

УДК 538.911

МОДЕЛИРОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ЧИСТОМ МОЛИБДЕНЕ МЕТОДАМИ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ И КЛАСТЕРНОЙ ДИНАМИКИ

М. Ю. Ромашка, А. В. Янилкин
(ВНИИА им. Н. Л. Духова, г. Москва)

Проведено моделирование накопления радиационных дефектов в тонких пленках чистого молибдена под действием ионного облучения. Использованы два подхода к моделированию: кинетическая теория со средними размерами кластеров и кластерная динамика. Выявлена ограниченность области применимости первого подхода.

В случае кластерной динамики полученные результаты хорошо согласуются как с экспериментом, так и с расчетами других авторов. Предложена реализация нового, стохастического подхода к кластерной динамике на основе кода SPPARKS. Преимущества и недостатки этого подхода обсуждаются в статье.

Ключевые слова: кинетическая теория, кластерная динамика, ионное облучение, тонкие пленки, молибден, точечные дефекты, SPPARKS.

Введение

Одной из основных задач радиационного материаловедения является расчет радиационного распухания материалов, которое связано с накоплением в них точечных дефектов и их кластеров при облучении высокоэнергичными частицами. Для расчета накопления дефектов и их кластеров за большие периоды времени (порядка срока службы атомных реакторов) или при больших дозах облучения применяются различные варианты кинетической теории. В данной работе представлены два подхода к моделированию накопления дефектов: кинетическая теория, оперирующая средними размерами вакансионных и междоузельных кластеров, и кластерная динамика (КД).

Первый подход, идея которого основана на работе [1], будем называть кинетической теорией со средними размерами (КТСР). КТСР в некотором смысле является более грубой, чем используемая рядом авторов КД [2–4], поскольку не учитывает распределения кластеров по размерам. Тем не менее метод КТСР, будучи более простым и экономичным в вычислительном плане, использовался в ряде работ (например [1, 5]). В данной работе КТСР применена для расчета накопления дефектов в тонких пленках чистого молибдена при ионном облучении. Далее аналогичные расчеты проведены с использованием второго, более продвинутого подхода — КД. Результаты, полученные в рамках обоих подходов, сопоставляются с экспериментальными данными, приведенными в работе [2].

В [2] были представлены как эксперименты по облучению тонких пленок молибдена, так и их моделирование методом КД. В этой работе показано, что при моделировании экспериментов необходимо учесть следующие факторы: генерацию небольших кластеров точечных дефектов в каскадах смещений атомов и диффузию кластеров. При этом важно учесть баланс между генерацией кластеров в каскадах и выходом кластеров на поверхность в результате диффузии. В частности, необходимо учесть зависимость коэффициента диффузии от размера кластера (в случае молибдена речь идет о междоузельных кластерах, поскольку подвижность вакансий и их кластеров много меньше, чем подвижность междоузлий и их кластеров). В связи с этим при попытке смоделировать облучение пленок молибдена с помощью КТСР авторы столкнулись с трудностью: в рамках

этой модели нельзя задавать различные коэффициенты диффузии для кластеров различных размеров. Попытки задать некоторый средний коэффициент диффузии для кластеров среднего размера потерпели неудачу. Главная причина в том, что в реальности имеются две категории кластеров: маленькие, которые активно генерируются в каскадах и быстро выходят на поверхность, и большие, которые редко генерируются в каскадах (образуются за счет роста небольших кластеров) и практически не выходят на поверхность. Эти два типа кластеров нельзя заменить одним типом кластеров со средним размером и средним коэффициентом диффузии. Аналогичная проблема возникла при моделировании облучения тонких пленок чистого железа (эксперименты описаны в работах [6, 7]).

Таким образом, была выявлена ограниченность области применимости КТСР. Эту модель следует применять с осторожностью в случаях, когда имеется генерация кластеров дефектов в каскадах и уход кластеров на стоки — поверхность, межзеренные границы и дислокации. В этих случаях вместо КТСР предпочтительнее использовать КД, которая, хотя и более затратна в вычислительном плане, но дает полную информацию о распределении кластеров по размерам и о концентрации кластеров каждого размера в каждый момент времени.

Авторами был реализован стохастический подход к КД, идея которого основана на работе [8]. Результаты расчетов методом КД находятся в хорошем согласии как с экспериментальными, так и с расчетными данными работы [2], хотя предлагаемый авторами метод реализации КД отличается от использованного в [2]. В настоящей работе обсуждаются преимущества и недостатки предлагаемого метода.

Кинетическая теория со средними размерами кластеров

Рассмотрим плоскопараллельную пластину толщиной h , состоящую из поликристаллов с характерным размером зерна d (рис. 1), облучаемую потоком высокоэнергичных частиц, падающих по нормали к пластине. Такая геометрия образца позволяет моделировать эксперименты по облучению как тонких пленок при малой h (часто $h < d$), так и объемного образца при большой h .

Будем считать, что облучение происходит при постоянной температуре ($T = \text{const}$ как во времени, так и по объему образца), плотность потока частиц также однородна и постоянна и, более того, генерация дефектов и их малых кластеров происходит однородно по всему объему пластины. Последнее приближение справедливо, вообще говоря, лишь в случае, когда толщина пластины много меньше длины свободного пробега облучающих частиц. В экспериментах, описанных в работе [2], это условие выполняется. Также будем считать, что ориентация кристаллических осей кристаллитов хаотическая (т. е. не будем учитывать возможную корреляцию между направлением потока частиц и направлением осей). Задача состоит в расчете накопления дефектов и их кластеров в такой системе.

Рассматриваемая модель позволяет изучать зависимости от времени (или дозы облучения) шести величин: C_i — концентрации междоузлий (число междоузлий на один узел решетки — безразмерная величина); C_v — концентрации вакансий; V — среднего объема вакансионных кластеров (среднего числа вакансий в кластере); L — среднего диаметра междоузельных петель (в единицах длины); C_{loop} — концентрации петель со средним диаметром; C_{void} — концентрации вакансионных кластеров (пор) среднего размера.

Введем также в рассмотрение следующие величины: G — скорость генерации френкелевских пар на один узел решетки; R — средний радиус вакансионных кластеров; D_i, D_v — коэффициенты диффузии междоузлий и вакансий; b — вектор Бюргера вакансионной петли; Ω — атомный объем; $Z_{il}, Z_{vl}, Z_{ic}, Z_{vc}$ — эффективности захвата междоузлий (i) и вакансий (v) междоузельными петлями (l) и вакансионными порами (c); θ — тета-функция Хевисайда; ρ — плотность дислокаций; f_1, f_2 — коэффициенты, характеризующие зарождение небольших кластеров в каскадах при облучении; $k_{iv} =$

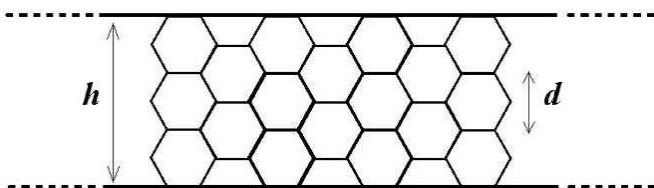


Рис. 1. Модель облучаемого образца

$= \frac{4\pi r_{iv}}{\Omega} (D_i + D_v)$, $k_{ii} = \frac{8\pi r_{ii}}{\Omega} D_i$, $k_{vv} = \frac{8\pi r_{vv}}{\Omega} D_v$ — константы скоростей реакций рекомбинации вакансий и междоузлия, слияния двух междоузлий, слияния двух вакансий соответственно; $k_g = 15/d^2$, $k_s = 8/h^2$ — коэффициенты, характеризующие силы стоков на межзеренные границы и поверхность; δ — величина, характеризующая радиус взаимодействия одиночных дефектов с вакансионными порами; α , β — размеры междоузельных и вакансионных кластеров, генерируемых в каскадах. Размеры α и β выражаются количеством единичных дефектов, входящих в кластер. Коэффициенты f_1 и f_2 представляют собой отношения числа междоузлий и вакансий, генерируемых в виде малых кластеров, к общему числу генерируемых междоузлий и вакансий.

Кластеры (петли и поры) в данной модели считаются неподвижными, а межзеренные границы и поверхность считаются абсолютными стоками. Тогда для указанных выше шести величин можно записать систему из шести дифференциальных уравнений, аналогичных использованным в [1], но с небольшими модификациями.

Для концентрации междоузлий имеем

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} = & G(1 - f_1) - k_{iv}C_iC_v - 2k_{ii}C_iC_i - \frac{2\pi L}{b^3}Z_{il}D_iC_iC_{loop} + \frac{2\Omega^{-2/3}b}{\pi L}Z_{vl}D_vC_vC_{loop}\theta\left(2,5 - \frac{L}{b}\right) - \\ & - \frac{4\pi(R + \delta)}{\Omega}Z_{ic}D_iC_iC_{void} - \rho Z_{il}\left[1 + \frac{6(\rho Z_{il})^{-0,5}}{d}\right]D_iC_i - (k_g + k_s)D_iC_i. \end{aligned} \quad (1)$$

Структура этого уравнения показана на следующей блок-схеме, в которой порядок блоков соответствует порядку членов в уравнении:

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} = & \boxed{\text{Генерация междоузлий}} - \boxed{\text{Рекомбинация с вакансиями}} - \boxed{\text{Образование димеждоузлий}} - \boxed{\text{Уход междоузлий на междоузельные петли}} + \\ & + \boxed{\text{Образование междоузлия при рекомбинации димеждоузлия с вакансией}} - \boxed{\text{Уход междоузлий на вакансионные кластеры}} - \\ & - \boxed{\text{Уход междоузлий на дислокации}} - \boxed{\text{Уход междоузлий на межзеренные границы и на поверхность}}. \end{aligned}$$

Аналогичное уравнение имеем для концентрации вакансий:

$$\begin{aligned} \frac{dC_v}{dt} = & G(1 - f_2) - k_{iv}C_iC_v - 2k_{vv}C_vC_v - \frac{2\pi L}{b^3}Z_{vl}D_vC_vC_{loop} + \frac{4\pi(R + \delta)}{\Omega}Z_{ic}D_iC_iC_{void}\theta(2,5 - V) - \\ & - \frac{4\pi(R + \delta)}{\Omega}Z_{vc}D_vC_vC_{void} - \rho Z_{vl}\left[1 + \frac{6(\rho Z_{vl})^{-0,5}}{d}\right]D_vC_v - (k_g + k_s)D_vC_v. \end{aligned} \quad (2)$$

Для среднего диаметра междоузельных петель имеем уравнение

$$\frac{dL}{dt} = \frac{4}{b}Z_{il}D_iC_i - \frac{4}{b}Z_{vl}D_vC_v\theta\left(\frac{L}{b} - 2,5\right) - (L - 2b)\frac{\frac{dC_{loop}}{dt} - G\frac{f_1}{\alpha}}{C_{loop}} \quad (3)$$

со следующей структурой:

$$\frac{dL}{dt} = \boxed{\text{Увеличение за счет прихода междоузлий}} - \boxed{\text{Уменьшение за счет прихода вакансий}} - \boxed{\text{Уменьшение за счет рождения димеждоузлий и небольших кластеров в каскадах}}.$$

Аналогичное уравнение имеем для среднего объема вакансионных кластеров:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{4\pi(R + \delta)}{\Omega}\left[Z_{vc}D_vC_v - Z_{ic}D_iC_i\theta(V - 2,5)\right] - (V - 2)\frac{\frac{dC_{void}}{dt} - G\frac{f_2}{\beta}}{C_{void}}. \quad (4)$$

Для концентрации междоузельных петель имеем уравнение

$$\frac{dC_{loop}}{dt} = G \frac{f_1}{\alpha} + k_{ii} C_i C_i - \frac{2\Omega^{-2/3} b}{\pi L} Z_{vl} D_v C_v C_{loop} \theta \left(2,5 - \frac{L}{b} \right) \quad (5)$$

со следующей структурой:

$$\frac{dC_{loop}}{dt} = \boxed{\text{Зарождение небольших кластеров в каскадах}} + \boxed{\text{Зарождение димеждоузлий}} - \boxed{\text{Уничтожение димеждоузлия при встрече с вакансией}}.$$

Аналогичное уравнение имеем для концентрации вакансионных кластеров (пор):

$$\frac{dC_{void}}{dt} = G \frac{f_2}{\beta} + k_{vv} C_v C_v - \frac{4\pi (R + \delta)}{\Omega} Z_{ic} D_i C_i C_{void} \theta (2,5 - V). \quad (6)$$

В этих уравнениях функция Хевисайда θ осуществляет переключение между двумя режимами: когда средний размер кластеров больше 2,5 одиночных дефектов и когда средний размер кластеров меньше или равен 2,5 одиночных дефектов. Во втором режиме средний поток вакансий на междоузельные петли больше среднего потока междоузлий, поэтому образующиеся петли не растут. Аналогичное справедливо и для вакансий.

Отличия полученных уравнений от использованных в работе [1] состоят в присутствии в них:

- функции Хевисайда, осуществляющей переключение между режимами;
- членов, отвечающих за генерацию кластеров с размерами α и β в каскадах и соответствующее изменение средних размеров кластеров;
- стоков на дислокации; при этом плотность дислокаций считается постоянной.

Различия в виде уравнений (1) и (2) связаны с тем, что междоузельные кластеры представляют собой дислокационные петли, а вакансионные — сферические поры.

Система полученных уравнений решается численно с помощью пакета Mathematica. При этом функция Хевисайда заменяется сглаженной функцией. Радиусы взаимодействия положены равными $r_{ii} = r_{vv} = r_{iv} = 2a$, где a — постоянная решетки.

Расчет накопления дефектов в тонких пленках молибдена с помощью КТСР

Применим КТСР для расчета накопления дефектов в чистом молибдене, взяв входные параметры из работы [2]. Зависимость коэффициентов диффузии междоузлий и вакансий от температуры в чистом молибдене описывается уравнением Аррениуса:

$$D_i = D_{0i} e^{-E_i/T}; \quad D_v = D_{0v} e^{-E_v/T},$$

где E_i , E_v — энергии активации миграции междоузлий и вакансий, выраженные в тех же единицах, что и температура T ; D_{0i} , D_{0v} — предэкспоненциальные множители.

Энергии активации миграции междоузлий и вакансий в молибдене согласно [2] равны $E_i = 0,084$ эВ и $E_v = 1,35 \div 1,89$ эВ (для вакансий эта величина известна с меньшей точностью).

В [2] были выполнены три варианта расчетов, которые сравнивались с экспериментом.

В первом варианте все кластеры были неподвижными (диффундировали только одиночные дефекты) и генерация кластеров в каскадах отсутствовала. Как было показано авторами [2], этот вариант не воспроизводит эксперимента. А именно, если взять приближенные значения энергий активации $E_i = 0,1$ эВ; $E_v = 1,3$ эВ и предэкспонент $D_{0i} = D_{0v} = 10^{-6}$ м²/с, концентрации петель получают на четыре порядка меньше экспериментально наблюдаемых. Это объясняется тем, что междоузлия слишком быстро диффундируют на поверхность пленки и не успевают образовывать кластеры.

Во втором варианте расчетов кластеры были подвижными, но генерация кластеров в каскадах по-прежнему отсутствовала. В этом случае наблюдалось еще большее расхождение с экспериментом (еще больший дефицит концентрации кластеров, что понятно, поскольку они диффундировали на поверхность).

В третьем варианте расчетов кластеры были подвижны и вместе с тем была введена генерация кластеров в каскадах. Последнее позволило привести расчеты в согласие с экспериментом. Таким образом, авторами [2] было показано, что в случае молибдена существенную роль в накоплении кластеров дефектов в тонких пленках играет генерация этих кластеров в каскадах.

Однако, как уже отмечалось, КТСР не учитывает распределения кластеров по размерам, а оперирует только средним размером кластеров. Как следствие, в этой модели нельзя ввести различные коэффициенты диффузии для кластеров разных размеров. Можно ввести лишь диффузию для кластеров среднего размера. Но при этом никак не учитывается, что реально существуют малые кластеры, генерируемые в каскадах, и большие (выросшие) кластеры, причем малые кластеры диффундируют быстрее больших. В связи с этим КТСР не может в полной мере воспроизвести картину диффузии кластеров.

Тем не менее можно сравнить расчеты, выполненные авторами настоящей работы, с первым вариантом расчетов из [2], где кластеры были неподвижными и генерация в каскадах отсутствовала. Авторами [2] было проведено четыре серии расчетов для различных значений энергии активации миграции междоузлий: 0,1, 0,3, 0,4 и 0,5 эВ. Остальные параметры (в том числе предэкспоненты) в этих сериях расчетов брались одинаковыми. Были взяты следующие значения параметров: $T = 353$ К; $G = 5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $a = 3,14 \cdot 10^{-10}$ м; $b = 2 \cdot 10^{-10}$ м. Начальные концентрации междоузлий, вакансий, петель и пор равны 10^{-18} ; $h = 105$ нм; $d = 1$ мкм; $\delta = 2a$; $Z_{il} = 1,2$; $Z_{vl} = Z_{ic} = Z_{vc} = 1$; $f_1 = f_2 = 0$ (нет генерации кластеров в каскадах); $\rho \rightarrow 0$ (нет дислокаций).

Результаты расчетов, полученные в работе [2], а также результаты расчетов авторов настоящей работы в рамках КТСР приведены на рис. 2. Показана зависимость поверхностной плотности петель S от дозы облучения Φ . Видно, что результаты авторских расчетов несколько завышены по сравнению с [2], хотя и не намного, а формы кривых совпадают. Отличия могут быть обусловлены тем, что в настоящей работе рассчитывается полная концентрация петель, тогда как в [2] приведена концентрация только видимых петель.

Возникает вопрос: каков будет результат, если в рамках КТСР провести расчет с учетом генерации кластеров в каскадах? Если полагать кластеры неподвижными, то ответ следующий: концентрация кластеров получается на несколько порядков больше наблюдаемой в эксперименте. Это связано с тем, что в эксперименте в каскадах образуются малые кластеры, которые обладают подвижностью, хотя и меньшей, чем одиночные междоузлия. Малые кластеры выходят на поверхность, вследствие чего их концентрация уменьшается. Поэтому, если не учитывать выход кластеров на поверхность, рассчитанная концентрация окажется завышенной.

Пытаясь учесть выход кластеров на поверхность, авторы ввели в КТСР диффузию кластеров среднего размера к поверхности (слияние кластеров не учитывается). Для этого в правую часть уравнения (5) был добавлен член, аналогичный последнему члену в правой части (1), описывающему выход междоузлий на поверхность и межзеренные границы. Этот член имеет вид $-(k_s + k_g) \frac{D_{0c}}{n^s} \times e^{-(p+qn)/T} C_{loop}$, где n — число междоузлий в кластере; s — безразмерный подгоночный параметр; D_{0c} — предэкспонента в коэффициенте диффузии кластеров; $p + qn$ — выражение для энергии активации диффузии. В соответствии с работой [2] были выбраны следующие значения параметров: $D_{0c} = D_{0i} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$; $p = 0,063$ эВ; $q = 0,037$ эВ. Параметр s был выбран равным 0,25 (меньше, чем значения, использованные в [2]), для того чтобы сделать убывание коэффициента диффузии с ростом n более плавным. Предпосылки этого обсуждаются ниже.

Расчет концентрации петель в зависимости от дозы облучения выполнялся для следующего набора входных параметров (соответствуют третьему варианту расчетов в работе [2]): $E_i = 0,1$ эВ; $E_v = 0,9$ эВ; $D_{0i} = D_{0v} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$; $T = 353$ К; $G = 5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $a = 3,14 \cdot 10^{-10}$ м; $b = 2 \cdot 10^{-10}$ м. Начальные концентрации междоузлий, вакансий, петель и пор равны 10^{-18} ; $h = 60$ нм; $d = 1$ мкм; $\delta = 2a$; $Z_{il} = 1,2$; $Z_{vl} = Z_{ic} = Z_{vc} = 1$; $f_1 = 0,1$; $f_2 = 0$ (малые кластеры междоузлий генерируются в каскадах); $\rho \rightarrow 0$ (нет дислокаций). Размер генерируемых в каскадах кластеров $\alpha = 4$.

На рис. 3 показан результат расчета поверхностной плотности петель и его сравнение с данными из [2]. Видно, что даже при небольшой интенсивности генерации петель в каскадах результаты расчета в рамках КТСР примерно на два-три порядка превышают результаты эксперимента. Причина в том, что средний размер кластеров, фигурирующий в КТСР, оказывается существенно больше

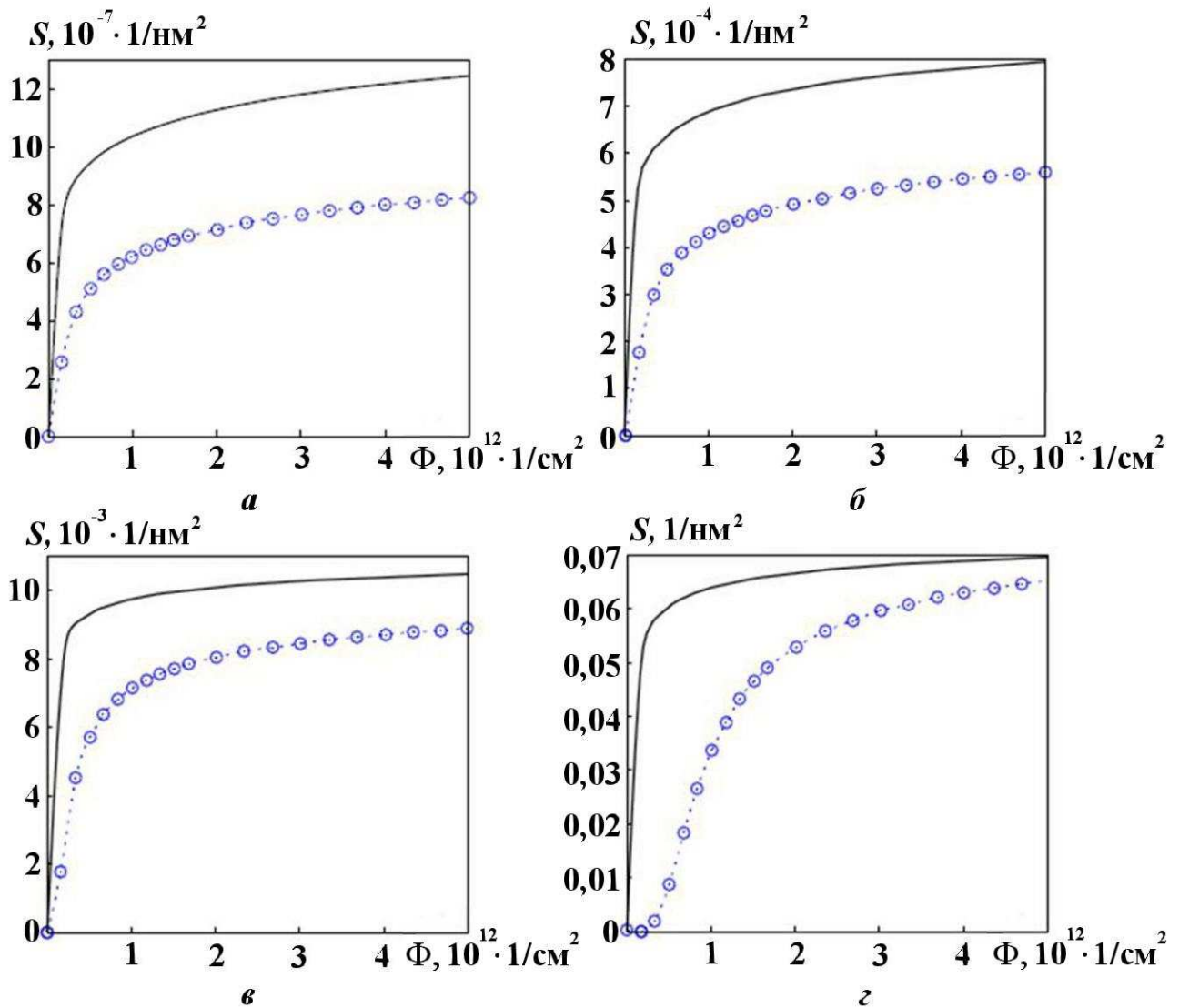


Рис. 2. Расчетные зависимости поверхностной плотности петель от дозы облучения: а — $E_i = 0,1$ эВ; б — $E_i = 0,3$ эВ; в — $E_i = 0,4$ эВ; з — $E_i = 0,5$ эВ; $\dots \circ \dots$ — из [2]; — — авторские в рамках КТСР

размеров малых кластеров, генерируемых в каскадах. Из-за этого коэффициент диффузии кластеров среднего размера много меньше коэффициента диффузии кластеров, возникающих в каскадах. Как следствие, кластеры среднего размера недостаточно интенсивно выходят на поверхность и накапливаются существенно быстрее, чем кластеры, реально возникающие в каскадах. Отметим, что если в КТСР "отключить" диффузию петель на поверхность, то расчетная кривая на рис. 3 практически не изменится. Это свидетельствует о том, что выход петель на поверхность в расчетах мал в силу малости коэффициента диффузии.

Таким образом, можно сделать вывод, что для корректного расчета накопления дефек-

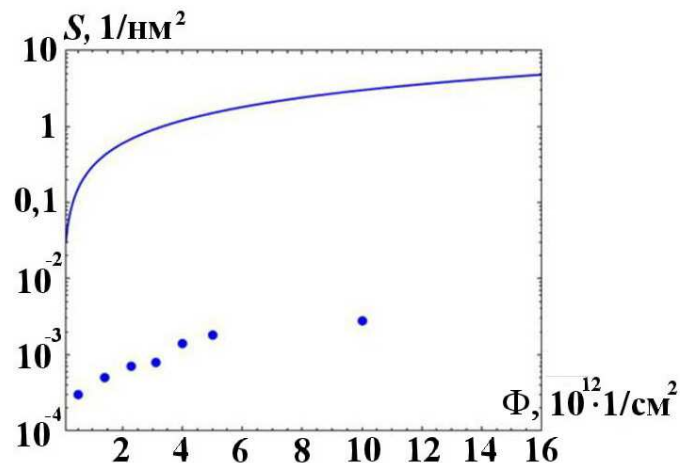


Рис. 3. Зависимости поверхностной плотности петель от дозы облучения: — — расчет в рамках КТСР; \bullet — экспериментальные данные из работы [2]

тов и их кластеров в тонких пленках молибдена необходима КД, позволяющая задавать разные коэффициенты диффузии для кластеров разных размеров (или по крайней мере кинетическая модель с двумя размерами кластеров, один из которых соответствует малым кластерам, генерируемым в каскадах).

КД и ее стохастическая реализация

Суть КД заключается в решении системы дифференциальных уравнений, неизвестными функциями в которой являются концентрации кластеров различных размеров (состоящих из различного числа отдельных дефектов). При этом подходе для каждого размера кластера записывается свое уравнение и решается система из большого числа уравнений. Например, если в рассматриваемой задаче междоузельные и вакансионные кластеры максимального размера состоят из 2 000 дефектов, то необходимо решать систему из 4 000 уравнений (2 000 для кластеров вакансий и 2 000 для кластеров междоузлий). Такой подход вычислительно более затратен, чем КТСР, зато он дает более подробное описание динамики концентраций дефектов.

Структура уравнений КД подробно описана, например, в работах [3, 4]. Уравнение для концентрации C_n кластеров размером n (состоящих из n дефектов) имеет следующий общий вид:

$$\frac{dC_n}{dt} = G_n + \sum_m w_{m \rightarrow n} C_m - \sum_m w_{n \rightarrow m} C_n - S_{surf} - S_{grain} - S_{disl}, \quad (7)$$

где в левой части — производная концентрации по времени, а в правой — все возможные источники и стоки. Здесь G_n — скорость генерации кластеров размером n ; $w_{m \rightarrow n}$ — скорость перехода кластеров размером m в кластеры размером n (эта величина имеет смысл вероятности перехода в единицу времени). Также в правой части уравнения содержатся стоки S_{surf} , S_{grain} , S_{disl} — на поверхность, межзеренные границы и дислокации. Все эти члены полностью аналогичны используемым в КТСР. Часто принимается следующее соглашение о переменных n и m : для междоузельных кластеров они имеют положительные значения, а для вакансионных — отрицательные (или наоборот). Авторы используют первый вариант: переменные положительны для междоузельных кластеров и отдельных междоузлий.

Авторами был реализован стохастический подход к КД, основанный на методе, описанном в классической работе [8]. Отметим, что КД по своей сути аналогична химической кинетике: в ней решаются аналогичные уравнения, только в качестве реагентов выступают кластеры различных размеров. В работе [8] был описан новый подход к химической кинетике: вместо решения системы уравнений для концентраций (или числа частиц) было предложено стохастически моделировать изменение числа частиц в конечном объеме методом Монте-Карло. В этом подходе предполагается, что имеется набор из N типов частиц (реагентов), равномерно распределенных в объеме V , и набор из M элементарных процессов (реакций), в которых могут участвовать реагенты. Разыгрывается последовательность шагов, на каждом из которых случайным образом (с некоторым заданным распределением вероятности) выбирается происходящая реакция. Каждой реакции присваивается некоторый интервал физического времени (выбираемый случайно с некоторым заданным распределением вероятности и зависящий от общего числа объектов в системе). Вероятности той или иной реакции, а также интервалы времени, присваиваемые каждой реакции, выбираются исходя из констант скоростей реакций (т. е. коэффициентов в кинетических уравнениях).

Описанный в [8] подход к химической кинетике реализован в программе SPPARKS [9]. Если в качестве реагентов взять точечные дефекты и их кластеры, то можно реализовать КД, что и было сделано в настоящей работе. Особенностью КД является большое число типов реагентов и большое число реакций. Для автоматизации задания реакций был написан генератор скрипта для SPPARKS на языке Python. Также на Python написана программа диагностики, позволяющая обрабатывать выходной файл, получаемый в результате моделирования в SPPARKS.

Все реакции, рассматриваемые в данной реализации КД, можно разделить на четыре типа:

- 1) нулевого порядка: генерация дефектов каждого типа;

- 2) первого порядка: уход дефектов на поверхность, межзеренные границы и дислокации. Плотность дислокаций в текущей версии программы является заданной константой;
- 3) второго порядка: реакции вида $A + B \rightarrow C$. К этим реакциям относится слияние дефектов и кластеров и их рекомбинация (в том числе рекомбинация "противоположных" дефектов, например одиночной вакансии и одиночного междоузлия);
- 4) отдельная группа — реакции диссоциации (распада) кластеров, которые имеют вид $C \rightarrow A + B$. Основным каналом распада, как известно [4], является отщепление одиночного дефекта (вакансии или междоузлия) от кластера. Во всех известных работах по КД при моделировании диссоциации ограничиваются отщеплением одиночных дефектов. Авторы также следуют этому приближению.

Отметим, что моделирование накопления радиационного повреждения методом КД требует, в частности, знания коэффициентов диффузии и скоростей генерации как кластеров каждого размера в каскадах, так и отдельных дефектов.

На сегодняшний день имеются трудности в расчете коэффициентов диффузии кластеров дефектов даже для чистых металлов. По этой причине пока не удалось смоделировать накопление радиационного повреждения в тонких пленках чистого железа. Молекулярно-динамические расчеты (см., например, [10]) дают для кластеров значения коэффициентов диффузии, которые, как показывают дальнейшие расчеты с помощью КД, являются завышенными. Можно предположить, что главной причиной этого расхождения является многообразие форм кластеров, возникающих при слиянии более мелких кластеров (кластеры с одним и тем же числом междоузлий могут иметь различные конфигурации).

Отметим следующие преимущества реализованного стохастического варианта КД по сравнению с традиционным вариантом, использованным, например, в [3, 4]:

1. Удобство задания набора реакций в программе SPPARKS. Например, в традиционной КД реакции вида $A + B \rightarrow C$ соответствуют три члена в системе уравнений: два стока в уравнениях для компонентов A и B и один источник в уравнении для C , тогда как в SPPARKS каждая реакция задается одной строкой.
2. Стохастическая реализация КД является более стабильной, чем традиционная, поскольку она не связана с решением системы дифференциальных уравнений. Алгоритм, реализующий стохастическую КД, в некотором смысле проще алгоритма решения системы дифференциальных уравнений, поскольку он не включает в себя такие детали, как выбор шага в разностной схеме.

Рассмотренный стохастический вариант КД имеет также и некоторые недостатки:

1. Поскольку он связан с моделированием динамики числа частиц в конечном объеме V , концентрации всех реагентов, если они отличны от нуля, ограничены снизу значением $1/V$. Увеличение объема V приводит к возрастанию времени счета. Это может привести к неудобствам при изучении систем, в которых концентрации различных реагентов сильно различаются, но пренебречь компонентами с малой концентрацией нельзя. Отметим, однако, что применение традиционной КД в этих случаях связано с решением жесткой системы дифференциальных уравнений.
2. Используемая подпрограмма программы SPPARKS не поддерживает параллельных вычислений. Последнее является недостатком текущей реализации программы, а не метода в целом.

Расчет накопления дефектов в тонких пленках молибдена с помощью КД

В работе [2] изучалось накопление дефектов при трех различных скоростях генерации пар Френкеля: высокой, средней и низкой — $G = 5 \cdot 10^{-4}$, $G = 5 \cdot 10^{-5}$ и $G = 5 \cdot 10^{-6}$ пар в секунду на узел решетки. Приведем результаты расчетов, полученные с теми же значениями входных параметров, что были использованы при расчетах в рамках КТСР, но теперь в рамках КД. Дополнительно к ним взяты скорости генерации кластеров различных размеров и коэффициенты диффузии различных кластеров междоузлий из табл. 3, 4 работы [2].

Зависимости поверхностной плотности видимых петель (с диаметром больше 1,3 нм) от дозы облучения для высокой, средней и низкой скоростей облучения показаны на рис. 4. Видно, что расчеты, выполненные в рамках КД, дают достаточно хорошее согласие как с экспериментом, так и с аналогичными расчетами из работы [2]. В [2] коэффициенты диффузии были подобраны так, чтобы воспроизводить эксперимент, а скорости генерации выбраны на основе расчетов методом молекулярной динамики, однако точность этих расчетов оказалась невысока. В итоге авторам [2] удалось получить хорошее согласие с экспериментом.

Расчеты авторов настоящей работы демонстрируют некоторое отличие от расчетов [2]. Возможно, это связано с отличием авторской методики от [2]: в предлагаемой модели распределение дефектов в пространстве считается однородным и используется приближение среднего поля, тогда как в [2] рассматривается зависимость концентраций от одной пространственной координаты по оси, перпендикулярной плоскости пленки, и решаются уравнения с пространственной производной. Поэтому входные параметры, хорошо подобранные в модели [2], дают несколько другие результаты в авторской модели. Отличие расчетов от эксперимента, как в настоящей работе, так и в [2], может быть связано с неточностью в определении скоростей генерации кластеров различных размеров и коэффициентов диффузии кластеров (КД чувствительна к этим параметрам).

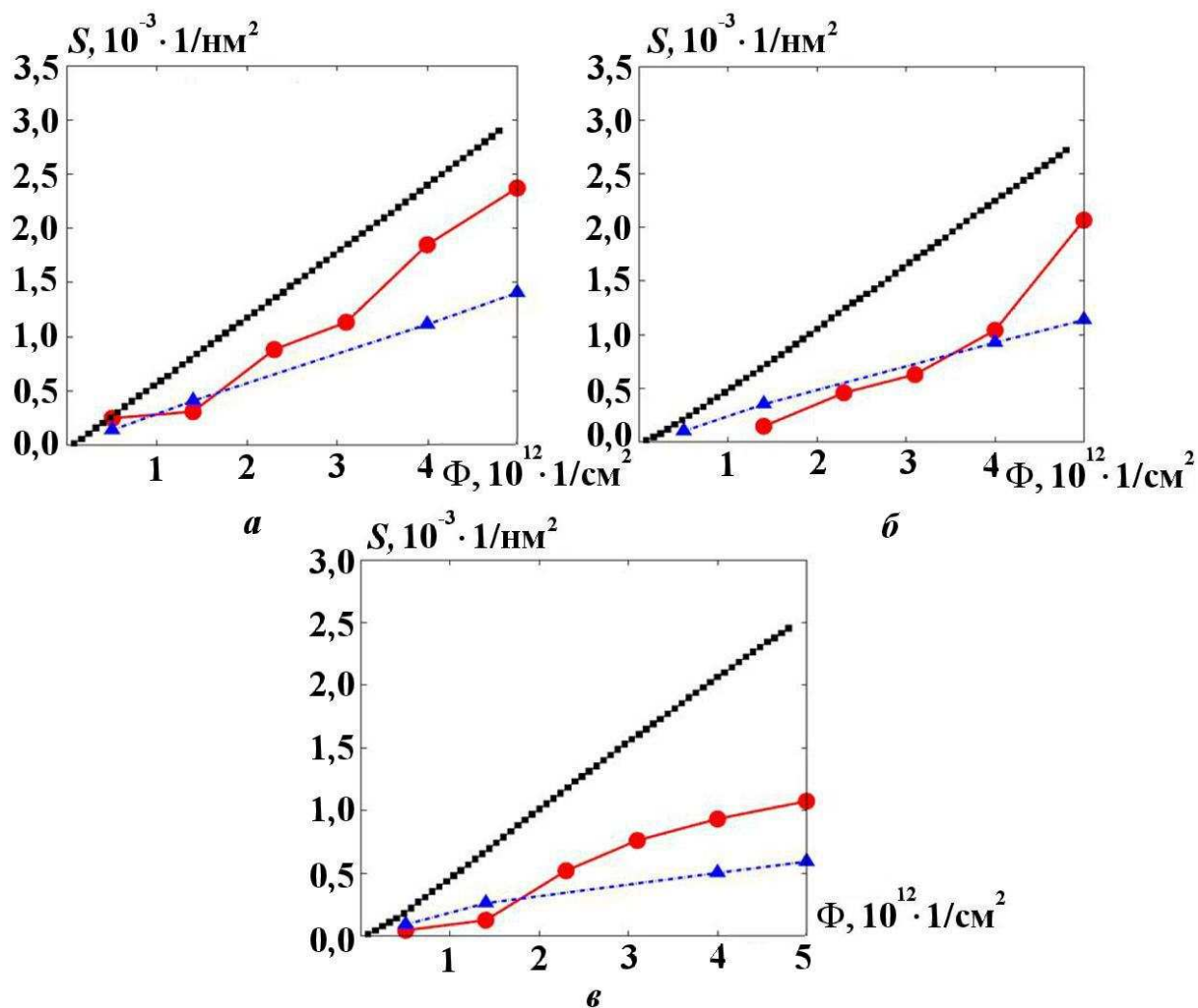


Рис. 4. Зависимость поверхностной плотности петель от дозы облучения: а — при высокой скорости облучения ($G = 1,6 \cdot 10^{11} \text{ 1}/(\text{cm}^2 \cdot \text{c})$); б — при средней скорости облучения ($G = 1,6 \cdot 10^{10} \text{ 1}/(\text{cm}^2 \cdot \text{c})$); в — при низкой скорости облучения ($G = 1,6 \cdot 10^9 \text{ 1}/(\text{cm}^2 \cdot \text{c})$); —■— авторский расчет в рамках КД; ---▲--- расчет из [2]; —●— эксперимент из [2]

Рассмотрим теперь распределение междуузельных кластеров по размерам.

На рис. 5 приведены экспериментальные и расчетные данные, взятые из работы [2], для высокой скорости облучения, а также результаты расчетов из настоящей работы с теми же входными параметрами. Каждый столбец гистограммы соответствует интервалу диаметров, равному 0,5 нм. Например, первая группа столбцов (напротив деления 1,5) соответствует диаметрам $l = 1,0 \div 1,5$ нм. На рисунке также указаны значения среднего по распределению диаметра кластеров l_{cp} . Видно, что как в настоящей работе, так и в [2] имеются различия между экспериментом и расчетами. Они могут быть связаны как с погрешностями расчетов (неточности в определении коэффициентов диффузии и скоростей генерации кластеров), так и с погрешностями эксперимента (вид гистограммы свидетельствует о, возможно, недостаточной статистике). Также отличия могут быть связаны с тем, что расчетная методика не учитывает два обстоятельства: 1) диффузия междуузельных петель может быть одномерной [10]; 2) могут существовать различные конфигурации кластеров из одного и того же числа дефектов. Последнее возможно в силу того, что энергетический барьер релаксации кластера в состоянии с минимальной энергией может быть достаточно большим. Как известно, энергия образования френкелевской пары в металлах имеет порядок нескольких электрон-вольт. При соединении двух петель, дрейфующих в перпендикулярных направлениях, возможно образование большого кластера, энергия релаксации которого может быть такого же порядка или даже больше.

Результаты авторских расчетов распределения петель по размерам для средней и низкой скоростей облучения показаны на рис. 6. Отметим, что средний диаметр петли зависит от скорости облучения немонотонно.

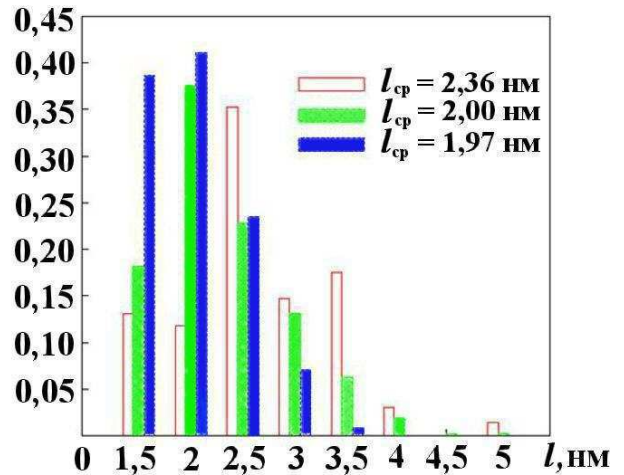


Рис. 5. Распределение (в долях) междуузельных петель по размерам при высокой скорости облучения: столбцы слева — эксперимент из [2]; в центре — расчет из [2]; справа — расчет из настоящей работы

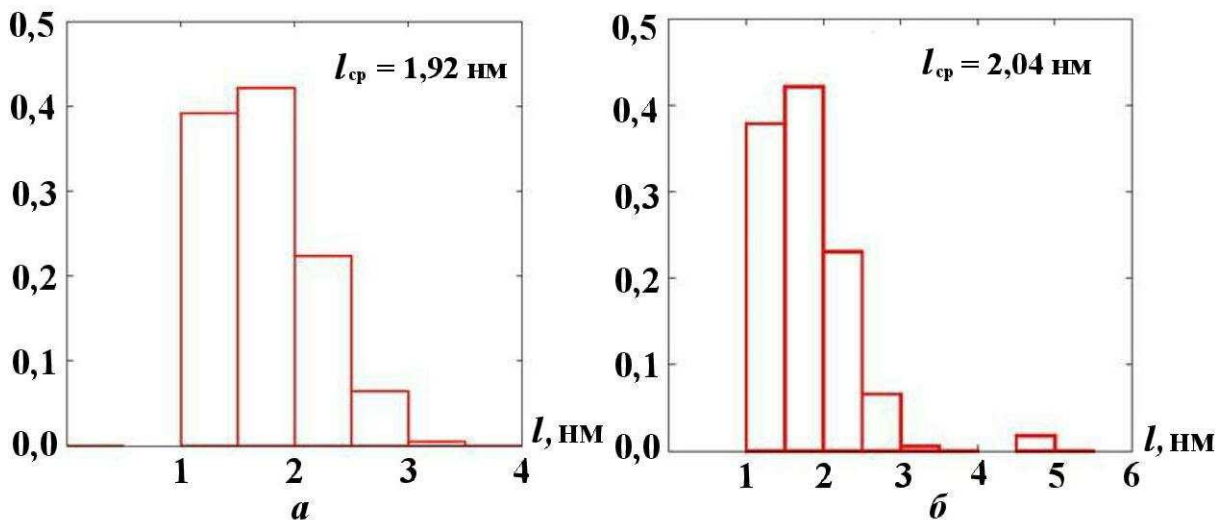


Рис. 6. Распределение (в долях) междуузельных петель по размерам при средней (а) и низкой (б) скоростях облучения при толщине пленки $h = 72$ нм

Заключение

Представлено два подхода к моделированию накопления радиационных дефектов в чистом молибдене: КТСР и КД. При сравнении расчетов с экспериментальными данными была выявлена ограниченность области применимости КТСР: этот подход может давать неправильные результаты в тех случаях, когда имеется генерация кластеров в каскадах и диффузия кластеров на поверхность. В подобных случаях предпочтительно использовать КД.

В случае КД получено хорошее согласие расчетов с экспериментальными и расчетными данными, приведенными в [2]. Используемый авторами стохастический подход к КД отличается от использованного в работе [2]. К преимуществам стохастического подхода относятся простота алгоритма, простота задания реакций в программе SPPARKS, а также высокая стабильность по сравнению со стандартным подходом, где решается система большого числа дифференциальных уравнений. Основным недостатком является ограниченность концентраций реагентов снизу.

После проведения моделирования накопления дефектов в тонких пленках чистого молибдена была предпринята попытка решения аналогичной задачи для чистого железа. Эксперименты по облучению пленок чистого железа, а также сплава Fe-Cr описаны в [6, 7]. Однако авторам не известны работы, в которых эти эксперименты моделировались бы с помощью КД. В связи с этим возник вопрос о значениях коэффициентов диффузии кластеров. Авторы попытались использовать значения, полученные в молекулярно-динамических расчетах в работе [10]. Но при этом оказалось, что приведенные значения коэффициентов диффузии являются завышенными. Концентрации кластеров получаются слишком низкими из-за того, что кластеры активно диффундируют на поверхность. Таким образом, в случае железа расхождение между расчетом (с коэффициентами из [10]) и экспериментом еще более сильное, чем в случае молибдена. Кроме того, значения энергий активации миграции димеждоузлий и тримеждоузлий, приведенные в [10], не находятся в согласии со значениями, полученными в DFT-расчетах в работах [3, 4]. Для димеждоузлий имеется также расхождение с классической экспериментальной работой [11].

Незавершенность ряда попыток рассчитать коэффициенты диффузии кластеров методом молекулярной динамики является известной на сегодняшний день проблемой. Можно предположить, что эта проблема связана с многообразием форм кластеров, возникающих при слиянии более мелких кластеров: кластеры с одним и тем же числом междоузлий могут иметь различные конфигурации, тогда как в молекулярно-динамических расчетах моделировались только некоторые "идеальные" (наиболее энергетически выгодные) структуры из междоузлий. Многообразие форм кластеров могло бы объяснить различия между расчетами и экспериментом как в случае железа, так и в случае молибдена (см. рис. 5). Однако учет этого многообразия в расчетах потребует существенного усложнения метода кластерной динамики.

Список литературы

1. *Rest J., Hofman G. L.* An alternative explanation for evidence that xenon depletion, pore formation, and grain subdivision begin at different local burnups // *J. Nuclear Materials.* 2000. Vol. 277. P. 231–238.
2. *Xu D., Wirth B. D., Li M., Kirk M. A.* Combining in situ transmission electron microscopy irradiation experiments with cluster dynamics modeling to study nanoscale defect agglomeration in structural metals // *Acta Materialia.* 2012. Vol. 60. P. 4286–4302.
3. *Fu C.-C., Dalla Torre J., Willaime F. et al.* Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron // *Nature Materials.* 2005. Vol. 4. P. 68–74.
4. *Dalla Torre J., Fu C.-C., Willaime F. et al.* Resistivity recovery simulations of electron-irradiated iron: Kinetic Monte Carlo versus cluster dynamics // *J. Nuclear Materials.* 2006. Vol. 352. P. 42–49.
5. *Veshchunov M. S., Shestak V. E.* Model for evolution of crystal defects in UO₂ under irradiation up to high burn-ups // *Ibid.* 2009. Vol. 384. P. 12–18.

6. Yao Z., Hernandez-Mayoral M., Jenkins M. L., Kirk M. A. Heavy-ion irradiations of Fe and Fe-Cr model alloys. Part 1: Damage evolution in thin-foils at lower doses // Philosophical Magazine. 2008. Vol. 88, No 21. P. 2851—2880.
7. Hernandez-Mayoral M., Yao Z., Jenkins M. L., Kirk M. A. Heavy-ion irradiations of Fe and Fe-Cr model alloys. Part 2: Damage evolution in thin-foils at higher doses // Ibid. P. 2881—2897.
8. Gillespie D. T. Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions // J. Physical Chemistry. 1977. Vol. 81, No 25. P. 2340—2361.
9. Plimpton S., Battaile C., Chandross M. et al. Crossing the Mesoscale No-Man's Land via Parallel Kinetic Monte Carlo. Sandia Report SAND2009-6226. October 2009.
10. Terentyev D. A., Malerba L., Hou M. Dimensionality of interstitial cluster motion in bcc-Fe // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 104108.
11. Takaki S., Fuss J., Kugler H. et al. The resistivity recovery of high purity and carbon doped iron following low temperature electron irradiation // Rad. Eff. 1983. Vol. 79. P. 87—122.

Статья поступила в редакцию 02.12.14.

MODELING OF RADIATION DEFECT ACCUMULATION IN PURE MOLYBDENUM USING THE METHODS OF KINETIC THEORY AND CLUSTER DYNAMICS / M. Yu. Romashka, A. V. Yanilkin (N. L. Dukhov VNIIA, Moscow).

The modeling of radiation defect accumulation in thin pure molybdenum films under the effect of ion radiation was studied. Two approaches to the modeling were used: kinetic theory with mean cluster size and cluster dynamics. The paper reveals the limitation of the first approach applicability.

In the case of cluster dynamics the obtained results agree well both with the experiment and the calculations performed by other authors. We offer to implement a new stochastic approach to the cluster dynamics based on the SPPARKS code. The advantages and drawbacks of this approach are discussed in the paper.

Keywords: kinetic theory, cluster dynamics, ion irradiation, thin films, molybdenum, point defects, SPPARKS.
