электронной плотности (GGA) при температуре 0 К. При данной температуре расчеты энергии не осложнены вкладом колебательного спектра атомов, спин электронов также не учитывался. Решетка чистого титана считалась геометрически оптимизированной. Детали использованного кода приведены в работах [8,9].



**Рис. 1.** Распределение атомов в суперъчейке Ti (a) и суперъчейке системы Ti–3V–3H (b).

**Таблица 1.** Типы дефектных суперъчеек системы Ti– $nV$ – $mH$

Тип дефектов	Содержание вакансий и атомов H
Ti–1V–0H	1 + 0
Ti–1V–1H	1 + 1
Ti–2V–0H	2 + 0
Ti–2V–1H	2 + 1
Ti–3V–3H	3 + 3

На основе решетки титана была построена суперъчейка из 32 атомов с параметрами  $2 \times 2 \times 2$ , т.е. кратными размерам исходной ГПУ решетки (рис. 1, a). Расчеты орбиталей электронных состояний, распределения одноэлектронной плотности и энергии основного состояния проводились самосогласованным образом. Волновые функции валентных электронов анализировались в базисе плоских волн с радиусом обрезания кинетической энергии 330 eV. В этом случае сходимость полной энергии составляла  $\sim 0.5 \cdot 10^{-6}$  eV/atom. В решетке титана учитывался вакуум, равный 0.16 nm, с целью минимизации влияния краевых эффектов на расчеты энергии основного состояния.

### 3. Стабильность системы титан–вакансии–водород

С помощью данных, полученных методами ЭПА, для наводороженных образцов  $\alpha$ -Ti было показано, что в решетках наблюдается не более четырех вакансий и атомов водорода. В настоящей работе были исследованы системы Ti– $nV$ – $mH$ , в которых число вакансий и атомов водорода  $n, m \leq 3$ . Были исследованы решетки титана с 32 атомами (суперъчейки) с различными внедрениями дефектов: 1) одна вакансия; 2) одна вакансия и атом водорода; 3) две вакансии; 4) одна вакансия и два атома водорода; 5) три вакансии и три атома водорода (табл. 1). Во всех случаях для известных концентраций дефектов рассматривались различные распределения дефектов (вакансии) по неэквивалентным узлам суперъчеек. Вакансии рассматривались как дефекты Шоттки. Предполагалось, что атомы водорода внедрялись в высокосимметричные позиции. Для удобства все атомы в суперъчейках титана были пронумерованы (рис. 1, a).

Для расчета стабильности системы титан–вакансии–водород рассмотрим подробнее распределение дефектов в суперъчейках (табл. 1). Было выделено пять случаев:

- 1) вакансия замещает атомы с номером 8 или 27 (рис. 1, a);
- 2) рассмотрены восемь суперъчеек. Атом H [0.5, 0.5, 0.5] находится в центре суперъчейки, а вакансии замещают атомы с номерами 1, 5, 8, 13, 20, 24, 30, 32 (рис. 1, a);

**Таблица 2.** Энергия суперъядейки системы титан–вакансия–водород

Тип дефектов	Энергия системы, eV	Энергия смещения, eV
Ti–1V–0H	–49 476.92779	–8.1438
Ti–1V–1H	–49 493.75166	–10.8218
Ti–2V–0H	–47 892.67496	–19.6582
Ti–1V–2H	–49 500.45117	–3.3750
Ti–2V–2H	–47 918.66996	–17.3610
Ti–3V–3H	–46 338.29303	–18.6052

3) рассмотрены семь суперъядеек, в которых две вакансии замещают атомы с номерами 8–11, 8–14, 8–5, 8–10, 8–24, 8–31, 8–32 (рис. 1, *a*);

4) два атома H были размещены по координатам [0.5, 0.5, 0.25] и [0.5, 0.5, 0.75], а вакансия замещает атом номер 8;

5) рассмотрены одиннадцать суперъядеек. Во всех суперъядейках три атома H были размещены по координатам [0.5, 0.5, 0.25], [0.5, 0.5, 0.5] и [0.5, 0.5, 0.75]. Три вакансии замещают атомы с номерами 8–5–11, 8–5–27, 8–11–13, 8–11–15, 8–11–16, 8–11–21, 8–11–24, 8–11–30, 8–11–31, 8–14–11, 5–10–13.

Для иллюстрации на рис. 1, *b* приведено пространственное распределение трех вакансий и атомов водорода в суперъядейке титана с удаленными атомами с номерами 5–10–13. Для всех указанных выше суперъядеек была исследована стабильность по формуле смещений

$$\Delta E = E_c - \left[ \frac{N}{4} E_{Ti} - E_H \right], \quad (1)$$

где  $E_c$  — энергия суперъядейки,  $N$  — число атомов Ti в суперъядейке,  $E_H$  — энергия атома водорода. В формуле (1) проводилось сравнение энергии суперъядейки и свободных атомов. Если  $\Delta E < 0$ , система считалась стабильной; если  $\Delta E > 0$ , система нестабильна. Стабильность суперъядейки без водорода оценивалась по формуле (1), из которой был удален вклад энергии атома водорода  $E_H$ . Структурные данные для решетки Ti были извлечены из базы COD [5]. Энергия свободного атома H была найдена на основе энергии молекулы H<sub>2</sub> и оказалась равной  $E_H = -14.146$  eV.

Расчеты энергии смещения показали, что исследуемые суперъядейки оказываются стабильными. Более того, энергия связи атомов в суперъядейке ( $-\Delta E$ ) характеризуется высокими значениями (табл. 2). Энергия исходной суперъядейки титана из 32 атомов равна  $E = -50 981.8729$  eV. В самом деле, внедрение одного-трех атомов H и одной-двух вакансий в суперъядейку приводит к росту ее энергии (табл. 2) относительно исходного состояния. Однако энергия связи в суперъядейках также возрастает, причем наиболее значительный рост наблюдается в суперъядейках с двумя вакансиями, двумя вакансиями и двумя атомами H, а также с тремя вакансиями и тремя атомами H (табл. 2). Все исследуемые системы без исключения оказываются высокостабильными.

Результаты расчетов энергии смещения суперъядеек титана, для которых критерий согласия в методе Ритвельда оказался наименьшим, приведены в табл. 2. Установлено, что замещение вакансиями атомов титана в суперъядейке приводит к существенному росту энергии по сравнению с энергией исходной суперъядейки. Внедрение атомов водорода в целом также приводит к повышению энергии (табл. 2), однако система Ti– $nV$ – $mH$  в исследованных случаях оказывается высокостабильной.

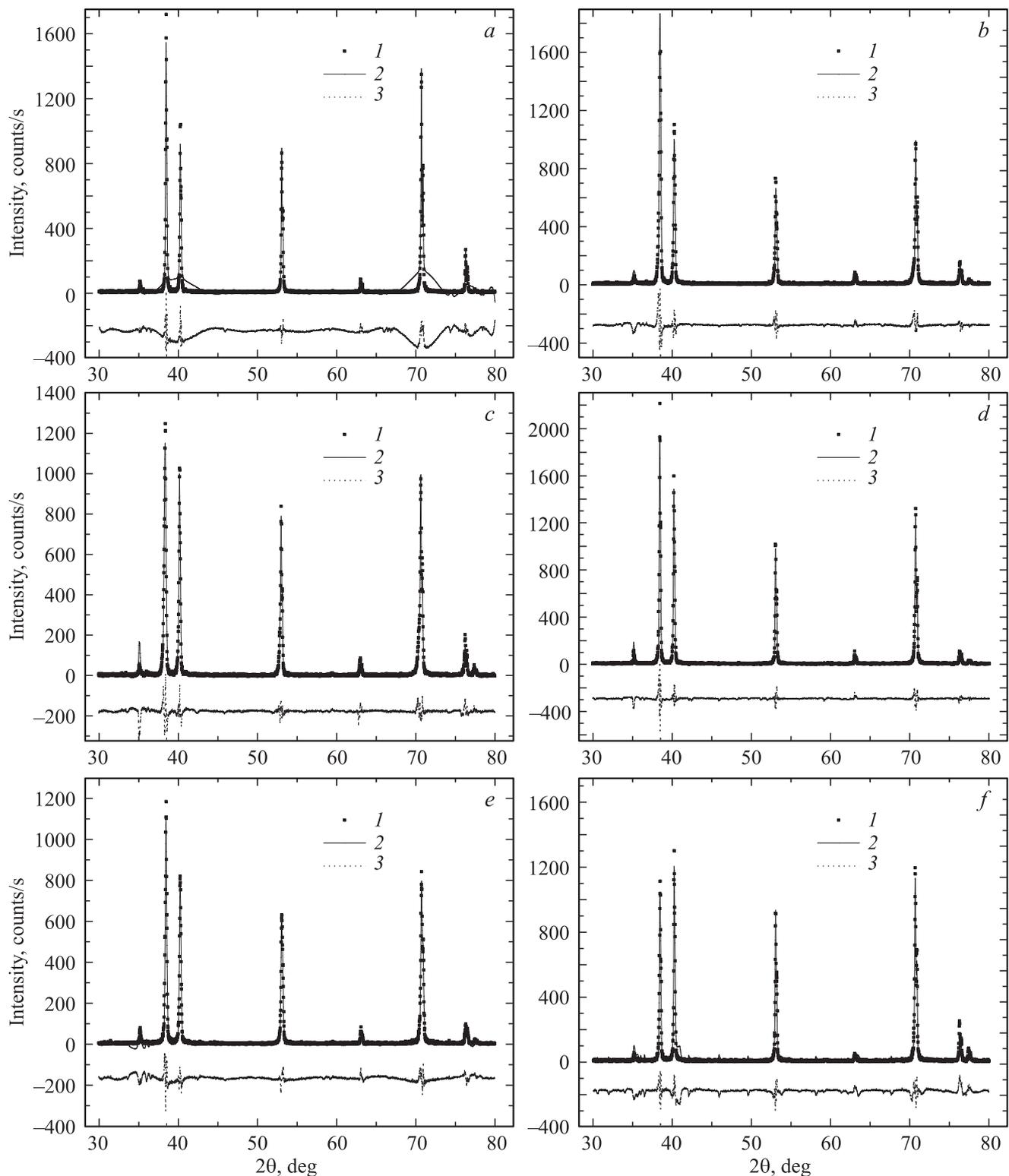
#### 4. Метод Ритвельда

С целью идентификации структурного состояния водородоженного сплава  $\alpha$ -Ti был проведен рентгеноструктурный анализ образцов с различной концентрацией дефектов методом Ритвельда. В рамках данного метода рассматривается максимальный вклад (полнопрофильное уточнение) рефлексов интегральной интенсивности в экспериментальную дифрактограмму при вариации профильных, структурных параметров решеток (координаты атомов, дефектов, параметры решеток, параметры профиля рефлексов, фон и т.д.). Вариация параметров суперъядеек производилась при условии их пропорциональности. Интенсивность фонового излучения на дифрактограммах аппроксимировалась многочленом 20-й степени. Были обработаны дифрактограммы сплавов  $\alpha$ -Ti: в исходном состоянии, наводороженных, а также в присутствии в суперъядейках одной-трех вакансий (табл. 1). Полнопрофильному уточнению были подвергнуты все суперъядейки титана в указанных выше случаях. В методе Ритвельда количественное сравнение расчетной и экспериментальной интенсивностей производилось с помощью критерия согласия  $R_{wp}$ , который рассчитывается по формуле

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [I_{th}(2\theta_i) - I_{exp}(2\theta_i)]^2}{\sum_i w_i [I_{exp}(2\theta_i)]^2} \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

где  $I_{th}$ ,  $I_{exp}$  — расчетная и экспериментальная интенсивности,  $w_i$  — статистический вес рефлексов. На рис. 2 приведены экспериментальные и расчетные дифрактограммы сплава  $\alpha$ -Ti, а также разность между интенсивностями в зависимости от угла отражения. Критерии согласия, найденные по формуле (2), приведены в табл. 3. Как видно, расчетные дифрактограммы хорошо аппроксимируют экспериментальные интенсивности. Необходимо отметить, что критерий согласия для исходного состояния сплава  $\alpha$ -Ti оказался равным  $R_{wp} = 24.03\%$ . Относительно большое расхождение связано с тем, что образцы  $\alpha$ -Ti в исходном состоянии были подвергнуты прокатке; следовательно, вклад рефлексов в интегральную интенсивность отражения оказывается в существенной степени анизотропным. Было установлено следующее:

1) сплаву  $\alpha$ -Ti с одной вакансией соответствует суперъядейка Ti–1V–0H, в которой вакансия замещает атом номер 8 (рис. 2, *b*);



**Рис. 2.** Дифрактограммы системы  $\text{Ti}-nV-m\text{H}$ . *a* —  $\text{Ti}-0V-0\text{H}$  (исходное состояние), *b* —  $\text{Ti}-1V-0\text{H}$  (одна вакансия), *c* —  $\text{Ti}-1V-1\text{H}$  (одна вакансия и атом водорода), *d* —  $\text{Ti}-2V-0\text{H}$  (две вакансии), *e* —  $\text{Ti}-1V-2\text{H}$  (одна вакансия и два атома водорода), *f* —  $\text{Ti}-3V-3\text{H}$  (три вакансии и три атома водорода). На всех дифрактограммах: 1 — эксперимент, 2 — теория, 3 — разность значений между экспериментальной и расчетной интенсивностями.

Таблица 3. Структурные параметры суперъячеек системы титан–вакансии–водород

Тип дефектов	$a, \text{nm}$	$b, \text{nm}$	$c, \text{nm}$	$\alpha, \text{deg}$	$\beta, \text{deg}$	$\gamma, \text{deg}$	$R_{wp}, \%$
Ti–1V–0H	0.58923	0.58923	0.93638	90.00	90.00	119.97	13.69
Ti–1V–1H	0.59143	0.58880	0.93814	89.97	89.67	120.03	12.34
Ti–2V–0H	0.59019	0.58962	0.93647	90.09	90.11	119.87	11.17
Ti–2V–1H	0.58729	0.58892	0.93467	90.03	90.11	119.99	12.83
Ti–3V–3H	0.583685	0.585802	0.93698	90.58	88.74	119.33	14.44

Таблица 4. Пространственное распределение атомов в суперъячейке Ti–3V–3H

№ п/п	Атом	$x$	$y$	$z$	Эквивалентность	Занятость
1	Ti1	0.16667	0.33333	0.375	0.01076	0.2
2	Ti2	0.33333	0.16667	0.375	0.48526	0
3	Ti3	0.33333	0.16667	0.125	0	0.21
4	Ti4	0.16667	0.33333	0.125	0.02142	0
5	Ti6	0.83333	0.16667	0.375	0.01458	0
6	Ti7	0.83333	0.16667	0.125	0	0.22
7	Ti8	0.66667	0.33333	0.125	0.37187	0
8	Ti9	0.16667	0.83333	0.375	0.12629	0.37
9	Ti11	0.33333	0.66667	0.125	0	0.18
10	Ti12	0.16667	0.83333	0.125	$9.4 \cdot 10^{-4}$	0.02
11	Ti14	0.83333	0.66667	0.375	0.028	0
12	Ti15	0.83333	0.66667	0.125	0	0.19
13	Ti16	0.66667	0.83333	0.125	$10^{-5}$	0.05
14	Ti17	0.16667	0.33333	0.875	0	0.18
15	Ti18	0.33333	0.16667	0.875	0.05969	0
16	Ti19	0.33333	0.16667	0.625	$2 \cdot 10^{-5}$	0.2
17	Ti20	0.16667	0.33333	0.625	0.37326	0
18	Ti21	0.66667	0.33333	0.875	0	0.2
19	Ti22	0.83333	0.16667	0.875	0.17815	0
20	Ti23	0.83333	0.16667	0.625	0	0.25
21	Ti24	0.66667	0.33333	0.625	$4 \cdot 10^{-5}$	0.05
22	Ti25	0.16667	0.83333	0.875	0.19886	0.59
23	Ti26	0.33333	0.66667	0.875	0.0286	0
24	Ti27	0.33333	0.66667	0.625	0.02499	0.26
25	Ti28	0.16667	0.83333	0.625	$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.04
26	Ti29	0.66667	0.83333	0.875	0.20725	0.44
27	Ti30	0.83333	0.66667	0.875	0.58105	0
28	Ti31	0.83333	0.66667	0.625	0.37582	1
29	Ti32	0.66667	0.83333	0.625	0.01211	0
30	H33	0.5	0.5	0.5	0	0
31	H34	0.5	0.5	0.25	0	0
32	H35	0.5	0.5	0.75	0	0

2) сплаву  $\alpha$ -Ti с одной вакансией и атомом H отвечает суперъячейка Ti–1V–1H, в которой вакансия замещает атом номер 30, а атом водорода находится в центре суперъячейки с координатами [0.5, 0.5, 0.5] (рис. 2, c);

3) сплаву  $\alpha$ -Ti с двумя вакансиями соответствует суперъячейка Ti–2V, в которой вакансии замещают атомы с номерами 8 и 31 (рис. 2, d);

4) сплаву  $\alpha$ -Ti с одной вакансией и двумя атомами H отвечает суперъячейка Ti–1V–2H, в которой вакансия замещает атом номер 8, а атомы водорода находятся в местах суперъячейки с координатами [0.5, 0.5, 0.25] и [0.5, 0.5, 0.75] (рис. 2, e);

5) сплаву  $\alpha$ -Ti с тремя вакансиями и тремя атомами H соответствует суперъячейка Ti–3V–3H, в которой вакансии замещают атомы с номерами 5, 10, 13, а атомы водорода находятся в местах суперъячейки с координатами [0.5, 0.5, 0.25], [0.5, 0.5, 0.5] и [0.5, 0.5, 0.75] (рис. 2, f).

В качестве иллюстрации идентификации сплава  $\alpha$ -Ti с тремя вакансиями и тремя атомами H на рис. 2, f приведена дифрактограмма для модельной суперъячейки Ti–3V–3H. Для перечисленных состояний суперъячеек Ti– $nV$ – $mH$  была установлена полная структурная информация, представляющая со-

бой уточненные (относительно исходной суперъячейки титан–вакансия–водород) значения параметров решетки, которые приведены в табл. 3, а также координаты атомов в суперъячейках. Для суперъячейки Ti–3V–3H пространственное распределение атомов приведено в табл. 4. Из-за большого объема подобные данные для других исследованных суперъячеек в настоящей работе не приводятся.

## 5. Заключение

Таким образом, на основании проведенного исследования можно полагать, что *ab initio* расчеты стабильности решеток титана с дефектами, а также метод Ритвельда подтверждают и дополняют картину структурного состояния сплава  $\alpha$ -Ti с дефектами, обнаруженными методами ЭПА. В частности, было установлено, что суперъячейки титана с дефектами оказываются высокостабильными. Энергия связи атомов в данных ячейках варьируется в пределах  $\sim 3$ –20 eV. Полнопрофильное уточнение экспериментальных дифрактограмм  $\alpha$ -Ti методом Ритвельда подтвердило сведения о концентрациях дефектов в решетках  $\alpha$ -Ti, полученные методами ЭПА. Кроме того, методом Ритвельда были определены параметры решетки сплава  $\alpha$ -Ti с дефектами, а также установлено пространственное распределение атомов и дефектов в решетке титана.

## Список литературы

- [1] R. Laptev, A. Lider, Y. Bordulev, V. Kudiiarov, G. Garanin. *J. Alloys Comp.* **645**, 193 (2015).
- [2] J. Čížek, I. Procházka, R. Kužel, F. Bečvář, M. Cieslara, G. Brauerb, W. Anwandb, R. Kirchheimc, A. Pundt. *Phys. Rev. B* **69**, 224106 (2004).
- [3] B. Cao, H. Ichinose, S. Yamamoto, H. Li, Y. Ishida. *Phil. Mag. A* **67**, 1177 (1993).
- [4] N.S. Pushilina, V.N. Kudiiarov, R.S. Laptev, A.M. Lider, A.D. Teresov. *Surf. Coatings Technol.* **284**, 63 (2015).
- [5] [www.crystallography.net/search.html](http://www.crystallography.net/search.html)
- [6] Y. Bordulev, R. Laptev, A. Lider, M. Kroening. In: 7th Int. Forum on strategic technology (IFOST-2012) IEEE (2012). P. 1.
- [7] U.A. Abzaev, U.S. Sarkisov, D.A. Afanas'ev, A.A. Klopotov, N. Gorlenko, V.D. Klopotov. *Adv. Mater. Res.* **1013**, 102 (2014).
- [8] Ю.А. Абзаев, Ю.Н. Борцов, А.А. Клопотов, В.Д. Клопотов, М.Д. Старостенков. *Фундам. пробл. соврем. материаловедения* **9**, 212 (2012).
- [9] Ю.А. Абзаев, М.Д. Старостенков, А.А. Клопотов. *Фундам. пробл. соврем. материаловедения* **11**, 56 (2014).