

УДК 519.245

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОГО НАКОПЛЕНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ГИДРИДЕ ТИТАНА МЕТОДОМ КИНЕТИЧЕСКОГО МОНТЕ-КАРЛО

В. А. Хлебников, А. В. Янилкин
(ВНИИА им. Н. Л. Духова, г. Москва)

Представлены результаты моделирования процессов образования и эволюции дефектов, возникающих в титановых мишенях импульсных нейтронных источников при их эксплуатации. Сопоставляются два подхода: явное описание атомарной диффузии на жесткой решетке и решение системы кинетических уравнений кластерной динамики. В обоих случаях используется метод *кинетического* Монте-Карло. Получены временные зависимости концентраций точечных дефектов и их комплексов, построены распределения по размерам комплексов.

Ключевые слова: радиационная поврежденность, метод кинетического Монте-Карло (kinetic Monte Carlo method), кластерная динамика, программный пакет SPPARKS.

Введение

Гидрид титана используют в качестве мишени, облучаемой ионами дейтерия, с целью получения в результате ядерной реакции потока нейтронов. Моделируется процесс накопления точечных дефектов — междоузлий и вакансий титана — и их комплексов в толще гидрида титана при его облучении с постоянной интенсивностью. С учетом релаксации первичных повреждений скорость образования пары Френкеля на атом принята равной $G = 4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Мишень применяется в диапазоне температур 400—600 К.

Для моделирования многочисленных кинетических задач широко используют метод *кинетического* Монте-Карло (kinetic Monte Carlo method) [1].

Методом Монте-Карло называется алгоритм, моделирующий реализации случайной величины с заданным распределением. В задаче моделирования накопления дефектов таким распределением является список скоростей всевозможных процессов-реакций. На каждой итерации алгоритма случайно выбирается один процесс из списка возможных. Вероятность выбора того или иного процесса пропорциональна его темпу. В методе кинетического Монте-Карло также разыгрывается временной шаг. В среднем он оказывается обратно пропорционален сумме скоростей всех возможных процессов. После того как процесс реализован и конфигурация системы изменена, список обновляется, и по нему вычисляется временной шаг для следующей итерации [2]. Скорости процессов так или иначе являются входными данными.

Разные материаловедческие приложения метода кинетического Монте-Карло, среди которых описание роста зерен в кристаллах, рост и эволюция поверхностей, диффузия в пористых средах, накопление радиационной поврежденности, содержатся в открытом программном пакете SPPARKS [3]. Во многих случаях SPPARKS дает возможность выполнять параллельно многопроцессорные расчеты.

1. Используемые подходы

После необходимых доработок пакет SPPARKS использовался авторами для реализации и сопоставления двух подходов: атомистической кинетики на жесткофиксированной кристаллической решетке (АкМК) и решения кинетических уравнений кластерной динамики (КД).

Подход АкМК. В АкМК конфигурация атомов задается явно на фиксированной кристаллической решетке в конечном объеме. Все расчеты производятся в ячейке с периодическими граничными условиями. Список скоростей процессов — темпов образования дефектов, скоростей их рекомбинации и объединения, вероятностей диффузионных скачков — обновляется на каждом шаге (после каждого события), так как эти скорости могут зависеть от меняющегося локального состава. Вероятность в единицу времени диффузионного перехода атома типа X обычно параметризуют законом Аррениуса

$$\Gamma_X = Z\nu_X \exp\left(-\frac{E_X^a}{kT}\right). \quad (1)$$

Здесь множитель ν_X — характерная частота колебаний атома типа X ; E_X^a — энергия активации для данного перехода. Эти величины могут зависеть от ближайшего окружения. Их значения обычно вычисляют для данного вещества в рамках теории функционала электронной плотности и в молекулярно-динамических расчетах. Множитель Z — количество вариантов осуществления элементарного диффузионного перехода.

АкМК позволяет явно наблюдать эволюцию плотности локального химического состава, рост структур; измерять коэффициенты диффузии отдельных атомов, точечных дефектов и их комплексов в зависимости от состава материала, наличия/отсутствия протяженных стоков и их геометрии; измерять некоторые кинетические коэффициенты; строить распределения комплексов по размерам. В АкМК по сравнению с другими подходами на основе метода Монте-Карло требуется наименьшее количество входных данных; он позволяет различать пространственные распределения компонентов и их комплексов. Однако, поскольку отслеживаются передвижения отдельных атомов, требуется значительно больше вычислительного времени, чем в других кинетических подходах для аналогичных задач.

Стохастическая КД. КД называют химическую кинетику, в которой реагенты различаются не только по составу, но и по размеру. Система уравнений КД описывает эволюцию концентраций однородно распределенных по пространству примесных атомов, дефектов и их комплексов, также называемых кластерами. Изменение концентрации происходит из-за радиационного накопления точечных дефектов со скоростью G (темп образования пар Френкеля) и их взаимодействия с кластерами, обусловленного диффузией по кристаллической решетке.

В выполненных авторами расчетах два вида кластеров — вакансионные поры (v) и объемные кластеры из междоузлий (i) — участвовали в диффузионно-обусловленных реакциях взаимной рекомбинации кластеров разного вида (rec) и объединении кластеров одного вида ($clus$). Также кластеры могли распадаться на соответствующего вида точечный дефект и кластер размером на один точечный дефект меньше ($diss$). Авторским нововведением стал учет бездиффузионного слияния и рекомбинации дефектов, образующихся в непосредственной близости от уже имеющихся, уменьшение со временем доли объема, свободного от кластеров. Используемая в расчетах система уравнений КД выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dC_1^i}{dt} &= \left\{ G^i \left(1 - \sum_n (\alpha_n + n) C_n^i - \sum_m \beta_m C_m^v \right) - G^i \alpha_1 C_1^i - G^v \beta_1 C_1^i + G^v \beta_2 C_2^i \right\} + \\ &+ \sum_n k_{n+1,n}^{rec} C_{n+1}^i C_n^v + k_2^{diss} C_2^i + \sum_n k_{n+1}^{diss} C_{n+1}^i - \\ &- \sum_n k_{1,n}^{rec} C_1^i C_n^v - k_{1,1}^{clus} C_1^i C_1^i - \sum_n k_{1,n}^{clus} C_1^i C_n^i; \quad (2) \\ \frac{dC_m^i}{dt} &= \left\{ G^i \alpha_{m-1} C_{m-1}^i + G^v \beta_{m+1} C_{m+1}^i - G^i \alpha_m C_m^i - G^v \beta_m C_m^i \right\} + \sum_n k_{m+n,n}^{rec} C_{m+n}^i C_n^v + \\ &+ \sum_{n < m} k_{m-n,n}^{clus} C_{m-n}^i C_n^i + k_{m+1}^{diss} C_{m+1}^i - \sum_n k_{m,n}^{rec} C_m^i C_n^v - \sum_n k_{m,n}^{clus} C_m^i C_n^i - k_m^{diss} C_m^i. \end{aligned}$$

Полная система содержит также уравнения, получающиеся из (2) заменой i на v . Суммирование ведется по размерам кластеров, начиная с единичного (размер кластера — количество атомов в нем).

Для кинетических коэффициентов $k_{m,n}$ используют теоретические выражения, такие, что переменные в выражениях допускают рекуррентное по размеру n описание. Так, константы скоростей реакций рекомбинации и объединения взяты в форме стационарной части кинетического коэффициента из задачи Смолуховского. Например, скорость реакции рекомбинации межузельного кластера размером в m атомов и вакансионной поры размером n вакансий равна

$$k_{m,n}^{rec} = 4\pi R_{m,n}^{i,v} (D_m^i + D_n^v), \quad (3)$$

где $R_{m,n}^{i,v} = R_m^i + R_n^v + d^{rec}$ — радиус сферы (например, в единицах постоянной решетки), внутри которой мгновенно происходит реакция между блуждающими с коэффициентами диффузии $D_{m(n)}^{i(v)}$ компонентами [4]. При этом R_m — геометрический радиус кластера, а d^{rec} — модельно зависимое расстояние со значением порядка постоянной решетки.

Для описания процесса кластеризации дефектов применяется модель связей (см. разд. 2), в которой энергия кластера оказывается пропорциональна площади его поверхности. Поэтому крупные кластеры естественно считать шарообразными, так как их энергия минимальна, и для радиуса использовать выражение $R_n = (3n\Omega/4\pi)^{1/3}$, в котором Ω — характеристика кристаллической решетки — объем, приходящийся на один атом. Отметим также, что в АкМК рекомбинация кластеров может ограничиться уменьшением размеров на единицу и дальнейшим диффузионным расхождением кластеров; в то же время в КД при рекомбинации кластер меньшего размера полностью исчезает.

Скорость реакций диссоциации можно параметризовать выражением вида

$$k_n^{diss} = N_n \Gamma_X \exp\left(-\frac{E_n^b}{kT}\right). \quad (4)$$

Здесь N_n — геометрический и комбинаторный фактор, учитывающий количество позиций, из которых может произойти отрыв мономера (при больших n пропорционален площади кластера $4\pi R_n^2/\Pi$, где Π — площадь, приходящаяся на один атом). В (4) вероятность диффузионного отрыва Γ_X мономера подавлена экспоненциальным фактором, в котором E_n^b — энергия связи отрывающегося мономера с кластером. В гидриде титана энергии связи в кластерах размером больше четырех оказываются настолько велики, что реакциями диссоциации больших кластеров можно пренебречь. Скорости распада малых кластеров приведены в разд. 2.

Наконец, слагаемые в фигурных скобках (2) описывают накопление дефектов в отсутствие диффузии. Коэффициент α_n — это количество ближайших положений на кристаллической решетке вокруг кластера размером n . Так, $G\alpha_n C_n$ есть вероятность того, что снова образовавшийся точечный дефект появился в доле объема $\alpha_n C_n$. Другими словами, $G\alpha_n C_n$ — это скорость образования кластера размером $n+1$ за счет случайного образования элементарного дефекта по соседству с кластером размером n . Число β_n — это количество положений на кристаллической решетке, из которых мгновенно произойдет рекомбинация точечного дефекта с кластером противоположного вида размером n . Скорость такой рекомбинации равна $\sum_n G\beta_n C_n$. Множитель в круглых скобках первого уравнения системы (2) описывает уменьшение скорости образования отдельностоящих мономеров.

Убедиться в самосогласованности этой части системы (2) можно следующим образом. Доля объема, занятого дефектами одного вида: $\sum_n n C_n = C$. Пусть имеется только один вид дефектов. Тогда

$\beta_n = 0$ и легко убедиться, что C удовлетворяет уравнению $\frac{dC}{dt} = G(1 - C)$. Таким образом, слагаемые в фигурных скобках, действительно, описывают бездиффузионное заполнение кристаллической решетки дефектами с учетом уменьшения доли объема, в котором может происходить образование элементарных дефектов. В интересующем диапазоне температур эффект от учета таких слагаемых невелик, однако уже при температуре $T = 300$ К различие с чисто диффузионно-обусловленной кинетикой становится заметным (рис. 1¹, 2, см. также цветную вкладку).

¹В экспериментах по облучению материалов продолжительность процессов принято выражать величиной *смещение на атом* (сна), или, что то же самое, дозой. В рассматриваемом случае доза связана со временем соотношением $Dose = Gt$.

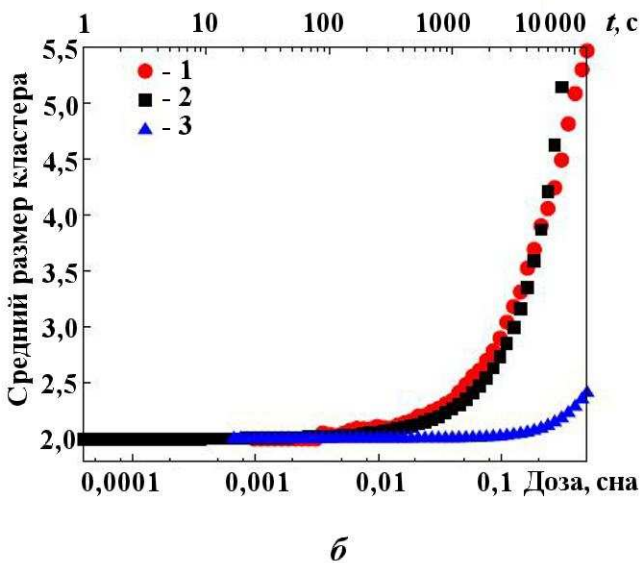
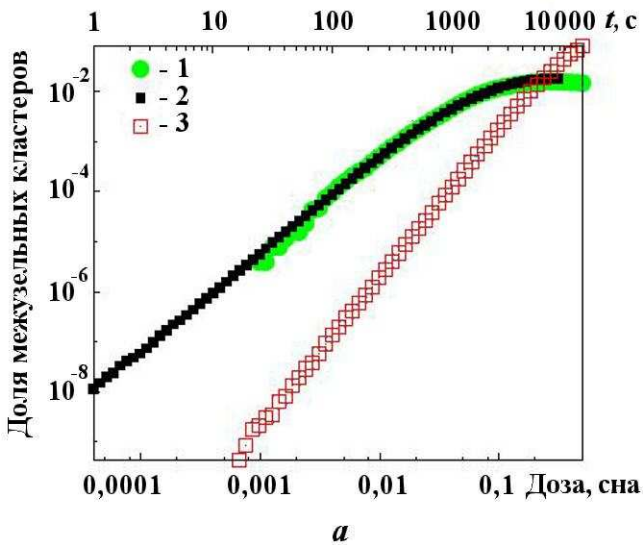


Рис. 1. Иллюстрация эффекта от учета слагаемых в фигурных скобках из полной системы (2) при расчете концентрации межузельных кластеров (а) и роста размера кластеров (б), $T = 300$ К: 1 — расчет АкМК; 2 — расчет КД с учетом слагаемых; 3 — расчет КД без учета слагаемых

Стохастический подход к решению систем уравнений химической кинетики [5] заключается в замене непрерывных функций концентрации C_X дискретными значениями N_X/V (N_X — количество реагентов типа X ; V — конечный объем). Выбор реакции осуществляется методом Монте-Карло с весом, пропорциональным темпу реакции и концентрации реагента. Для вычисления слагаемых в фигурных скобках системы (2) требуется введение дополнительных фиктивных компонентов gh . Например, уменьшение темпа образования отдельных межузельных за счет уменьшения свободного от кластеров объема достигается при помощи цепочки реакций: $C_n^i \rightarrow C_n^i + gh$; $C_1^i + gh \rightarrow C_1^i$. Первая протекает с темпом Gn , темп второй реакции нужно брать по возможности большим.

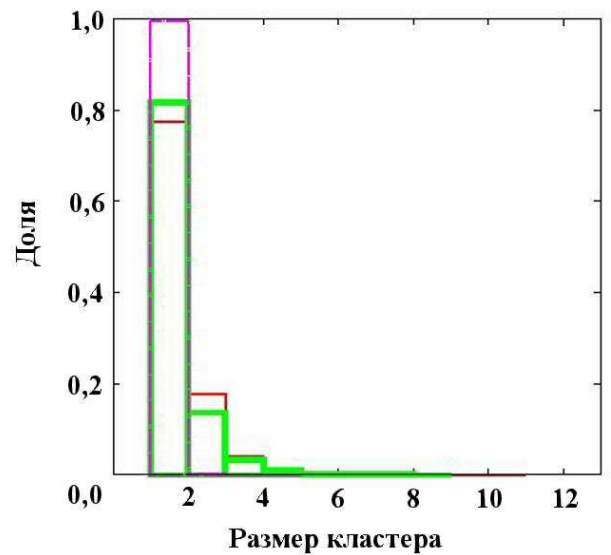


Рис. 2. Иллюстрация эффекта от учета слагаемых в фигурных скобках из полной системы (2) при расчете распределения по размерам кластеров, $T = 300$ К, $t = 1000$ с: \square — расчет АкМК; \square — расчет КД с учетом слагаемых; \square — расчет КД без учета слагаемых

2. Модель гидрида титана

Модель гидрида титана строится на представлениях, полученных в [6] методом функционала электронной плотности и в молекулярно-динамических расчетах для соединения TiH_x с содержанием водорода $1,75 \leq x \leq 2$. Для описания накопления дефектов в подрешетке титана от самого гидрида взят тип подрешетки титана и ее период, а также энергии миграции и скорости образования дефектов, энергии их связи. Специально разработанный для этих задач потенциал [6] воспроизводит в диапазоне температур 300–600 К стабильную гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку, занимаемую атомами титана (основная решетка) (рис. 3), с периодом $a = 4,4 \text{ \AA}$ (для сравнения см., например, справочник [7]). Координационное число (количество ближайших соседей) в такой ре-

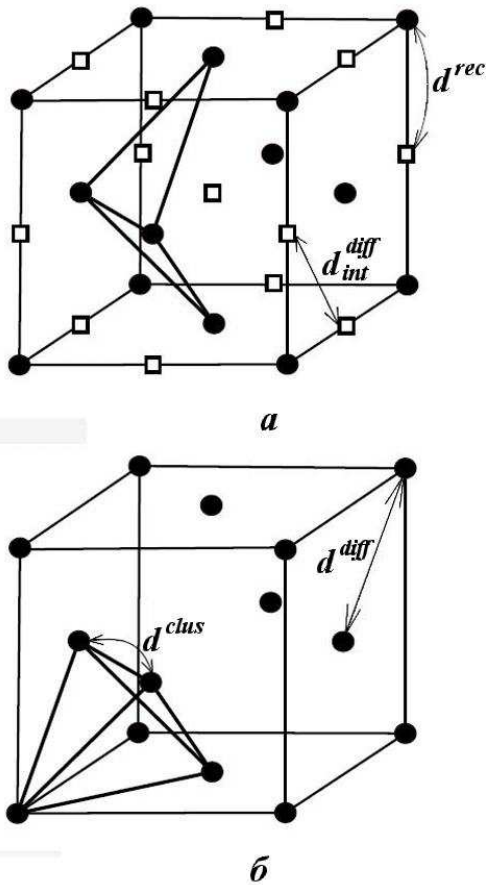


Рис. 3. Схемы положений ГЦК решетки (•) и ее октаэдрических междузельных положений (□): а — с формой подвижного комплекса из четырех атомов; б — с формой неподвижного комплекса в виде тетраэдра

Для отрыва точечного дефекта от комплекса требуется дополнительно преодолеть разность энергий системы E_f и E_i — после и до скачка. Так в модели связей объясняется склонность дефектов к объединению. Для энергии активации использовалось выражение

$$E_a = E_0^a + \lambda(E_f - E_i), \quad (5)$$

где E_0^a — барьер миграции при неизменной энергии системы; λ — положительный множитель. Второе слагаемое в (5) позволяет регулировать эффективное притяжение дефектов друг к другу из положения вторых ближайших соседей за счет уменьшения барьера реакции по слиянию в сравнении с диффузионным барьером миграции E_0^a . При этом с точки зрения кинетики меняется радиус реакции (точнее, меняется величина d , входящая в коэффициент R из формулы (3)). В авторских расчетах, выполненных с использованием АкМК, брались значения $\lambda = 1$ для реакций распадов (отделения мономера от комплекса) и $\lambda = 0$ во всех остальных случаях. Так что реакции слияния и рекомбинации происходят при максимальном сближении дефектов (см. рис. 3): $d^{diff} = d^{clus} = a/\sqrt{2}$ — расстояние между ближайшими соседями в ГЦК решетке; $d^{rec} = a/2$ — наименьшее расстояние между положениями основной решетки и октаэдрическими положениями (3).

²Скорость образования пары Френкеля на атом G вычислялась в молекулярно-динамических расчетах по известным спектрам первично выбитых атомов и дана с учетом релаксации первичных повреждений.

шетке $Z_{coord} = 12$; объем, приходящийся на атом, равен $\Omega = a^3/4$. С темпом $G = 4 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ случайно выбранные атомы титана заменяются вакансиями. С тем же темпом G атомы титана занимают междузельные положения, образующие октаэдрическую подрешетку² (см. рис. 3). Свободные от титана октаэдрические положения считаются занятыми вакансиями. Барьеры миграции дефектов вычислялись в рамках теории функционала электронной плотности методом упругой ленты [6] при нулевой температуре. Энергия миграции вакансии по положениям основной решетки $E_0^a = 2 \text{ эВ}$; энергия миграции междуузлия $E_0^b = 1 \text{ эВ}$. Собственная частота из (1) принята одинаковой для обоих типов дефектов: $\nu = 0,4 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$. Энергия когезии, приходящаяся на атом, $E_{coh} = 4,85 \text{ эВ}$ [6].

В подходе АкМК удобно использовать модель связей. В этой модели паре узлов решетки ставится в соответствие энергия, значение которой зависит от типа атомов (дефектов), расположенных в данных узлах, и от расстояния между ними. В простейшем случае, когда имеется всего один тип атомов и учитываются связи только между ближайшими соседями, энергия образования вакансии как энергия, необходимая для переноса атома на поверхность, совпадает с энергией когезии на атом [8]. Авторы приняли, что каждое соседство титана с вакансией добавляет $0,4042 \text{ эВ}$ к энергии системы. При этом энергия системы с одной вакансией в ГЦК подрешетке оказывается равной $12 \cdot 0,4042 = 4,8504 \text{ эВ}$ (то же для одного междуузлия) и совпадает по значению с энергией когезии. Энергия дивакансии (димеждуузлия) $E_2 = 2 \cdot 11 \cdot 0,4042 = 8,924 \text{ эВ}$, что меньше энергии двух отдельстоящих вакансий (междуузлий) $2E_1 = 2 \cdot 12 \times 0,4042 = 9,7008 \text{ эВ}$ на значение энергии связи дивакансии (димеждуузлия) $E_2^b = 2E_1 - E_2 = 0,8084 \text{ эВ}$. Близкое значение энергии связи димеждуузлия $E_2^b = 0,82 \text{ эВ}$, полученное методом функционала электронной плотности, свидетельствует о правильности используемой модели связей.

В КД геометрические размеры кластеров определялись с использованием представления об их сферичности: $R_n = a(3n/16\pi)^{1/3}$ при $n > 1$ и $R_1 = 0$. Например, радиус реакции осаждения одиночного междоузлия на кластер размером n принимался равным $R_{n,1}^{i,i} = a(3n/16\pi)^{1/3} + a/\sqrt{2}$. Радиусы реакций могут быть рассчитаны с использованием подхода АкМК. Для этого создается равномерное распределение атомов в объеме V . Их концентрация C меняется за счет диффузионного стока на абсолютно поглощающий кластер, размер которого n остается постоянным. Ситуация моделируется уравнением $\frac{dC}{dt} = -4\pi \left(R_n + \frac{a}{\sqrt{2}} \right) \frac{DC_s C}{\Omega} \equiv \frac{1}{\gamma} R_{n,1}^{i,i} C$ с начальным условием $C(t=0) = C_0$, совпадающим с (2) в части описания реакций второго порядка. В этом уравнении D — коэффициент диффузии, $C_s = 1/(4V)$ — концентрация стоков, объем измеряется в единицах объема элементарной ячейки 4Ω (аналогичным способом радиус реакции вычислялся методом молекулярной динамики в работах [9, 10]).

На рис. 4 изображено изменение со временем логарифма обратной концентрации атомов, стекающих на кластер размером 5, полученное с использованием подхода АкМК. Координаты выбраны таким образом, что угол наклона имеет значение $R_{5,1}^{i,i}$ в единицах постоянной решетки a . Результаты расчетов радиусов реакций кластеризации одиночных междоузлий на кластерах малого размера приведены на рис. 5 совместно с линией $R_{n,1}^{i,i} = a(3n/16\pi)^{1/3} + a/\sqrt{2}$, значения которой использовались в КД. Завышение скоростей реакции при использовании представления о сферичности кластеров приводит к систематическому ускорению кинетики в подходе КД по сравнению с АкМК. Сильнее всего это проявляется на начальных этапах расчета, когда велика доля кластеров малого размера, для которых максимальна несферичность.

Отдельное исследование показало, что кинетика дефектов на решетке в действительности отличается от кинетики реакций второго порядка: константы скоростей реакций $k_{m,n}$ зависят от концентраций реагентов. Поскольку подтверждается линейная зависимость констант скоростей реакций от коэффициентов диффузии компонентов, будем по-прежнему выделять множитель 4π , но теперь вести речь об эффективном радиусе реакций R_n^{eff} (3). Радиус реакции возрастает при увеличении концентрации стоков C_n (рис. 6, а) или, что то же самое, уменьшении среднего расстояния между ними (рис. 6, б). На рис. 6 приведены результаты расчета радиуса реакции при стоке атомов на кластер, занимающий положения на решетке внутри сферы радиусом a . Такой кластер состоит из 19 атомов и имеет в действительности форму октаэдра, поэтому предельное значение R_{19} (при малых концентрациях) оказывается меньше, чем должно быть для сферического кластера. Игнори-

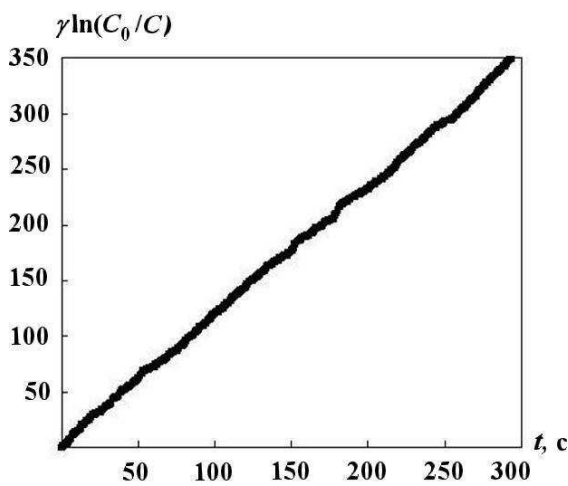


Рис. 4. Расчет радиуса $R_{5,1}^{i,i}$ реакции с использованием подхода АкМК по тангенсу угла наклона линии логарифма обратной концентрации междоузлий в зависимости от времени, $C_s = 1,6 \cdot 10^{-5}$

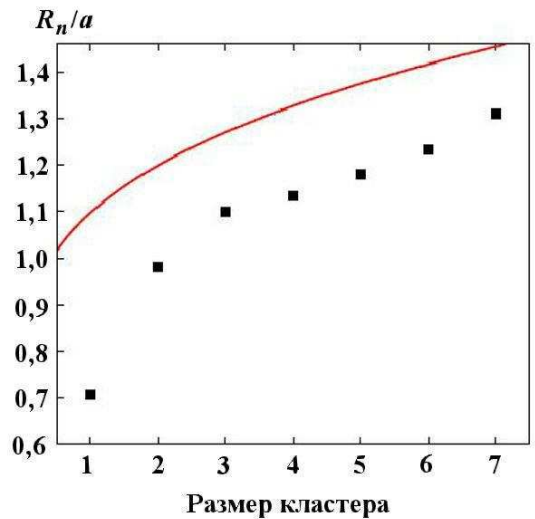


Рис. 5. Сравнение радиусов реакций кластеризации, рассчитанных с использованием АкМК, с вычисленными по формуле $R_{n,1}^{i,i} = a(3n/16\pi)^{1/3} + a/\sqrt{2}$, $C_s = 1,6 \cdot 10^{-5}$: ■ — АкМК; — — КД

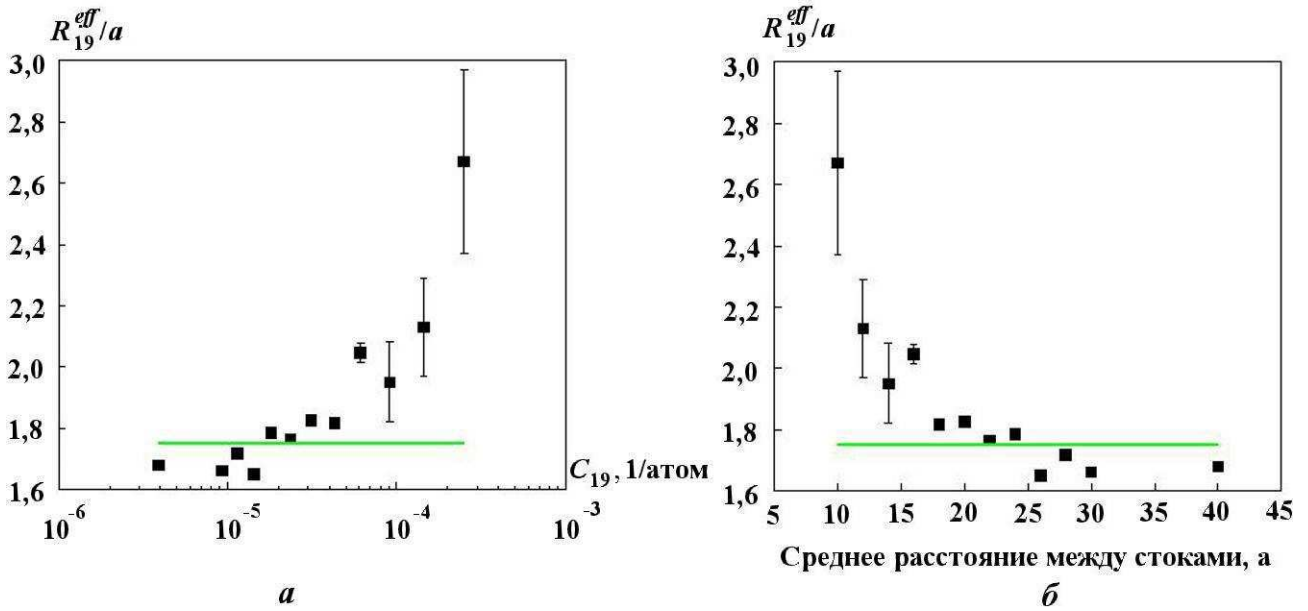


Рис. 6. Зависимости константы скорости реакции (эффективного радиуса в единицах постоянной решетки) при осаждении одиночных междоузлий на кластеры размером 19: *a* — от концентрации стоков; *б* — от среднего расстояния между стоками; ■ — АкМК; — — $R_{19}^{eff} = 1,75a$ (принято в КД в предположении сферичности стока); | — максимальные отклонения от среднего значения в серии расчетов

рование в КД того факта, что скорости реакций растут вместе с концентрациями стоков, приводит к замедлению кинетики в КД по сравнению с АкМК.

Коэффициент диффузии дефекта по трехмерной решетке равен

$$D_X = \frac{d^2 \Gamma_X}{6} \quad (6)$$

при длине d элементарного перехода и частоте переходов Γ_X (1). Для точечного дефекта количество вариантов совершить такой переход $Z = Z_{coord} = 12$ и $d = d^{diff} = a/\sqrt{2}$, так что коэффициент диффузии междоузлия (вакансии) $D_1^{i(v)} = a^2 \nu \exp\left(-\frac{E_0^{ai(v)}}{kT}\right)$. Легко видеть, что димеждоузлия

(дивакансии) также являются подвижными дефектами. Для них $Z = 2 \cdot 4 = 8$; $d^2 = a^2/8$. Поэтому $D_2^{i(v)} = D_1^{i(v)}/6$. Результаты расчетов по АкМК показывают, что кластеры размером в три элементарных дефекта в основном пребывают в форме треугольника (каждый дефект соседствует с двумя другими), центр масс которого не покидает пределов тетраэдра, изображенного на рис. 3, б. Моделирование с использованием АкМК также показало, что в 9/10 случаев кластер из четырех дефектов собирается в форму типа сдвоенных треугольников (см. рис. 3, а) и в остальных случаях — в форму с меньшей энергией в виде тетраэдра. Часто встречающаяся форма оказывается к тому же подвижной с коэффициентом диффузии, который близок к значению $d_4^{i(v)} = D_1^{i(v)}/(3 \cdot 16)$, где D_1 — коэффициент диффузии междоузлий в гидриде титана при температуре 600 К (рис. 7). Подвижность указанных кластеров есть следствие используемой в подходе АкМК модели, в частности, числовые множители в выражениях для $D_2^{i(v)}$ и $d_4^{i(v)}$ свойственны именно ГЦК решетке. В качестве коэффициента диффузии кластеров размером 4 в КД использовалось значение $D_4^{i(v)} = (9/10)D_1^{i(v)}/48$. Других подвижных кластеров не выявлено.

В рамках модели связей можно оценить скорости реакций диссоциации. Для разрыва димера один из двух дефектов, колеблющихся с частотой ν , должен тепловым образом преодолеть барьер $E_0^a + E_2^b$, причем есть 7 вариантов разрыва (см. рис. 3). Таким образом скорость диссоциации

димера $k_2^{diss} = 2 \cdot 7\nu \exp\left(-\frac{E_0^a + E_2^b}{kT}\right)$, что с точностью 10% совпадает с результатом расчета числа распадов димера в единицу времени в АкМК. Треугольный кластер может распаться, либо сразу разорвав двойную связь, либо в два этапа: с образованием разомкнутой цепочки и ее дальнейшим разрывом. Оба варианта характеризуются темпом k_3^{diss} порядка $A\nu \exp\left(-\frac{E_0^a + 2E_2^b}{kT}\right)$ с префактором $A \simeq 100$. В силу особенности строения кластера размером 4 для его разрыва требуется также преодолеть барьер в $E_0^a + 2E_2^b$, однако с чуть меньшим префактором. Для диссоциации любого большего кластера в компактной конфигурации требуется разорвать по крайней мере три связи (если мономер отрывается от угла), а чаще четыре (отрыв от плоской границы), что соответствует преодолению энергетических барьеров $E_0^a + 3E_2^b$ и $E_0^a + 4E_2^b$ соответственно и делает темп такой реакции в гидриде титана исчезающе малым.

Коэффициенты α_n и β_n в (2) также могут быть легко получены в рамках АкМК на решетке. Для кластеров размером $n \geq 6$ использовались рекуррентные соотношения $\alpha_n = 33 + 4(n - 6)$; $\beta_n = 20 + 3(n - 6)$.

3. Результаты

При описании радиационной поврежденности изменение механических свойств испытуемых материалов связывают с накоплением точечных дефектов и их комплексов. Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволяет получить представление о концентрациях и характерных размерах дефектов, образующихся в толще материала при его облучении. Поэтому модели поврежденности должны воспроизводить и предсказывать распределения по размерам образующихся дефектов. В приведенных ниже расчетах поврежденности при разных температурах в КД изменялся только коэффициент диффузии.

$T = 600$ К. При использовании подхода АкМК расчеты производились в ячейке размером $100a \times 100a \times 100a$ (4 000 000 узлов основной решетки). При температуре 600 К частота диффузионных переходов (1) междоузлий $\Gamma^i = 20\,000 \text{ с}^{-1}$ значительно превышает скорость образования дефектов G , поэтому слагаемые в фигурных скобках (2) вносят малый вклад в кинетику междоузлий. Отдельные междоузлия быстро находят стоки.

На рис. 8, а (см. также цветную вкладку) линия C_2^* описывает выход на стационарное значение концентрации междоузлий по реакции их взаимного объединения. Стационарное значение $C_1^{i*} = \sqrt{G/k_{1,1}^{clus}}$ достигается за время $t = C_1^{i*}/G \sim 0,5 \text{ с}$. Чуть позже ($t = \sqrt{1/Gk_{1,1}^{rec}} \sim 0,8 \text{ с}$) закон накопления вакансий начинает отличаться от линейного (линия Gt на рис. 8, а), что свидетельствует о начале рекомбинации. Дальнейшее снижение концентрации одиночных междоузлий связано с их рекомбинацией на вакансиях, а также с осаждением на кластерах растущего размера. Когда число одиночных междоузлий становится меньше количества кластеров, рост концентрации последних сильно замедляется (рис. 8, б, см. также цветную вкладку), при этом, кластеры продолжают увеличиваться в размерах. Начальный закон увеличения концентрации кластеров, связанный с диффузионным объединением отдельных междоузлий, имеет вид $\propto t^3$ (линия C_c на рис. 8, б). Закон накопления вакансионных пор определяется исключительно слагаемыми в фигурных скобках (2),

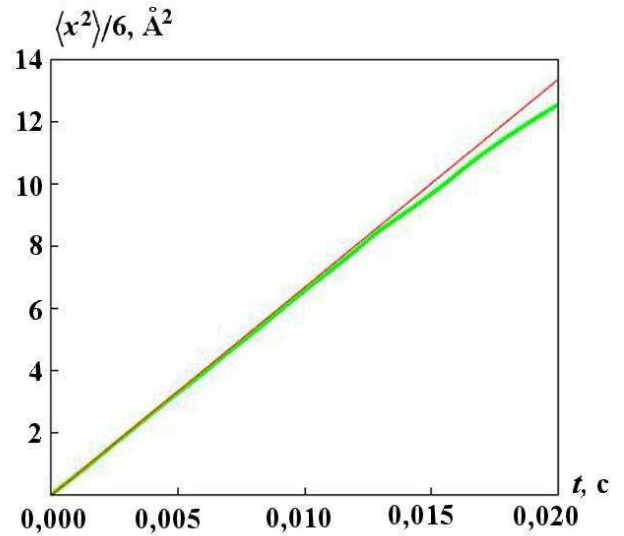


Рис. 7. Рассчитанные в рамках АкМК $1/6$ среднеквадратичного отклонения подвижного кластера размером 4 (—) и прямая с углом наклона $D_1/(6 \times 32)$ (—)

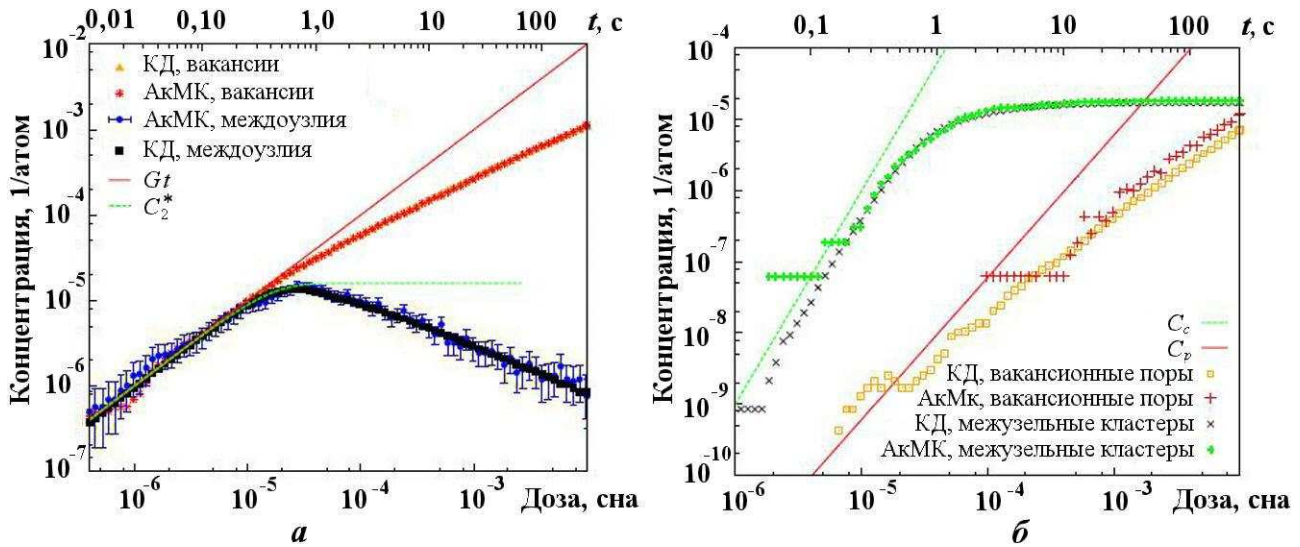


Рис. 8. Эволюция концентраций точечных дефектов (а) и их комплексов (б) в гидриде титана при температуре $T = 600$ К и скорости набора дозы $G = 4 \cdot 10^{-5}$ сна/с

так как диффузия вакансий пренебрежимо мала. Этот закон также имеет степенной характер, но с меньшим показателем: $\propto t^2$ (линия C_p на рис. 8, б). Отклонение от квадратичного закона накопления связано с активной рекомбинацией междуузлий на порах — ко времени окончания решения уравнений КД в системе не образуется ни одной поры размером больше 3 вакансий (при температуре $T = 400$ К и той же дозе успевают образоваться поры размером в 6 вакансий). Указанные на рисунке разбросы значений соответствуют одному стандартному отклонению, представленному в виде $\sqrt{N_X}/N_{tot}$, где N_X — число дефектов типа X ; N_{tot} — число узлов кристаллической решетки в расчетной ячейке. Все концентрации нормированы на N_{tot} .

Важным результатом моделирования является построение зависимости от времени среднего размера кластера, а также получение распределений кластеров по размерам (рис. 9, см. также цветную вкладку). Средний размер кластеров вычислялся как отношение суммарного количества междуузлий в кластерах к числу кластеров; распределение нормировалось на полное число дефектов данного вида. На момент окончания расчета средний размер кластеров в системе составил $\sim 0,7$ нм, расчетная ячейка АкМК содержала 76 междуузельных кластеров; в расчете КД успело образоваться 42 714 междуузельных дефектов.

Решение уравнений КД заняло примерно 15 минут в объеме $5 \cdot 10^{-20}$ м³, подход АкМК потребовал 22 часа.

$T = 400$ К. Расчет с использованием подхода АкМК при температуре $T = 400$ К проводился в ячейке размером $80a \times 80a \times 80a$ (2 048 000 атомов) и продолжался 70 мин. Система уравнений КД считалась 100 мин в объеме $5 \cdot 10^{-20}$ м³. При понижении температуры диффузионные скачки происходят реже, что позволяет производить расчеты поврежденности до больших значений дозы. На рис. 10 (см. также цветную вкладку) приведены кривые изменения концентрации точечных дефектов и их комплексов при температуре $T = 400$ К. Видно, что кинетика накопления дефектов аналогична случаю $T = 600$ К, но смены режимов эволюции концентраций происходят позже и при больших концентрациях. Увеличение комплексов в размере (рис. 11, см. также цветную вкладку) происходит медленнее также за счет медленной диффузии точечных дефектов. опережение роста среднего размера кластеров в АкМК по сравнению с КД авторы связывают с ощутимым увеличением радиусов реакций при достигнутых в расчетах концентрациях стоков (см. рис. 6).

Сравнить разные температурные режимы можно по рис. 12. На нем изображены расчетные ячейки АкМК к моменту набора дозы в 0,01 сна при разных температурах. Соответствующие этой дозе распределения междуузельных кластеров по размерам, также полученные в рамках АкМК, показаны на рис. 13. Видно, что при одинаковой дозе и большей температуре концентрация дефектов меньше.

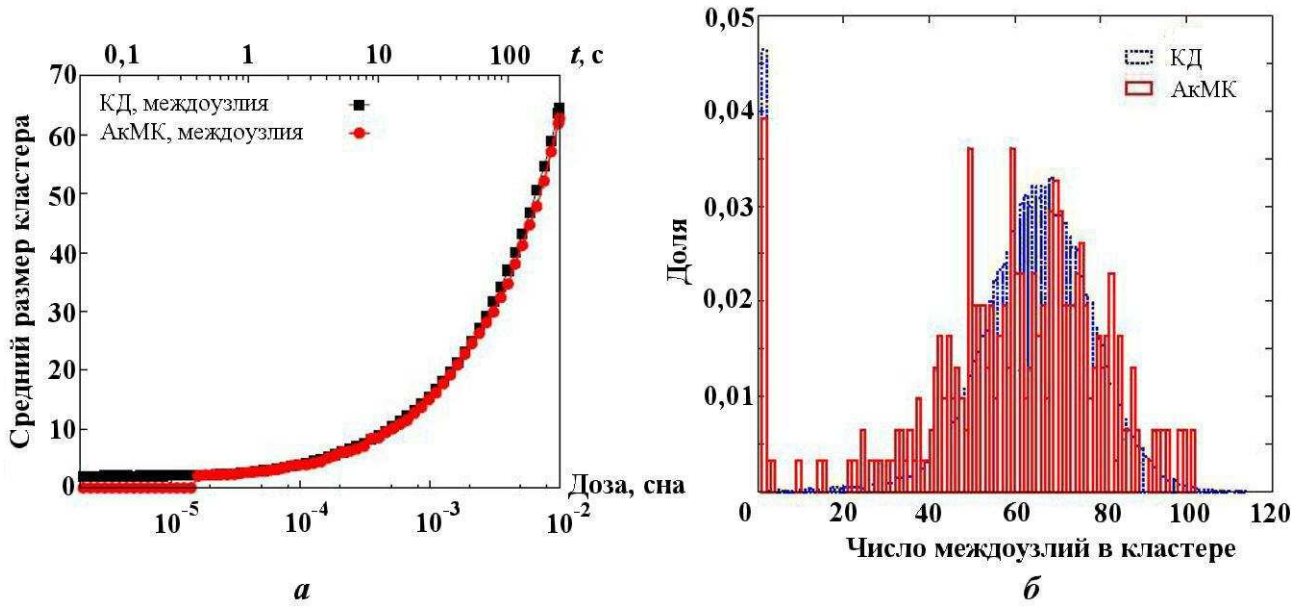


Рис. 9. Расчет роста среднего размера междоузельных кластеров в гидриде титана при температуре $T = 600$ К и скорости набора дозы $G = 4 \cdot 10^{-5}$ сна/с (а) и распределение междоузельных кластеров (б) на момент окончания этого расчета (250 с, или 0,01 сна)

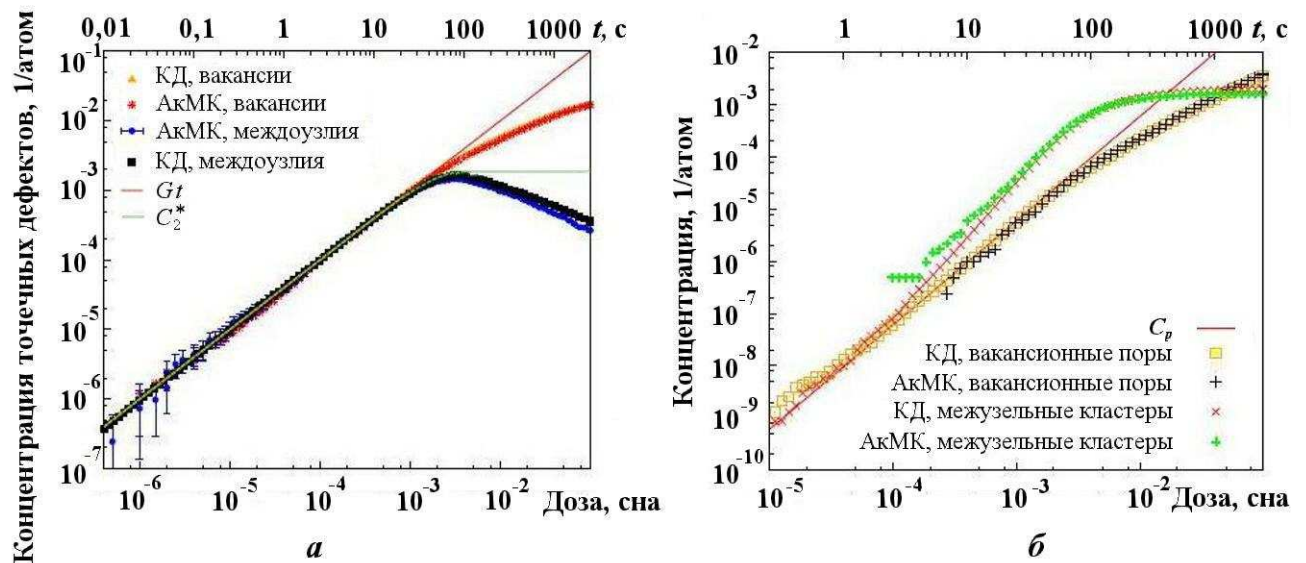


Рис. 10. Эволюция концентраций точечных дефектов (а) и их комплексов (б) в гидриде титана при температуре $T = 400$ К и скорости набора дозы $G = 4 \cdot 10^{-5}$ сна/с

Закключение

Проведено моделирование радиационно-индуцированного накопления дефектов в титановой под решетке гидрида титана с использованием подходов КД и АкМК. В исследуемом диапазоне температур 300–600 К оба подхода дают хорошее согласие друг с другом. В систему уравнений КД добавлены слагаемые (в фигурных скобках системы (2)), учитывающие уменьшение доли объема, свободного от дефектов, а также уменьшение скорости образования новых дефектов. Это обеспечивает согласие двух подходов между собой в моделировании кинетики при низкой температуре (см. рис. 1, 2).

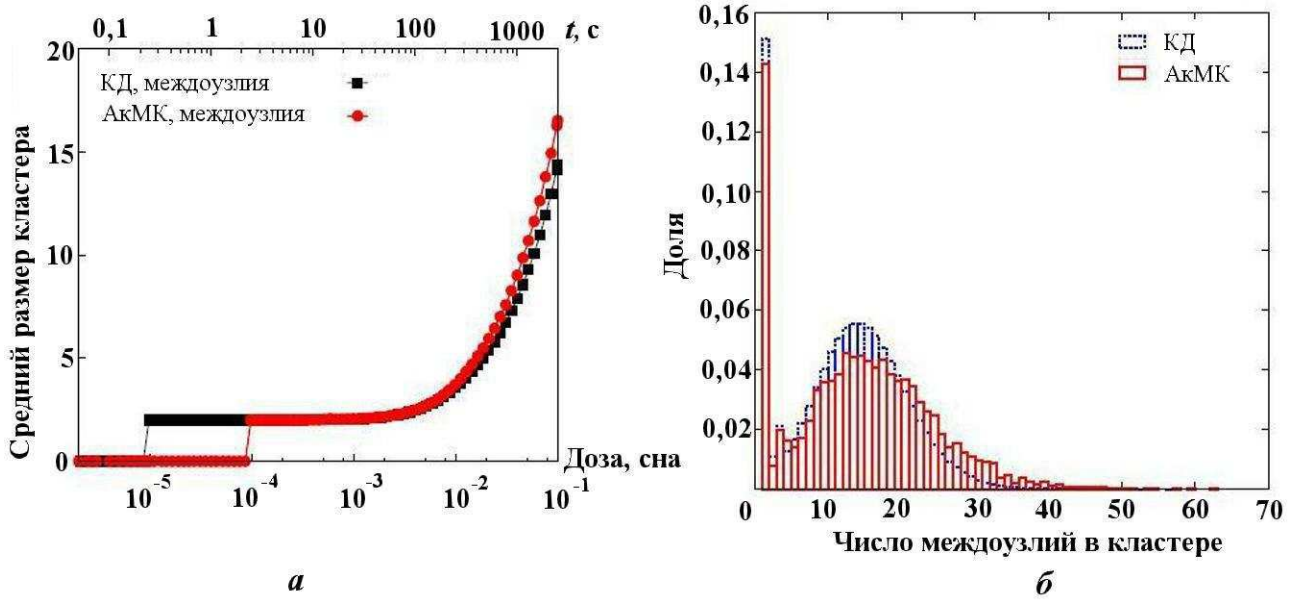


Рис. 11. Расчет роста среднего размера междуузельных кластеров в гидриде титана при температуре $T = 400$ К и скорости набора дозы $G = 4 \cdot 10^{-5}$ сна/с (а) и распределение междуузельных кластеров (б) на момент окончания этого расчета (2 500 с, или 0,1 сна)

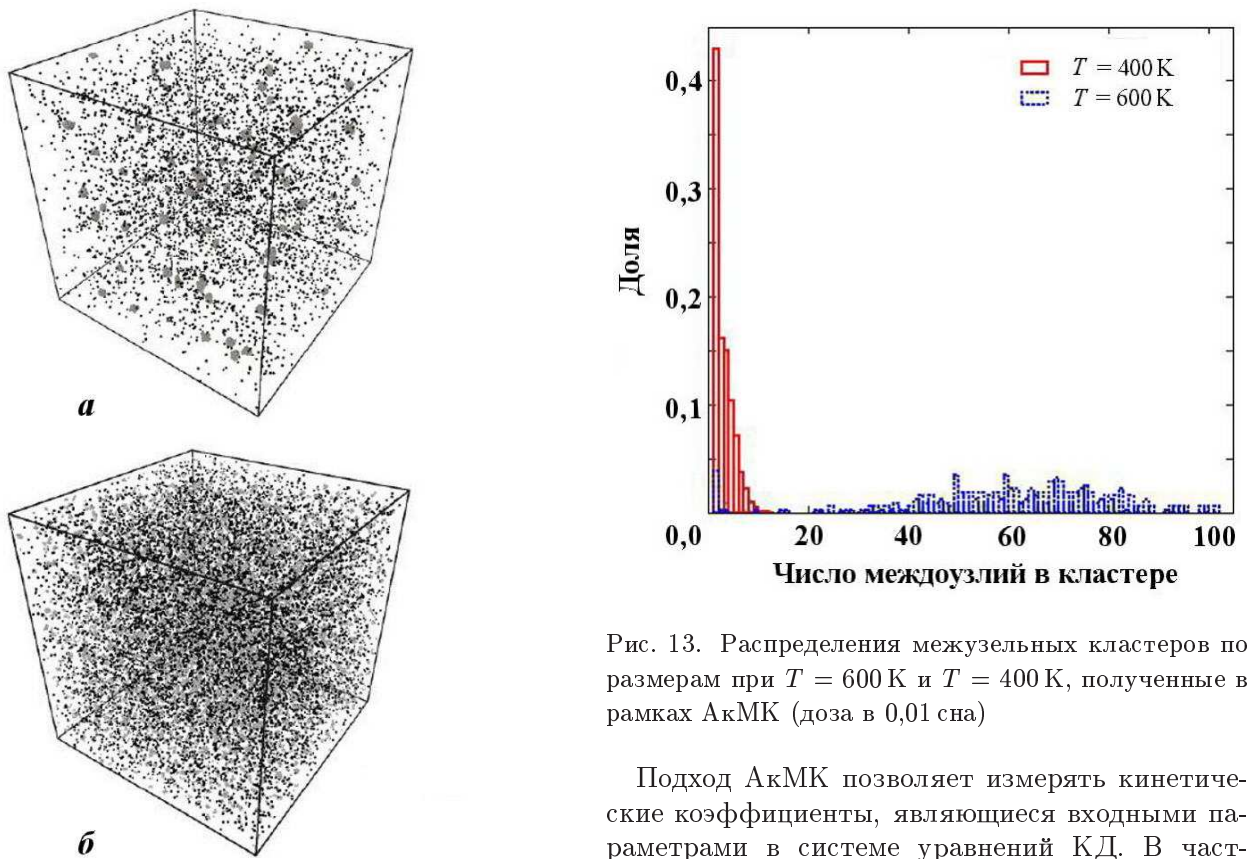


Рис. 12. Визуализация расчетных ячеек (черный цвет — вакансии и вакансионные поры; серый — междуузельные кластеры) в АкМК к моменту набора дозы в 0,01 сна при $T = 600$ К (а) и $T = 400$ К (б)

Рис. 13. Распределения междуузельных кластеров по размерам при $T = 600$ К и $T = 400$ К, полученные в рамках АкМК (доза в 0,01 сна)

Подход АкМК позволяет измерять кинетические коэффициенты, являющиеся входными параметрами в системе уравнений КД. В частности, были измерены коэффициенты диффузии кластеров, "константы" скоростей реакций диссоциации, кластеризации и рекомбинации дефектов. Выявлено, что радиусы реакций кластеризации и рекомбинации зависят от concentra-

ции стоков (см. рис. 6). АкМК дает представление о пространственном распределении дефектов. КД позволяет моделировать поврежденность вплоть до больших доз с надежной статистикой. Надежность предсказаний КД возрастает с увеличением подвижности дефектов.

Авторы признательны коллегам — сотрудникам Центра фундаментальных и прикладных исследований ВНИИА М. Ю. Ромашке, О. В. Сергееву, А. Э. Муханову, С. И. Глазырину за участие в обсуждении результатов и помощь в решении технических вопросов.

Расчеты проведены на вычислительном кластере ВНИИА.

Список литературы

1. Voter A. Introduction to the kinetic Monte Carlo method // Rad. Eff. Solids. 2007. Vol. 235. P. 1–23.
2. Bortz A. B., Kalos M. H., Lebowitz J. L. A new algorithm for Monte Carlo simulation of ising spin systems // J. Comp. Phys. 1975. Vol. 17. P. 10.
3. Plimpton S., Battaile C., Chandross M. et al. Crossing the Mesoscale No-Man's Land via Parallel Kinetic Monte Carlo. October 2009. <http://spparks.sandia.gov/pdf/sand09.pdf>.
4. Туницкий Н. Н., Каминский В. А., Тимашев С. Ф. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972.
5. Gillespie D. T. Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions // J. Phys. Chem. 1977. Vol. 81, No 25. P. 2340–2361.
6. Kuksin A. Yu., Rokhmanenkov A. S., Yanilkin A. V. Atomistic simulation of diffusion of hydrogen in titanium hydrides TiHx // Gordon Research Conf. "Hydrogen-Metal Systems". Lucca, Italy. July 14–19, 2013.
7. Мюллер В., Блэкледж Д., Либовиц Дж. Гидриды металлов. М.: Атомиздат. 1973.
8. Коптелов Э. А. Радиационные эффекты в твердых телах. Т. 1. М.: Изд. отд. ИЯИ РАН, 2001.
9. Insepov Z., Rest J., Kuksin A. et al. Derivation of kinetic coefficients by atomistic methods for studying defect behavior in Mo // J. Nucl. Mat. 2012. Vol. 425. P. 41–47.
10. Yanilkin A., Insepov Z., Norman G. et al. Atomistic simulation of clustering and annihilation of point defects in molybdenum // Defect and Diffusion Forum. 2012. Vol. 323-325. P. 95–100.

Статья поступила в редакцию 29.05.15.

SIMULATION OF THE RADIATION-INDUCED ACCUMULATION OF POINT DEFECTS IN TITANIUM HYDRIDE USING THE KINETIC MONTE CARLO METHOD / V. A. Khlebnikov, A. V. Yanilkin (N. L. Dukhov VNIIA, Moscow).

The paper presents simulation results for the generation and evolution of defects in titanium targets of pulse neutron sources during their operation. Two approaches are compared: the explicit description of atomic diffusion on a rigid lattice and solution of a system of kinetic equations of the cluster dynamics. The kinetic Monte Carlo method is used in the both approaches. The time dependencies have been obtained for the concentrations of point defects and their aggregates, the size distribution of aggregates has been constructed.

Keywords: radiation damage, the kinetic Monte Carlo method, cluster dynamics, SPPARKS program package.
