

PACS numbers: 05.65.+b, 07.05.Tr, 61.72.Bb, 61.72.J-, 61.80.Az, 71.15.Nc, 89.75.Fb

## Мультимасштабне моделювання самоорганізації нерівноважних точкових дефектів в опромінюваному $\alpha$ -цирконії

В. О. Харченко\*, І. О. Лисенко\*, О. М. Щокотова\*, А. І. Баштова\*,  
Д. О. Харченко\*, Ю. М. Овчаренко\*, С. В. Кохан\*, Х. Wu<sup>†</sup>,  
В. Wen<sup>‡</sup>, L. Wu<sup>‡</sup>, W. Zhang<sup>‡</sup>

\**Институт прикладної фізики НАН України,  
вул. Петропавлівська, 58,  
40000 Суми, Україна*

<sup>†</sup>*The First Institute, Nuclear Power Institute of China,  
328 the 1st Section, Changshundadao Road,  
Shuangliu, Chengdu, China*

Дану роботу присвячено всебічному детальному дослідженню чистого цирконію з нерівноважними точковими дефектами, які продукуються опроміненням, в рамках схеми мультимасштабного моделювання з використанням квантово-механічних метод, молекулярної динаміки та метод Монте-Карло, заснованих на Ланжевенівій динаміці. В рамках розрахунків з перших принципів досліджено структурні, електронні та енергетичні властивості чистого цирконію з ізольованими вакансіями та їх кластерами. Обговорюється зміна параметрів ґратниці у чистому цирконії з різною концентрацією ізольованих вакансій і різними конфігураціями бі- та тривакансій. Встановлено енергію формування ізольованої вакансії у чистому цирконії. Проаналізовано стабільність невеликих кластерів вакансій, що містять бівакансії, які характеризуються різними віддалями між двома вакансіями, та тривакансії різної конфігурації. Одержано розподіл електронної густини, енергетичний спектр і поверхню Фермі для чистого цирконію з ізольованою вакансією. Встановлено залежність енергії Фермі кристалу цирконію, елементарна комірка якого містить кластер вакансій, від кількості вакансій у кластері. В рамках використання метод моделювання молекулярної динаміки вивчаються процеси утворення, розвитку та відпалу каскадів пошкоджень при різних значеннях енергії первинно вибитого атома, напрямках його руху та температури в кристалах чистого цирконію. Детально досліджено статистичні та геометричні властивості каскадів. Показано можливість каналювання при розвитку каскадів, що приводить до утворення краудіонів. Встановлено зміну статистичних власти-

востей кристалу цирконію під час створення каскаду. Проаналізовано зміну енергії формування точкових дефектів і вакансійних комплексів при зміні температури зразка. Вивчено просторову самоорганізацію ансамблю точкових дефектів у  $\alpha$ -цирконії, опроміненому швидкими нейтронами за допомогою теорії реакційних швидкостей. Тут враховано еластичні властивості середовища за наявності дефектів та динаміку густини стоків. Розглянуто динаміку системи з однорідним розподілом точкових дефектів і просторово розподілену систему за різних режимів опромінення (шляхом зміни температури опромінення та швидкості дефектоутворення). Встановлено умови реорганізації нерівноважних вакансій, що продукуються внаслідок опромінення, у кластери. Досліджено розподіл пружних полів при самоорганізації вакансійного ансамблю у чистому цирконії за умови зсувної і циклічної деформації та вивчено вплив опромінення на напружено-деформований стан цирконію.

This work is devoted to a comprehensive detailed study of a pure zirconium with non-equilibrium point defects induced by irradiation within the framework of the multiscale modelling scheme by using quantum-mechanics methods, molecular dynamics, and the Monte-Carlo methods based on the Langevin dynamics. By using *ab-initio* calculations, the structural, electronic, and energy properties of a pure zirconium with isolated vacancies and their clusters are studied. The lattice-parameter change in pure zirconium with different concentrations of isolated vacancy and different configurations of di- and trivacancies is discussed. The vacancy-formation energy in a pure zirconium is obtained. Stability of small vacancy clusters containing divacancy characterized by different distances between two vacancies as well as trivacancies of different configuration is analysed. Distributions of electron density, band structure, and Fermi surface for pure zirconium with isolated vacancy are studied in detail. We calculate the dependence of the Fermi energy of a zirconium crystal, whose unit cell contains a vacancy cluster, on the number of vacancies in the cluster. Cascade formation, development, and annealing in pure zirconium crystals irradiated in different irradiation conditions are studied within the framework of the molecular-dynamics simulations. Statistical and geometric properties of cascades are examined in detail by varying sample temperature, energy of primary knocked atom, and direction of its motion. A possibility of channelling at cascades' development resulting in formation of crowdions is shown. A change in statistical properties of the crystal during cascade development and relaxation time of cascades is calculated. Dependence of formation energy of point defects and vacancy clusters on temperature is discussed. Spatial self-organization of an ensemble of point defects in  $\alpha$ -zirconium irradiated by fast neutrons by using reaction rate theory is studied. In our consideration, we take into account elastic properties of the medium due to defects' presence and sink density dynamics. We consider dynamics of the system with uniform distribution of point defects and spatially extended system at different irradiation regimes (by varying irradiation temperature and dose rate). As found, the point defects' patterning is accompanied by a formation of vacancy clusters. The distribution of elastic fields with the

self-organization of a vacancy ensemble in a pure zirconium subjected to shear and cyclic deformation and the impact of irradiation on the mode of deformation of zirconium are studied.

В данной работе проводится всестороннее детальное исследование чистого циркония с неравновесными точечными дефектами, генерируемыми облучением, в рамках схемы мультимасштабного моделирования с использованием квантово-механических методов, молекулярной динамики и методов Монте-Карло, основанных на ланжевеновской динамике. В рамках расчётов из первых принципов исследованы структурные, электронные и энергетические свойства чистого циркония с изолированными вакансиями и их кластерами. Обсуждается изменение параметров решётки в чистом цирконии с различной концентрацией изолированных вакансий и различными конфигурациями ди- и тривакансий. Рассчитана энергия формирования изолированной вакансии в чистом цирконии. Проанализирована стабильность небольших кластеров вакансий, содержащих бивакансии, характеризующиеся различными расстояниями между двумя вакансиями, и тривакансии различной конфигурации. Получены распределение электронной плотности, энергетический спектр и поверхность Ферми для чистого циркония с изолированной вакансией. Установлена зависимость энергии Ферми кристалла циркония, элементарная ячейка которого содержит кластер вакансий, от количества вакансий в кластере. В рамках использования методов моделирования молекулярной динамики изучаются процессы образования, развития и отжига каскадов повреждений при различных значениях энергии первично выбитого атома, направлениях его движения и температуры в кристаллах чистого циркония. Подробно исследованы статистические и геометрические свойства каскадов. Показана возможность каналирования при развитии каскадов, что приводит к образованию краудионов. Проанализировано изменение статистических свойств кристалла при формировании каскада. Установлено изменение энергии формирования точечных дефектов и вакансионных кластеров при изменении температуры образца. Изучена пространственная самоорганизация ансамбля точечных дефектов в  $\alpha$ -цирконии, облучаемом быстрыми нейтронами с помощью теории реакционных скоростей. Здесь учтены эластичные свойства среды при наличии дефектов и динамика плотности стоков. Рассмотрена динамика системы с однородным распределением точечных дефектов и пространственно распределённая система при различных режимах облучения (путём изменения температуры облучения и скорости дефектообразования). Установлены условия реорганизации неравновесных вакансий, продуцируемых в результате облучения, в кластеры. Исследовано распределение упругих полей при самоорганизации вакансионного ансамбля в чистом цирконии при сдвиговой и циклической деформации и изучено влияние облучения на напряжённо-деформированное состояние циркония.

**Ключові слова:** дефекти, енергія формування, електронні властивості, опромінення, каскади, кластери, розрахунки з перших принципів, молекулярна динаміка, теорія реакційних швидкостей.

**Keywords:** defects, binding energy, electronic properties, irradiation, cascades, clusters, *ab-initio* calculations, molecular dynamics, reaction rate theory.

**Ключевые слова:** дефекты, энергия формирования, электронные свойства, облучение, каскады, кластеры, расчёты из первых принципов, молекулярная динамика, теория реакционных скоростей.

(Отримано 10 серпня 2017 р.)

## 1. ВСТУП

Надійність роботи сучасних атомних електростанцій визначається поведінкою конструкційних матеріалів в умовах одночасного впливу потоку випромінювальних частинок, високих температур, статичних та динамічних навантажень [1]. Зростаючі вимоги до безпеки ядерних реакторів разом із створенням нових концепцій передбачають цілеспрямований пошук матеріалів, що є стійкими до радіаційного впливу, та розробку фізично обґрунтованих моделей їх поведінки в таких нерівноважних умовах. Відомо, що у металах при опроміненні внаслідок проходження каскадів зіткнень за рахунок взаємодії частинок високої енергії з атомами ґратниці виникає мікроскопічна (від 1 до 10 нм) область пошкодження з високою локальною концентрацією точкових дефектів (вакансій та міжвузлових атомів). У результаті виникнення та релаксації каскадних областей пошкодження спостерігаються такі явища, як: аморфізація, відпал дефектів, зародження нової фази та вакансійних кластерів, вакансійних петель, дефектів пакування тощо. Як результат, в матеріалі відбуваються мікροструктурні перетворення, які впливають на його фізико-механічні властивості. З експериментальних і теоретичних досліджень чистих металів і сплавів, які використовуються в атомній енергетиці, добре відомо, що нерівноважні точкові дефекти, які формуються при опроміненні, можуть взаємодіяти і в процесі самоорганізації можуть формувати кластери дефектів. Такі кластери виникають в результаті перегрупування пересиченого ансамблю нерівноважних точкових дефектів [1–6]. Ці дефекти можуть утворювати комплекси дефектів (бі- та тривакансії), комплекси міжвузлових атомів та ін. Під час дифузії вони можуть бути захоплені стоками, а саме дислокаціями, межами зерен, порами [7]. Взаємодія точкових дефектів призводить до компенсації внутрішніх напружень, що виникають при генерації точкових дефектів під час постійного впливу опромінення, що створює структурний безлад. Комплекси точкових дефектів, що мають шкали довжин порядку кількох параметрів ґратниці, можуть бути розподілені в об'ємі як однорідно, коли ймовірність знаходження

даного комплексу у певній області кристалу не залежить суттєво від його місцезнаходження, так і неоднорідно. В останньому випадку можна виділити певні області кристалу, які характеризуються підвищеною концентрацією точкових дефектів та їх комплексів. Такий неоднорідний розподіл даних комплексів означає, що існують області кристалу, збіднені на точкові дефекти (кристалічна матриця) та області, збагачені на вакансії/міжвузлові атоми, які утворюють кластери відповідних дефектів. Лінійний розмір цих кластерів менший за дифузійну довжину, тобто кілька нанометрів. Взаємодія цих кластерів може призвести до утворення пор та стінок дефектів.

Еволюція кластерів дефектів приводить до суттєвих змін мікроструктури, а також зумовлює перетворення механічних властивостей та корозійних властивостей, що викликані дією опромінення. Спостереження щодо дефектного упорядкування в ніклі та міді, що зазнавали впливу йонного опромінення ілюструють еволюцію періодичних стінок дефектів [8]. Детальне обговорення таких стінок дефектів було надано в роботі [9]. Формування стінок кластерів дефектів у полікристалічній та монокристалічній міді та ніклі спостерігалось при середніх температурах та високих дозах опромінення. Було показано, що між цими стінками можуть виникати зони кристалічної фази без дефектів. Кластери точкових дефектів можуть утворювати надґратниці, що повторюють структуру ґратниці зразка (матриці) [3–5, 10, 11]. Формування таких об'єктів можливе у двох випадках: невеликі кластери можуть виникати якщо два або більше дефектів одного сорту (вакансії або міжвузлові атоми) розташовані на відстанях кількох параметрів ґратниці, де їх агломерація зменшує пружну енергію кристалу; об'єкти нанометрового розміру (пори та стінки дефектів) можуть утворюватися, якщо концентрація дефектів перевищує певне критичне значення через пересичення точкових дефектів. Спостереження самоорганізації точкових дефектів у кластери, пори та утворення їх надґратниць було опубліковано у значній кількості робіт, присвячених експериментальним та теоретичним дослідженням опромінених твердих тіл (див., наприклад, [1, 2, 12–15] та посилання в них). Описані вище ефекти спостерігаються у більшості чистих металів і сплавів, що піддаються впливу опромінення.

Тверде тіло може розглядатись як складна система збуджень, напружень та дефектів, а його фізико-механічні властивості залежать від структури кристалічної ґратниці, системи дефектів (вакансій, міжвузлових атомів, дислокацій, пор, мікротріщин тощо) та напружень у ґратниці. Дефекти при взаємодії з кристалічною ґратницею призводять до виникнення пружних сил. Зокрема, вакансія намагається стягнути ґратниці навколо себе (сусі-

дні атоми зміщуються у напрямку до неї), тобто є відносно сильним центром розтягування, а міжвузловий атом, навпаки, викликає розширення ґратниці та є центром стиснення. Лінійні та об'ємні дефекти також породжують навколо себе пружні деформації та напруження. Крім того, всі дефекти зазнають дію напружень у твердому тілі та через пружне поле взаємодіють між собою. В такому разі для встановлення загальних закономірностей зміни структури й фізико-механічних властивостей, прогнозування стійкості матеріалів необхідним є сумісне дослідження еволюції дефектів і полів пружних напружень і деформацій у матеріалі.

Технологічні вимоги до радіаційно-стійких матеріалів, які використовуються в реакторній техніці та сучасних ядерних енергетичних установках, потребують розуміння фізичної природи та механізмів самоорганізації точкових дефектів у матеріалах, що піддаються впливу постійного опромінення. Важливо, що дослідження механізмів перегрупування точкових дефектів, які приводять до утворення нано- та мікроструктур, дають можливість визначити ліпші підходи до проєктування радіаційно-стійких матеріалів для ядерних установок. Комбінації експериментальних, теоретичних та емпіричних методів надають можливість пов'язати мікроструктуру матеріалу та його механічні й фізичні властивості. Тому фізичне розуміння процесів самоорганізації нано- та мікроструктур у матеріалах, що експлуатуються в установках атомної енергетики, є досить важливим. Відповідні дослідження дозволяють зв'язати динамічні нестабільності та еволюцію самоорганізованої структури дефектів (див. обговорення в роботі [6]). Основні ідеї, що використовуються при вивченні динамічних систем, широко використовуються для вивчення еволюції мікроструктури в матеріалах, що зазнають впливу опромінення. Було показано, що процеси формування структур дефектів пов'язані з колективною динамічною поведінкою точкових дефектів, які генеруються при опроміненні [2].

Матеріали, що використовуються в реакторній техніці, мають характеризуватися певним комплексом властивостей. Серед них одним із основних є малий переріз захвату теплових нейтронів. Ця характеристика визначає здатність матеріалу затримувати та поглинати нейтрони і, тим самим, запобігати розповсюдженню ланцюгової реакції каскаду зміщень. Найбільш вживаним матеріалом для реакторного приладобудування є цирконій. У чистого металевого цирконію переріз захвату теплових нейтронів складає 0,18 барна [16]. У зв'язку з цим цирконій використовується як основний матеріал для виготовлення оболонки паливних елементів (твелів) для реакторів на легкій та важкій воді. Цирконій має гарну корозійну стійкість до високих температур, води та пари високого тиску, характеризується механічною пластичністю, мі-

цністю при бомбардування нейтронами, нейтронною економією, що дозволяє виключити проблеми хемії води. Цирконій характеризується низькою розчинністю таких домішок, як фосфор, кремній, вуглець. Тому вивчення стопів на основі цирконію є актуальною проблемою в сучасному матеріалознавстві та реакторній техніці. Для вивчення еволюції мікроструктури дефектів в цирконієвих стопах з різною концентрацією різних типів леґувальних елементів при сталій дії опромінення першочерговою задачею є детальне всебічне дослідження дефектної мікроструктури в чистому цирконію в рамках використання декількох методів схеми багатомасштабного моделювання. Цей перший крок у вивченні еволюції дефектів у чистих матеріалах дозволяє зрозуміти роль головного механізму перебудови точкових дефектів, що супроводжується утворенням комплексів дефектів та їх агломерацією за рахунок взаємодії між ними.

На сьогоднішній день для чистого  $\alpha$ -цирконій, який характеризується гексагональною структурою з щільним пакуванням (ГЦП) певних чітких висновків щодо відносної стійкості різних вакансійних комплексів і кластерів не було зроблено ні з експериментів, ні з атомістичного моделювання. Крім того відкритими залишаються питання щодо морфології та властивостей кластерів точкових дефектів у ГЦП-металах.

У цій роботі ми представимо основні результати, щодо вивчення дефектної мікроструктури чистого  $\alpha$ -цирконію, з використанням схеми багатомасштабного моделювання. Спочатку ми розглядаємо структурні та електронні властивості кристалу цирконію з різною концентрацією ізольованих вакансій та вивчаємо енергетичні властивості кристалу з вакансійними комплексами, як то бі- та тривакансії. Одержані результати обчислюються за допомогою квантово-механічного формалізму (*ab-initio*-розрахунки). В рамках моделювання методами молекулярної динаміки ми досліджуємо динаміку розвитку каскадів у чистому цирконії, змінюючи енергію первинно вибитого атому (ПВА) і температуру. Тут ми проводимо статистичну аналізу структурного безладу, породженого процесами зіткнень. В рамках використання теорії швидкісних реакцій та моделювання методами Монте-Карло з використанням Ланжевенової динаміки ми досліджуємо еволюцію концентрації точкових дефектів при сталій дії опромінення у чистому  $\alpha$ -цирконії з утворенням кластерів вакансій. Тут ми окремо розглядаємо два випадки, пов'язані з рівномірним розподілом точкових дефектів та неоднорідним розподілом дефектів, беручи до уваги градієнти їх концентрацій та проаналізуємо розподіл пружних полів у опромінюваному цирконії на стадіях формування кластерів дефектів.

Роботу побудовано наступним чином. У розділі 2 представлено огляд існуючих експериментальних та теоретичних досліджень

щодо процесів формування кластерів точкових дефектів в опромінюваному цирконії та цирконієвих стопах та наведемо основні теоретичні методи та підходи, що використовуються для теоретичного дослідження та числового моделювання процесів утворення структур дефектів в опромінюваних матеріалах.

Результати розрахунків з перших принципів представлено у розділі 3. Тут спочатку представлено теоретичні методи, використані при вивченні структурних та електронних властивостей чистого кристалу цирконію (підрозділ 3.1). У підрозділі 3.2 представлено результати розрахунків для чистого  $\alpha$ -цирконію з різною концентрацією ізольованих вакансій. Результати щодо вивчення основних властивостей чистого  $\alpha$ -цирконію з бі- та тривакансіями різної конфігурації представлено у підрозділі 3.3.

Розділ 4 присвячено вивченню утворення дефектів у  $\alpha$ -цирконії в каскадах за допомогою моделювання методами молекулярної динаміки. Тут ми спочатку обговорюємо методи, використані в наших процедурах моделювання (підрозділ 4.1). У підрозділі 4.2 ми обговорюємо результати моделювання каскадів, де дано статистичний опис їх розвитку. Тут ми розглядаємо вплив енергії первинно вибитого атому, температури опромінення та напрямку ПВА на основні статистичні характеристики каскадів. У підрозділі 4.3 наведено результати щодо розрахунків енергії формування вакансії та малих кластерів вакансій за різних температур зразка.

У розділі 5 представлено результати, щодо динаміки перегрупування точкових дефектів в чистому  $\alpha$ -цирконії під час сталої дії опромінення за допомогою теорії швидкісних реакцій. Тут враховується стохастична динаміка генерації дефектів та динаміка стоків, що дозволяє описати реальну фізичну ситуацію перегрупування точкових дефектів при різних умовах опромінення. В підрозділі 5.1 наведено теоретичні основи таких досліджень. Динамічний модель для вивчення еволюції точкових дефектів та їх стоків обговорюється в підрозділі 5.2. Тут подано результати щодо дослідження однорідної системи точкових дефектів. У підрозділі 5.3 розглядається динаміка формування кластерів точкових дефектів в просторово-розподіленій системі в рамках числового моделювання. Динаміку пружної деформації та напруги на етапах формування кластерів точкових дефектів, вплив зсувної та циклічної деформацій досліджено в підрозділі 5.4.

Основні висновки представлено в останньому розділі 6.

## **2. РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНЕ УТВОРЕННЯ СТРУКТУР ДЕФЕКТІВ В МАТЕРІАЛАХ ПІД ВПЛИВОМ СТАЛОЇ ДІЇ ОПРОМІНЕННЯ**

Стопи на основі цирконію широко використовуються в ядерних



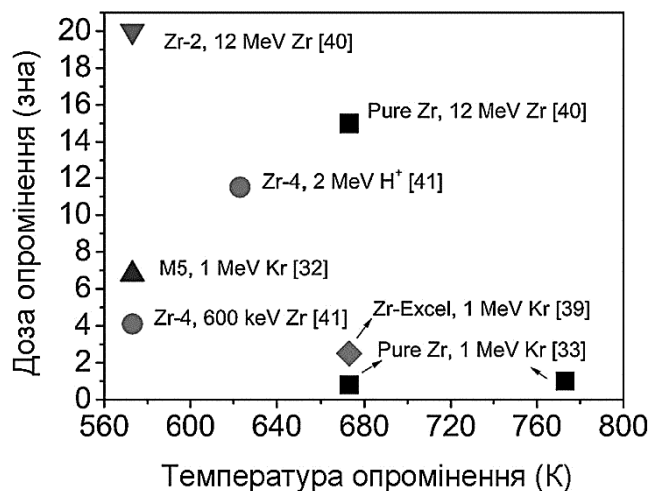
реакторах як конструкційні матеріали. Під час експлуатації вони піддаються впливу опромінення швидкими нейтронами. При цьому, в експериментальних дослідженнях для імітації пошкоджень, викликаних нейтронним опроміненням, використовується іонне опромінення. У підрозділі 2.1 ми коротко розглянемо результати експериментальних та теоретичних досліджень щодо пошкодження при нейтронному опроміненні цирконієвих стопів та вплив опромінення на мікроструктурну еволюцію цирконієвих стопів. У підрозділі 2.2 ми наведемо основні методи теоретичних розрахунків властивостей металічних систем та числового моделювання процесів еволюції ансамблю дефектів, що продукуються в наслідок дії опромінення.

## 2.1. Кластери точкових дефектів в опромінюваних матеріалах

Пошкодження при опроміненні це процес, в якому атоми, які вибиваються зі свого положення (вузла кристалічної ґратниці) високоенергетичною частинкою, що налітає, утворюють Френкелєву пару (вакансія + міжвузловий атом) в кристалічній ґратниці. Результатом еволюції цих дефектів, їх агрегації або розчинення є створення кластерів дефектів, що спричиняє зміни фізичних і механічних властивостей. У якості стоків для точкових дефектів, що генеруються при опроміненні, виступають межі зерен, міжфазні межі тощо. Одним з типових прикладів кластерів точкових дефектів є дислокаційні петлі. У цирконійових стопах дислокаційні  $a$ -петлі, як вакансійні, так і міжвузлові формуються при нейтронному опроміненні за низьких доз у призматичній площині гексагональної структури з щільним пакуванням з Бюргерсовим вектором  $\mathbf{b} = 1/3\langle 1120 \rangle$ . Дислокаційні  $c$ -петлі (вакансійні петлі) формуються при перевищенні критичної дози опромінення у базальній площині з Бюргерсовим вектором  $\mathbf{b} = 1/2\langle 0001 \rangle$  або  $\mathbf{b} = 1/6\langle 2023 \rangle$ . Під впливом нейтронного опромінення змінюються фізичні та механічні властивості матеріалів.

Дослідження впливу опромінення на властивості цирконію та стопів на його основі набувають все більшої уваги протягом останніх 50 років. На рисунку 1 наведено діаграму в координатах температура опромінення–доза опромінення, де зображено умови опромінення в реальних експериментах деяких цирконієвих стопів. Експериментальні дослідження радіаційних пошкоджень в цирконії та цирконієвих стопах ілюструють формування  $c$ -петель при малих дозах (див. рис. 2, *a*) та пор  $a$ -типу що ростуть у напрямку, перпендикулярному до базальної площини та  $b$ -типу у базальній площині (див. рис. 2, *b*).

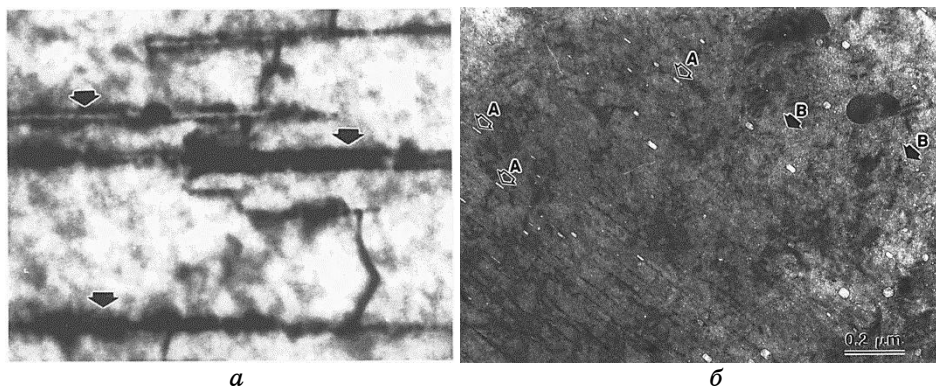
Вплив легувальних домішок на радіаційні пошкодження в цирконієвих стопах вивчався в роботі [18] за допомогою високопро-



**Рис. 1.** Умови опромінення деяких цирконієвих сплавів. Рисунок задіяно з роботи [17].<sup>1</sup>

відного електронного мікроскопа. Було проведено порівняння ефектів пошкодження при електронному та нейтронному опроміненні. Авторами роботи [19] було експериментально досліджено мобільності точкових дефектів в опромінюваному цирконії шляхом безпосереднього спостереження процесів росту дислокацій та пор. Експериментальне дослідження процесів формування та росту пор в  $\alpha$ -цирконії, підданому електронному опроміненню, було описано в роботах [20, 21].

З розвитком комп'ютерної техніки дослідження ефектів радіаційних пошкоджень в опромінюваних матеріалах проводяться в



**Рис. 2.** Ілюстрація формування *c*-петель (*a*) та пор *a*-типу й *b*-типу в опроміненому цирконії (*б*). Рисунок взято з роботи [18].<sup>2</sup>

рамках числового моделювання. В роботі [22] було проведено огляд моделей, методик і технік, придатних для моделювання процесів радіаційних пошкоджень. Авторами робіт [23–25] було досліджено структурні та енергетичні характеристики цирконію та цирконієвих стопів в рамках розрахунків з перших принципів. Тут було встановлено енергії формування дефектів, кластерів дефектів, визначено вплив домішок в цирконії на структурний перехід. Дослідження процесів формування, дифузії та росту вакансійних кластерів, що генеруються в каскадах атомових зміщень при опроміненні, було проведено в роботах [26–29] в рамках використання метод молекулярної динаміки. Було показано, що в каскадах з енергією 20 кеВ вакансійні кластери складаються в середньому з 30 вакансій, тоді як міжвузлові кластери містять до 25 атомів. Було встановлено, що частка загальних дефектів, що зберігаються в кластерах, та їх розподіл за розмірами, відрізняються для кластерів вакансій та міжвузлів і що ці відмінності залежать від температури. Структура та властивості кластерів міжвузлів та вакансій в цирконії, що містять до 300 дефектів, вивчалися шляхом комп'ютерного атомістичного моделювання в роботах [22, 30]. Дослідження ефекту радіаційного росту цирконію вивчалися в роботі [31] за допомогою реакційно-дифузійного моделю, який враховує інтеркаскадну кластеризацію міжвузлових атомів та одномірну дифузію їх кластерів. Цей модель застосовується для вивчення деформації монокристалів цирконію при опроміненні. Встановлено залежність швидкості деформації від дози опромінення, яка пояснюється накопиченням сидячих дислокаційних петель в процесі опромінення.

Формування неоднорідного розподілу вакансійних петель в опромінюваних матеріалах досліджувалося в роботі [32] в рамках динамічного моделю з використанням теорії реакційних швидкостей при радіаційних пошкодженнях. Тут структури дислокацій асоціюються з динамічними нестійкостями внаслідок конкуренції дифузії дефектів та їх взаємодії. Процеси формування та еволюції мікроструктури точкових та лінійних дефектів в опромінених матеріалах аналізувалися в роботі [33], де вплив опромінення на матеріали описується динамічними рівняннями для двох рухомих елементів (вакансії та міжвузлові атоми) та двох основних нерухомих елементів мікроструктури (вакансійні та міжвузлові кластери). Було показано, що при певних умовах опромінення рівномірний розподіл вакансій та міжвузлів стає нестійким і точкові дефекти утворюють просторово організовані структури (кластери). Результати числових симуляцій щодо перегрупування точкових дефектів з формуванням їх кластерів в рамках використання теорії швидкісних реакцій наведено в роботах [34–37]. Авторами було запропоновано узагальнений статистичний підхід

до опису процесів самоорганізації точкових дефектів вакансійного типу у кластери та пори в рамках швидкісної теорії, що враховує генерацію дефектів пружними полями та взаємодію дефектів. Було досліджено самоорганізацію вакансійних кластерів в опромінених матеріялах в реакторних умовах та при опроміненні на прискорювачах. Використовуючи стохастичний модель, було враховано динаміку точкових дефектів та їх стоків з пружними взаємодіями вакансій. Динаміка формування вакансійних кластерів вивчається аналітично та чисельно. Було детально проаналізовано різницю в динаміці при опроміненні в реакторних умовах та на прискорювачах, де було показано, що основну роль в процесах самоорганізації вакансій при опроміненні в реакторних умовах, відіграють дифузійні процеси, тоді як при великій швидкості набору дози, яка реалізується при опроміненні на прискорювачах, дифузійні процеси істотно пригнічені. Узагальнення цього підходу було використано в роботі [38] для вивчення сегрегації дефектів на межах зерен та динаміки росту зерен. Було показано, збільшення дози опромінення приводить до уповільнення динаміки росту зерна. Процеси росту пор в опромінюваних матеріялах досліджувалися в роботах [39–44] теоретично та шляхом числового моделювання. Було показано, що флюктуації швидкості дефектоутворення збільшують критичний радіус пор, які еволюціонують за класичною теорією нуклеації. Було встановлено, що вакансії, які залишаються в матричній фазі, здатні зорганізуватися у збагачені вакансіями кластери через нестабільність, спричинену пружною деформацією ґратниці, а динаміка росту пор визначається силою їх стоків. Такий підхід, заснований на теорії швидкісних реакцій, було використано й задля дослідження викликаного опроміненням розпаду бінарних систем [45–47].

## **2.2. Методи моделювання радіаційних ефектів та еволюції дефектів в опромінюваних матеріялах**

Одним з перспективних підходів до дослідження радіаційних пошкоджень в опромінюваних матеріялах є багатомасштабне моделювання [48]. Такий підхід дозволяє вивчати процеси формування дефектів, їх динаміку, кластеризацію та зміну фізичних та механічних властивостей, обумовлених реорганізацією дефектної структури на різних масштабах часу та довжини. Серед методів, що використовуються в багатомасштабному моделюванні, можна виділити: розрахунки з перших принципів (*ab-initio*), моделювання методами молекулярної динаміки, моделювання методами фазового поля кристалу, моделювання просторової динаміки концентрацій точкових дефектів в рамках теорії швидкісних реакцій, моделювання Монте-Карло та розрахунки, засновані на

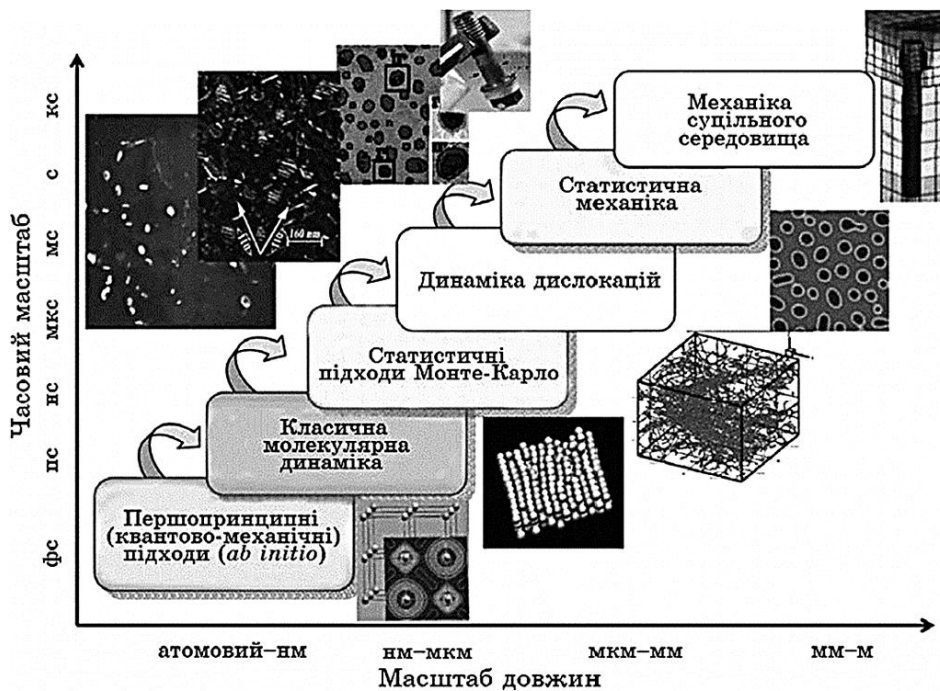


Рис. 3. Загальна схема багатомасштабного моделювання матеріалів. Рисунок взято з роботи [49].<sup>3</sup>

методах статистичної механіки. Підхід багатомасштабного моделювання дозволяє передбачати та досліджувати поведінку вже експлуатуючих структурних матеріалів. Його може бути використано задля розроблення нових матеріалів, експлуатованих у екстремальних нерівноважних умовах. Схему багатомасштабного моделювання подано на рис. 3.

Реалізація такої багатомасштабної процедури моделювання є досить амбітною проблемою, яка потребує величезної бази даних параметрів структурних елементів, розробки відповідних обчислювальних кодів, що використовують результати обчислень на попередніх ієрархічних рівнях опису, та величезних обчислювальних ресурсів. Розглядаючи деякі вузькі проблеми, пов'язані з вивченням особливих аспектів вищезгаданих явищ, в більшості випадків можна використати комбінацію декількох підходів цієї схеми. Наприклад, утворення дефектів та їх динаміку можна вивчити шляхом комбінування як мінімум кількох методів, а саме: *ab-initio* [23-25] та молекулярної динаміки [50, 51] або молекулярної динаміки та кінетичного моделювання Монте-Карло [52-54]. Для опису процесів формування структурного безладу при опроміненні, руху точкових та лінійних дефектів (дислокацій) та пе-

ретворень в мікро- та мезоскопічних масштабах [55–57] можна використовувати деякі гібридні методи, такі як метод фазового поля кристалу [58–61]. Поєднання теорії фазового поля та теорії пружності дозволяє дослідити реорганізацію пружних напружень при утворенні дефектів у стопах [62–67]. Для дослідження впливу рухливих дислокацій на процеси фазового розшарування [68] були застосовані підходи, що поєднують теорію фазового поля та дислокаційну динаміку [69–71].

### 2.2.1. Розрахунки з перших принципів

Розрахунки структурних, електронних та енергетичних характеристик матеріалів з перших принципів, проводяться в рамках теорії функціоналу густини [72, 73] з використанням апроксимації узагальненого градієнту [74, 75] та методу лінеаризованих приєднаних пласких хвиль [76].

#### 2.2.1.1. Теорія функціоналу густини

Згідно з наближенням Борна–Оппенгайма, що використовується у більшості розрахунків електронної структури, ядра, які входять до складу розглядуваної системи, вважаються нерухомими. Електростатичний потенціал  $V$ , що задається цими «нерухомими» ядрами, є зовнішнім для електронів. Стационарний стан електронів визначається за допомогою хвильової функції  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ , яка є розв'язком Шрединґерового рівняння:

$$\hat{H}\Psi \equiv \left[ \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \right] = \left[ \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N V(r_i) + \sum_{i \neq j} U(r_i, r_j) \right] \Psi = E\Psi, \quad (1)$$

де  $H$  — Гамільтоніан електронної підсистеми,  $N$  — кількість електронів,  $U$  визначає електрон-електронну взаємодію. Як видно, основною відмінністю одночастинкової задачі від задачі багатьох тіл є наявність доданку, що описує електрон-електронну взаємодію  $U$ . Існує велика кількість методів розв'язку багаточастинкового Шрединґерового рівняння, які основані на розвиненні хвильової функції з використанням визначника Слеттера [77, 78]. Найпростішим з них є метод Гартрі–Фока, на базі якого розвинуто ряд сучасних методів [79, 80]. Загальною проблемою для них є значна обчислювальна трудомісткість, через яку область застосування методу Гартрі–Фока та похідних від нього обмежена невеликими системами. Метод теорії функціоналу густини в значній мірі розв'язує проблему розрахунку систем з великою кількістю частинок, шляхом зведення задачі про систему

багатьох тіл з потенціалом електрон-електронної взаємодії  $U$  до одночастинкової задачі з відсутнім доданком  $U$ .

Густина частинок  $n(r)$ , за допомогою якої будується формалізм теорії функціоналу густини, задається виразом:

$$n(r) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N). \quad (2)$$

Хохенберг та Кон показали, що цей вираз може бути обернено: за заданою густиною частинок в основному стані  $n_0(r)$  можна знайти відповідну хвильову функцію основного стану  $\Psi_0(r_1, \dots, r_N)$ . Отже,  $\Psi_0$  — єдиний функціонал від  $n_0(r)$ , тобто  $\Psi_0 = \Psi_0(n_0)$ , а, відповідно, всі спостережні фізичні величини  $O$  також є функціоналами  $n_0$ :

$$\langle O \rangle [n_0] = \langle \Psi_0 [n_0] | O | \Psi_0 [n_0] \rangle. \quad (3)$$

Зокрема, для енергії основного стану можна записати

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi_0 [n_0] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi_0 [n_0] \rangle, \quad (4)$$

де внесок зовнішнього потенціалу  $\langle \Psi_0 [n_0] | V | \Psi_0 [n_0] \rangle$  може бути переписано через густина частинок:

$$V[n] = \int V(r)n(r)d^3r. \quad (5)$$

Функціонали  $T[n]$  та  $U[n]$  однакові для всіх систем, а  $V[n]$  залежить від вигляду розглядуваної системи. Для заданої системи вигляд  $V$  відомий, та можна мінімізувати функціонал

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int V(r)n(r)d^3r \quad (6)$$

відносно розподілу густини частинок  $n(r)$ , якщо відомі вирази для  $T[n]$  та  $U[n]$ . В результаті мінімізації одержуємо густина частинок в основному стані  $n_0$ , а разом з нею всі спостережувані в основному стані величини.

Варіаційна задача пошуку мінімуму функціонала енергії  $E[n]$  може бути розв'язана за допомогою методу Лагранжових множників [81]. Отже, функціонал енергії може бути записаний як ефективний функціонал густини частинок в одночастинковій системі:

$$E_s[n] = \langle \Psi_s [n] | T_s + V_s | \Psi_s [n] \rangle, \quad (7)$$

де  $T_s$  визначає кінетичну енергію вільної частинки, а  $V_s$  — ефективний зовнішній потенціал для електронної підсистеми. Розв'язки рівнянь Кона–Шема [81, 82] для системи, з якої виключено електрон-електронну взаємодію,

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r). \quad (8)$$

дають орбіталі  $\varphi_i$ , за якими відновлюється електронна густина  $n(r)$  вихідної багаточастинкової системи:

$$n(r) \stackrel{\text{def}}{=} n_s(r) = \sum_i^N |\varphi_i(r)|^2. \quad (9)$$

Ефективний одночастинковий потенціал  $V_s$  записується як

$$V_s = V + \int \frac{e^2 n_s(r')}{|r - r'|} d^3 r' + V_{XC}[n_s(r)], \quad (10)$$

де другий доданок, — (так званий) доданок Гартрі, — задає електрон-електронне Кулонове відштовхування, а останній доданок  $V_{XC}$  визначається обмінно-кореляційним потенціалом. Тут  $V_{XC}$  включає всі багаточастинкові взаємодії. Оскільки доданок Гартрі та доданок  $V_{XC}$  залежать від густини  $n(r)$ , яка залежить від  $\varphi_i$ , що залежить від  $V_s$ , розв'язок самоузгоджених рівнянь Кона-Шема може бути одержано за допомогою ітеративної процедури послідовних наближень. Спочатку, фіксуючи початкове значення для  $n(r)$ , розраховується відповідний доданок  $V_s$ . Потім, для даного  $V_s$  розв'язуються рівняння Кона-Шема та визначається значення  $\varphi_i$ . В результаті, використовуючи одержане  $\varphi_i$  визначаємо наступне значення електронної густини  $n(r)$ .

Для визначення форми обмінно-кореляційного потенціалу  $V_{XC}$  в роботах [83, 84] було одержано інтерполяційну формулу,

$$V_{XC}(n) \approx -\frac{1,222}{r_s(n)} - 0,066 \ln \left( 1 + \frac{11,4}{r_s(n)} \right), \quad r_s(n) = \left( \frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}, \quad (11)$$

яку було перевірено методами Монте-Карло та яка є справедливою для будь-якої густини. Відповідна обмінно-кореляційна енергія може бути одержана в рамках апроксимації локальної густини (LDA) у наступному вигляді:

$$E_{XC}^{LDA} = \int n(r) V_{XC}(n(r)) dr. \quad (12)$$

Одним із узагальнень та уточнень апроксимації локальної густини є апроксимація узагальненого градієнту, що враховує неоднорідність розподілу електронної густини, тобто розклад за градієнтами. У цьому підході вираз для обмінно-кореляційної енергії розкладається за ступенями градієнту густини. Відповідний розклад має наступний вигляд [74, 75]:



$$E_{XC}^{GGA}[n] = E_{XC}^{LDA}[n] + \int n(r) \varepsilon_{XC}(n(r), |\nabla n(r)|) dr, \quad (13)$$

де для  $\varepsilon_{XC}(n(r), |\nabla n(r)|)$  в роботах [74, 75] було одержано відповідний апроксимаційний вираз.

### 2.2.1.2. Метод приєднаних пласких хвиль

У даному підрозділі наведемо теоретичні аспекти методу приєднаних пласких хвиль (ППХ), який забезпечує мінімальний базовий набір для вирішення рівнянь Кона–Шема. В рамках цього методу простір розбивається на дві області: в околі ядер та міжядрову область. В області далеко від ядер електрони майже вільні, і вони можуть бути досить добре описані за допомогою пласких хвиль. У безпосередній близькості від ядра, електрони поведуться майже так, якби вони перебували у вільному атомі і, отже, вони можуть бути описані за допомогою атомоподібних хвиль. Для цих двох областей простору електронний потенціал  $V(\mathbf{r})$  визначається наступним чином:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(\hat{r}), & r < R, \\ \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, & r > R. \end{cases} \quad (14)$$

Метод ППХ є так званим методом повного потенціалу, а отже в ньому відсутня апроксимація форми для  $V(\mathbf{r})$  в рівнянні (14). Згідно з виразу (14), відповідно до ‘muffin-tin’ апроксимації залишається лише компонента з  $L = 0$  у першому виразі та компонента  $\mathbf{G} = \mathbf{0}$  у другому виразі.

У тому ж дусі, хвильова функція кристалу  $\Psi_{\mathbf{k}}^n$  у методі приєднаних пласких хвиль подається у вигляді приєднаних хвиль  $\Phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}$  наступним чином:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^n = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}}^{n\mathbf{k}} \Phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E), \quad (15)$$

де

$$\Phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{G}} u_l^{\alpha}(r, E) Y_m^l(\hat{r}), & r < R, \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, & r > R; \end{cases} \quad (16)$$

а  $u_l^{\alpha}(r, E)$  є розв’язком радіального рівняння для вільного атома:

$$h_l u_l^{\alpha}(r, E) - E u_l^{\alpha}(r, E) = 0, \quad (17a)$$

$$h_l = -\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r). \quad (176)$$

В рівнянні (16) коефіцієнти розкладу  $A_{lm}^{\alpha, k+G}$  разом з енергією  $E$  є невизначеними параметрами.

Для дійсно вільного атома крайові умови для  $u$  є такими, що  $u$  має згасати з умови  $r \rightarrow \infty$ . Ця умова обмежує значення енергії  $E$ , для яких існує розв'язок  $u(E)$ . Однак, у нашому випадку ця крайова умова не може бути застосована. Замість цього має задовольнятися умова того, щоб для кожної сфери радіуса  $R$ , пласка хвиля поза сферою відповідає функції всередині сфери над повною поверхнею сфери. Для реалізації цієї вимоги ми використовуємо розвинення пласких хвиль за сферичними гармоніками  $Y_l^m$  та Бесселевими функціями  $j_l$  (тобто частковими хвилями) у наступний спосіб:

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}||\mathbf{r}'|) Y_m^{l*}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}'). \quad (18)$$

Порівнюючи вирази (18) для  $lm$ -частини функції всередині сфери при  $\mathbf{r}' = \mathbf{R}_\alpha$ , маємо

$$A_{lm}^{\alpha, k+G} = \frac{4\pi i^l e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(R_\alpha, E)} j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}|R_\alpha) Y_m^{l*}(\mathbf{k}+\mathbf{G}), \quad (19)$$

що однозначно визначає коефіцієнти розкладання  $A_{lm}^{\alpha, k+G}$ . Таким чином, єдиним невизначеним параметром лишається енергія  $E$ . Оскільки в рівнянні (18) існує нескінченна кількість доданків, то для самоузгодженого опису ми маємо використовувати нескінченну кількість коефіцієнтів  $A_{lm}^{\alpha, k+G}$ . З практичної точки зору сума в рівнянні (18) обрізується при певному значенні  $l_{\max}$ . Для визначення точки обрізання будемо діяти наступним чином. Для даного  $l_{\max}$ , сферичні гармоніки  $Y_m^{l_{\max}}(\theta, \phi)$  можуть мати не більше  $2l_{\max}$  вузлів вздовж кола сфери  $\alpha$ . Наприклад, гармоніка

$$Y_{m=2}^{l=2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$$

має два вузли:  $\theta = 0$  та  $\theta = \pi$ , тоді як гармоніка

$$Y_{m=1}^{l=2} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$$

має чотири вузли. Отже,  $2l_{\max}$  вузлів гармоніки в сфері дає  $2l_{\max}/(2\pi R_\alpha) = l_{\max}/(\pi R_\alpha)$  вузлів на одиницю довжини. Для розвинення пласкої хвилі поза сферою, яка б відповідала цій функції

всередині сфери, необхідним є використання плоских хвиль, що характеризуються щонайменше, аналогічним числом вузлів на одиницю довжини. Це означає, що плоска хвиля з найменшим періодом  $\lambda$ ,

$$\lambda = \frac{2\pi}{G_{\max}},$$

повинна мати

$$\frac{2}{2\pi/G_{\max}} = \frac{G_{\max}}{\pi}$$

вузлів на одиницю довжини. Обрізання для плоскої хвилі  $G_{\max}$ , та для кутової функції  $l_{\max}$ , є якісно однаковими, якщо кількість вузлів в одиницю довжини однакова в обох випадках. Це приводить до умови

$$\frac{G_{\max}}{\pi} = \frac{l_{\max}}{\pi R_{\alpha}} \Rightarrow R_{\alpha} G_{\max} = l_{\max}. \quad (20)$$

Дана умова уможливорює встановити  $l_{\max}$  для фіксованого  $G_{\max}$  та визначає значення параметрів, що мають бути зафіксовані на початку розрахунків, а саме, радіуси muffin-tin сфер  $R_{\alpha}$  для кожного атому, границю обрізання хвильових функцій  $G_{\max}$  та границю обрізання кутових функцій  $l_{\max}$ . Слід зазначити, що для того щоб задовольнити умову  $R_{\alpha} G_{\max} = l_{\max}$  необхідним є встановлення різних значень радіуса 'muffin-tin' сфери  $r_{\alpha}$  для різних іонів  $\alpha$  в елементарній комірці, тоді як  $G_{\max}$  та  $l_{\max}$  мають бути однакові для всіх йонів.

Таким чином, ми одержали ППХ базисні функції та визначили крайові умови їх застосування. Далі, для того щоб адекватно описати власний стан  $\Psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r})$  за допомогою приєднаних плоских хвиль, необхідно встановити значення енергії  $E$  в  $u_l^{\alpha}(E)$  для кожної ППХ, що відповідатиме власному значенню (зонній енергії)  $\varepsilon_{\mathbf{k}}^n$  власного стану  $\Psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r})$ . Однак,  $\varepsilon_{\mathbf{k}}^n$  є величиною, яку необхідно визначити. Ця проблема розв'язується наступним чином. Обирається деяке значення для  $\varepsilon_{\mathbf{k}}^n$ , для якого починається процедура розрахунків. Ця величина  $\varepsilon_{\mathbf{k}}^n$  обирається як енергія  $E$  для того щоб визначити приєднані плоскі хвилі та потім побудувати Гамільтоніанову матрицю та матрицю перекриття, оскільки приєднані плоскі хвилі є неортогональними. Це дає секулярне рівняння

$$(\hat{H} - E\hat{S})\mathbf{a} = 0,$$

розв'язок якого порівнюється з обраним значенням  $\varepsilon_{\mathbf{k}}^n$ . Як пра-

вило, вони є не еквівалентними. У такому разі обирається інше значення для  $E$ . Далі знову визначаються ППХ з новим  $E$ . Ця процедура повторюється до тих пір поки не буде одержано відповідність вхідного та вихідного значень енергії.

### 2.2.1.3. Метод лінеаризованих приєднаних плоских хвиль

Метод приєднаних плоских хвиль є досить повільним оскільки радіальні функції  $u_l^\alpha(r', E)$  будуються при невідомих значеннях енергії  $E = \varepsilon_k^n$  для власного стану. Для того щоб спростити цю процедуру та уникнути невизначености використовується схема лінеаризації. Ця схема пов'язана з розвиненням  $u_l^\alpha(r', E)$  у Тейлорів ряд в околі певного значення енергії  $E_0$ :

$$u_l^\alpha(r', E) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - E) \underbrace{\left. \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_0}}_{\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)} + O(E_0 - E)^2. \quad (21)$$

У такому випадку маємо лінеаризовані приєднані плоскі хвилі (ЛППХ) у наступному вигляді:

$$\varphi_G^k(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} (A_{lm}^{\alpha, k+G} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, k+G} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)) Y_l^m(\hat{r}'), & r < R; \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+G)r}, & r > R. \end{cases} \quad (22)$$

Згідно з ЛППХ ми маємо два параметри  $A$  та  $B$ , які мають бути визначені за допомогою крайових умов. Отже, мають місце дві крайові умови, які вимагають щоб функція всередині сфери відповідала плоскій хвилі як за значенням, так і за кутом нахилу на межі сфери. Використовуючи Релейове розвинення плоских хвиль, як це було зроблено в методі приєднаних плоских хвиль, одержуємо коефіцієнти  $A_{lm}^{\alpha, k+G}$  та  $B_{lm}^{\alpha, k+G}$  у наступному вигляді:

$$\begin{aligned} A_{lm}^{k_n} 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_l^{m*}(\hat{k}_n) [j_{l'}(n) \dot{u}_l - j_l(n) \dot{u}_{l'}], \\ B_{lm}^{k_n} 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_l^{m*}(\hat{k}_n) [j_l(n) u_{l'} - j_{l'}(n) u_l]. \end{aligned} \quad (23)$$

Далі розглянемо ситуацію, коли ми хочемо описати за допомогою лінеаризованих приєднаних плоских хвиль власний стан  $\Psi_{\hat{k}}^n$  з переважно  $p$ -станом ( $l = 1$ ). У такому разі у розвиненні функції  $\Psi_{\hat{k}}^n$  у ЛППХ коефіцієнти  $A_{l=1, m}^{\alpha, k+G}$  є досить великими. Тому, доцільно вибрати  $E_0$  поблизу центру  $p$ -зони, тоді величина  $O(E_0 - E)^2$  має бути малою, та обрізання в лінійному розвиненні після лінійного члену є не поганою апроксимацією. Така процедура може

бути застосована для будь-якого фізично важливого  $l$ -,  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -стану та до будь-якого атому. Отже, можна вибрати набір з  $E_l^\alpha$  до  $l = 3$ . З урахуванням цих міркувань лінеаризовані приєднані пласкі хвилі набувають наступної форми:

$$\varphi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} (A_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{G}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{G}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha)) Y_l^m(\hat{r}'), & \mathbf{r} \in R_\alpha; \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, & \mathbf{r} \notin R_\alpha. \end{cases} \quad (24)$$

Використання цих лінеаризованих приєднаних пласких хвиль уможливило побудувати та розв'язати секулярне рівняння. Складові  $u_l^\alpha$  та  $\dot{u}_l^\alpha$  одержуються при числовому інтегруванні радіального Шрединґероного рівняння.

В альтернативному представленні

$$\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}_n, \quad \varphi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} = \varphi_{\mathbf{k}_n},$$

де  $n$  визначає індекс зони. Тоді,  $\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_n^p c_n \varphi_{\mathbf{k}_n}$  та

$$Hc = ES c, \quad (25)$$

де

$$H_{nm} = \langle \varphi(\mathbf{k}_n | H | \mathbf{k}_m) \rangle, \quad S_{nm} = \langle \varphi(\mathbf{k}_n | \mathbf{k}_m) \rangle.$$

Діагоналізація матриці згідно з рівнянням (25) дає  $p$  різних значень зонної енергії для даного  $\mathbf{k}$ . Отже необхідним є розв'язання секулярного рівняння в першій Бріллюєновій зоні.

### 2.2.2. Моделювання методами молекулярної динаміки

В рамках моделювання процесів, які відбуваються у матеріалах, методами молекулярної динаміки, опис руху частинок здійснюється за допомогою основного рівняння руху класичної механіки

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i^{(\text{ext})} - \frac{\partial U_i}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (26)$$

де  $\mathbf{F}_i^{(\text{ext})}$  — вектор рівнодійної усіх зовнішніх сил, які діють на  $i$ -й атом;  $\mathbf{r}_i$  — радіус-вектор  $i$ -го атома;  $m_i$  — маса  $i$ -го атома;  $U_i$  — потенціальна енергія  $i$ -го атома.

При моделюванні методами молекулярної динаміки основною проблемою є вибір або побудова потенціалу міжатомової взаємодії. Останнім часом в задачах моделювання кристалічних металів

для побудови потенціалу взаємодії доволі часто використовується модель зануреного атому (Embedded Atom Model—EAM) [85]. Потенціал, що одержується в рамках такого методу заснований на експериментальних даних та/або даних розрахунків з перших принципів. Згідно з цим методом повна потенціальна енергія  $i$ -го атому визначається наступним чином:

$$U_i = F_\alpha \left( \sum_{i \neq j} \rho(\vec{r}_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij}), \quad (27)$$

де  $\mathbf{r}_{ij}$  — вектор, що з'єднує  $i$ -й та  $j$ -й атоми;  $\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij})$  — функція парного потенціалу;  $\rho(\mathbf{r}_{ij})$  — внесок до густини заряду електронів від  $j$ -го атому у місці розташування  $i$ -го атому;  $F_\alpha$  — функція «занурення», яка представляє енергію, необхідну для поміщення  $i$ -го атому в електронну хмару.

Оскільки енергія у кристалі передається від атома до атома, то середній час  $\langle \tau \rangle$ , через який один атом буде обмінюватись енергією з іншим атомом кристалу або термостата, визначатиметься середнім періодом коливань атомів. Зазвичай, при моделюванні методами молекулярної динаміки, величина середнього періоду  $\langle \tau \rangle$  коливань атомів у кристалі використовується у якості так званого параметра термостата, який вказує через який інтервал часу досліджувана система буде обмінюватись енергією з термостатом. Значення  $\langle \tau \rangle$  може бути одержане в рамках гармонічного наближення.

Як відомо, атоми у вузлах кристалічної ґратниці здійснюють коливання з частотами  $\omega$  від 0 до Дебайової частоти  $\omega_{\max}$ . Функція розподілу коливань за частотами має вигляд [86]:

$$g(\omega) = \frac{dz}{d\omega} = \frac{9N\omega^2}{\omega_{\max}^3}, \quad (28)$$

де  $dz$  — кількість коливань у кристалі, частота яких лежить в межах від  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ . Переходячи у формулі (28) від розподілу за частотами  $\omega$  до функції розподілу за періодами  $\tau$  коливань

$$dz = g(\omega)d\omega = g(\tau)d\tau, \quad \omega = \frac{2\pi}{\tau}, \quad d\omega = -\frac{2\pi}{\tau^2}d\tau, \quad dz = g(\tau)d\tau = \frac{72N\pi^3}{\omega_{\max}^3 \tau^4}d\tau$$

та враховуючи, що загальна кількість пружних хвиль, створюваних атомами у кристалі, дорівнює  $3N$ , можемо записати формулу для обчислення середнього періоду коливань атомів:

$$\langle \tau \rangle = \int_{2\pi/\omega_{\max}}^{\infty} \frac{24\pi^3}{\omega_{\max}^3 \tau^3} d\tau = \frac{3\pi}{\omega_{\max}} = \frac{3\pi\hbar}{kT_D}. \quad (29)$$

Використовуючи для кристалу чистого  $\alpha$ -цирконію експериментальне значення Дебайової температури  $T_D = 291$  К та її зв'язок з  $\omega_{\max} = kT_D/h$ , де  $k, h$  — Больцманнова та Діракова сталі відповідно, за допомогою формули (29) знаходимо середній період коливань атомів кристалу, що складає  $\langle \tau \rangle \approx 0,2$  пс.

Метод молекулярної динаміки широко використовується для моделювання процесів радіаційних пошкоджень в матеріалах. Він кількісно описує дефекти та їх конфігурації у стані первинного пошкодження.

### 2.2.3. Теорія реакційних швидкостей

Протягом останніх десятиліть використання теоретичних підходів, що описують самоорганізацію дефектів, викликаних опроміненням, дало розуміння еволюції мікроструктури в опромінених системах, включаючи формування дефектних структур (див. роботи [1, 2] та посилання в них). В рамках підходів, заснованих на теорії реакційних швидкостей вдається описати еволюцію концентрації точкових дефектів (вакансій і міжвузлових атомів) та відповідних петель. Ці рівняння об'єднуються в клас моделей реакційно-дифузійних систем для дослідження еволюції різних типів дефектів, які беруть участь у формуванні мікроструктури. В рамках цього підходу враховуються основні елементи динаміки дефектів, а саме, генерація точкових дефектів, їх рекомбінація та міграція на стоки (див., наприклад, [2, 13, 14, 33, 87–91]).

#### 2.2.3.1. Основні механізми утворення/анігіляції точкових дефектів

Впродовж дії опромінюючих потоків генерація точкових дефектів приводить до формування структурного безладу. Такі дефекти утворюються у процесах зіткнення високоенергетичних частинок з атомами мішені. Швидкість генерування дефектів визначається як

$$K_0 = \xi v_{FP} \sigma_s \phi N_a, \quad (30)$$

де  $\xi \approx 1$  — ефективність зміщення атомів,  $v_{FP}$  — кількість пар Френкеля,  $\sigma_s$  — переріз розсіювання,  $\phi$  — потік нейтронів,  $N_a$  — атомна густина. Існують декілька, так званих, «квазіхімічних» реакцій, що задають народження та анігіляцію точкових дефектів при їх взаємодії між собою та стоками (дислокаціями, дислокаційними петлями, порами, границями зерен та преципітатами). При цьому безпосереднім чином можуть бути враховані процеси формування комплексів дефектів.

У даному дослідженні було розглянуто наступні реакції:

- народження вакансій внаслідок вибиття атомів зі своїх положень при зіткненні високоенергетичної частинки з атомами ( $\emptyset \rightarrow v$ );
- народження міжвузлових атомів внаслідок вибиття атомів зі своїх положень при зіткненні високоенергетичної частинки з атомами ( $\emptyset \rightarrow i$ );
- поглинання вакансій стоками ( $v + s \rightarrow s$ );
- поглинання міжвузлів стоками ( $i + s \rightarrow s$ );
- рекомбінація вакансій та міжвузлів ( $v + i \rightarrow \emptyset$ );
- виробництво стоків при опроміненні ( $\emptyset \rightarrow s$ );
- виникнення потоків дефектів за наявності градієнту концентрації дефектів ( $\mathbf{J}_{i,v}$ ).

Розглядаючи різні типи стоків, серед них можна виділити наступні.

Нейтральні — стоки з безпреференційним поглинанням одного типу дефектів у порівнянні з іншим. Швидкість поглинання є добутком коефіцієнта дифузії та різниці в концентрації точкових дефектів в об'ємі та на поверхні стоків. Типові приклади: пори, межі зерен, некогерентні преципітати.

Ненейтральні — стоки з преференційним поглинанням дефектів різного сорту. Цей преференс пов'язаний з рухом дефектів для зменшення напружень в околі стоку. Типові приклади: дислокації, дислокаційні петлі.

У подальшому дослідженні ефекти безпосереднього формування комплексів точкових дефектів не враховуються.

### 2.2.3.2. Модель динаміки системи точкових дефектів і їх стоків

Із використанням положень швидкісної теорії динаміка концентрації точкових дефектів задається наступною системою диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned} \partial_t n_i &= K_0(1 - \varepsilon_i) - D_i S_i n_i - \alpha_0 n_i n_v, \\ \partial_t n_v &= K_0(1 - \varepsilon_v) - D_v S_v (n_v - n_{0v}) - \alpha_0 n_i n_v, \end{aligned} \quad (31)$$

тут  $n_{0v} = N_a \exp(-E_v^f/T)$  є рівноважною концентрацією вакансій,  $\alpha_0 = z_{iv} D_i \Omega / a^2$  — коефіцієнт рекомбінації вакансій та міжвузлів,  $\Omega$  — атомовий об'єм,  $z_{iv} \approx 500$ . Величини  $\varepsilon_i$  та  $\varepsilon_v$  відповідають ефективностям колапсу каскадів ( $\varepsilon_v \gg \varepsilon_i$ );  $D_{v,i}$  — коефіцієнти дифузії дефектів. Інтенсивності стоків  $S_i \equiv Z_{iN} \rho_N + Z_{iV} \rho_v + Z_{iI} \rho_i + Z_{iC} \rho_C$  та  $S_v \equiv Z_{vN} \rho_N + Z_{vV} \rho_v + Z_{vI} \rho_i + Z_{vC} \rho_C$  визначаються густиною дислокаційної сітки  $\rho_N$  та інтенсивностями дислокаційних петель  $\rho_{v,i}$ , густиною пор  $\rho_C = 4\pi N_C R_C$  ( $R_C$  — середній радіус пори,  $N_C$  — густина числа пор) з преференсом  $Z_{\{\dots\}}$ , де  $Z_{vN} = Z_{vI} = Z_{vV} = Z_{vC} = Z_{iC} = 1$ ,  $Z_{iN} = 1 + B$ ,  $Z_{iI} \approx Z_{iV} \approx 1 + B'$ ;  $B$  та  $B' \geq B$  задають ексцеси в дисло-



каційній сітці та дислокаційних петлях ( $B \approx 0,1$ ).

Відповідно до визначення популяції (ймовірності реалізації) точкових дефектів  $c_{v,i} = n_{v,i}/N_a$  записану систему рівнянь можна переписати у вигляді еволюційних рівнянь для  $c_v$  та  $c_i$  у припущенні про рівнорозподіл цих дефектів у системі:

$$\begin{aligned}\partial_t c_i &= K(1 - \varepsilon_i) - D_i S_i c_i - \alpha c_i c_v, \\ \partial_t c_v &= K(1 - \varepsilon_v) - D_v S_v (c_v - c_{v0}) - \alpha c_i c_v.\end{aligned}\quad (32)$$

Тут  $K = K_0/N_a$  — швидкість генерування дефектів;  $\alpha = \alpha_0 N_a$  — коефіцієнт рекомбінації.

Рівняння еволюції дислокаційних петель мають вигляд:

$$\begin{aligned}\partial_t \rho_i &= \frac{2\pi N_s}{b} (\varepsilon_i K + D_i Z_{iI} c_i - D_v Z_{vI} (c_v - c_{v0})); \\ \partial_t \rho_v &= \frac{1}{b r_v^0} (\varepsilon_v K - \rho_v [D_i Z_{iV} c_i - D_v Z_{vV} (c_v - c_{v0})]).\end{aligned}\quad (33)$$

Тут  $\mathbf{b}$  — Бюргерсів вектор  $b \equiv |\mathbf{b}|$ ,  $r_v^0$  — початковий радіус петлі,  $N_s$  — інтенсивність стоків. Вважається, що всі реакції між дефектами та стоками є однорідними (швидкості реакцій залежать лише від концентрації дефектів, а не від їх локальних збурень  $c_{i,v}(r)$ ). Густина петель  $\rho_{i,v}$  задається середнім радіусом  $r_{i,v}$  і густиною числа петель  $N_{i,v}$ :  $\rho_{i,v} = 2\pi r_{i,v} N_{i,v}$ . Середній радіус  $r_v$  дорівнює приблизно половині початкового радіуса:  $r_v \approx r_{v0}/2 \approx 1,5$  нм. Такі лінійні дефекти вважаються нерухомими, вони генеруються у каскадах та зростають внаслідок поглинання точкових дефектів.

У більшості випадків об'ємними об'єктами/стоками є лише пори. Вважається, що пори характеризуються сферичною поверхнею радіуса  $R_C$ . Відповідне динамічне рівняння може бути одержане завдяки уведенню у розгляд швидкості розпухання  $d(\Delta V/V)/dt \equiv \dot{S}$ , де при фіксованій густині пор  $N_C$  маємо  $\dot{S} = 4\pi N_C R_C^2 \dot{R}_C$ . Швидкість розпухання відповідає зміні об'єму внаслідок поглинання вакансій, що задається виразом  $4\pi D_v R_C N c_v$ , зміні об'єму внаслідок поглинання міжвузлів  $-4\pi D_i R_C N c_i$  та зміні об'єму при термічній емісії вакансій  $-4\pi D_v R_C N (c_v^e(R) - c_v^e(\infty))$ ; де  $c_v^e(R) = c_{v0} e^{R_s/R_C}$  рівноважна концентрація вакансій в околі пори радіуса  $R_C$ ;  $R_s \equiv 2\gamma\Omega/T$ ;  $\gamma$  — поверхнева енергія пори,  $c_v^e(\infty) = c_{v0}$  визначає рівноважну концентрацію вакансій біля плоскої поверхні. Отже, для радіуса пори, нехтуючи їх дифузиею, маємо наступне рівняння

$$\partial_t R_C = \frac{1}{R_C} [D_v (c_v - (c_v(R_C) - c_v^e(\infty))) - D_i c_i].\quad (34)$$

Рівняння для відповідних стоків набирає вигляду

$$\partial_t \rho_c = \frac{(4\pi N_c)^2}{\rho_c} \left[ D_v (c_v - (c_v(\rho_c) - c_v^\infty)) - D_i c_i \right]. \quad (35)$$

Далі припускається, що після нуклеації кількість пор є сталою, тобто  $N_c = \text{const}$ . Таким чином повна система, що описує еволюцію дефектів задається системою рівнянь (32)–(35).

Використовуючи теорію швидкісних реакцій, можна вивчати процеси утворення структур точкових і лінійних дефектів, досліджувати стійкість мікроструктури дефектів за різних умов опромінення (шляхом зміни швидкості дефектоутворення і температури).

#### 2.2.4. Еволюція полів пружних напружень

Дефекти у кристалі викликають деформацію середовища, яку можна знайти із розв'язку рівняння рівноваги [92, 93]:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}, \quad (36)$$

де  $u_i$  — компоненти вектора пружних переміщень  $\mathbf{u}$ . Компоненти тензору деформацій  $u_{ik}$  виражаються через пружні переміщення співвідношеннями Коші [12, 92]

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right).$$

Вільна енергія пружного континууму має вигляд [12]

$$F = \frac{K}{2} u_{ll}^2 + G \left( u_{ik} - \frac{\delta_{ik}}{2} u_{ll} \right)^2 + K\Omega c_v u_{ll}, \quad (37)$$

де  $G = E/2(1 + \sigma)$  — модуль зсуву. Тензор пружних напружень  $\sigma_{ik}$  визначається згідно формули  $\sigma_{ik} = \partial F / \partial u_{ik}$  і має вигляд

$$\sigma_{ik} = K u_{ll} \delta_{ik} + 2G \left( u_{ik} - \frac{\delta_{ik}}{2} u_{ll} \right) + K\Omega c_v. \quad (38)$$

Підставляючи вирази для компонент тензору пружних напружень у рівняння рівноваги (36), одержуємо рівняння для вектору пружних переміщень  $\mathbf{u}$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = c_\tau^2 \Delta \mathbf{u} + (c_l^2 - c_\tau^2) \nabla(\text{div} \mathbf{u}) + \frac{K}{\rho} \Omega \nabla c_v, \quad (39)$$

де

$$c_l = \sqrt{\frac{2G(1-\sigma)}{\rho(1-2\sigma)}} \quad \text{і} \quad c_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

— повздовжня та поперечна складові швидкості звуку [92]. Третій доданок правої частини рівняння (39) характеризує концентраційні напруження, що обумовлюються вакансіями. Рівняння рівноваги (39) використовується для подальшого числового моделювання еволюції пружних полів ґратниці в опромінюваних матеріалах у разі відсутності зовнішнього механічного навантаження. Для випадку прикладання зовнішньої деформації рівняння рівноваги (36) набуває наступного вигляду [63, 92]:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \eta_0 \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_k^2} + \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}, \quad (40)$$

де  $v_i$  — компоненти вектора швидкості пружного поля  $\mathbf{v} = \partial \mathbf{u} / \partial t$ ,  $\eta_0$  — зсувна в'язкість. Далі з використанням співвідношень Коші вводяться наступні позначення для деформацій [63]:

$$\begin{aligned} e_1 = e = \operatorname{div} \mathbf{u} &= \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y}, \\ e_2 &= \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{\partial u_y}{\partial y}, \\ e_3 &= \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y}, \end{aligned} \quad (41)$$

де  $e_1$  — деформація розтягу,  $e_2$  — тетрагональна деформація та  $e_3$  — деформація зсуву. Тоді вираз для вільної енергії переписується у вигляді

$$F = \frac{K}{2} e_1^2 + \frac{G}{2} (e_2^2 + e_3^2) + K\Omega_c v e_1, \quad (42)$$

де перший доданок з об'ємним модулем пружності  $K$  визначає пружну енергію розтягу, а другий доданок з модулем зсуву  $G$  відповідає пружній енергії зсуву. Така стандартна форма вільної енергії пружного континууму (42) використовується за малих деформацій  $|e_2| \ll 1$  та  $|e_3| \ll 1$  у рамках лінійної теорії пружності [92]. Узагальнення формули (42) на випадок нелінійної форми пружної енергії [63], дається виразом:

$$F = \frac{K}{2} e_1^2 + \frac{G}{4\pi^2} [2 - \cos(2\pi e_2) - \cos(2\pi e_3)] + K\Omega_c v e_1. \quad (43)$$

Тоді компоненти тензору пружних напружень  $\sigma_{ik}$  мають вигляд

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xx} &= Ke_1 + G \sin(2\pi e_2)/2\pi + K\Omega c_v \\
 \sigma_{yy} &= Ke_1 - G \sin(2\pi e_2)/2\pi + K\Omega c_v \\
 \sigma_{xy} &= \sigma_{yx} = G \sin(2\pi e_3)/2\pi.
 \end{aligned}
 \tag{44}$$

У лінійному випадку вирази  $\sin(2\pi e_2)/2\pi$  та  $\sin(2\pi e_3)/2\pi$  замінюються на  $e_2$  та  $e_3$ , відповідно. Для зручності при числовому моделюванні еволюції полів пружних напружень використовуються безрозмірні величини:  $u' = \gamma L_d^{-1} u$ ,  $\sigma'_{ik} = \gamma G^{-1} \sigma_{ik}$  та  $\eta'_\sigma = \gamma \lambda_v G^{-1} \eta_\sigma$ .

### 3. РОЗРАХУНКИ З ПЕРШИХ ПРИНЦИПІВ ОСНОВНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦИРКОНІЮ З ВАКАНСІЯМИ

У даному розділі проводяться дослідження структурних, електронних та енергетичних властивостей чистого  $\alpha$ -цирконію з ізольованими (поодинокими) вакансіями та їх кластерами в рамках розрахунків з перших принципів. За допомогою оптимізаційної процедури для об'єму елементарної комірки буде встановлено значення параметрів ґратниці у чистому  $\alpha$ -цирконії з різною концентрацією ізольованих (поодиноких) вакансій; та в чистому  $\alpha$ -цирконії, що містить дві вакансії, розділені різною відстанню. Буде показано, що збільшення концентрації ізольованих (поодиноких) вакансій в чистому  $\alpha$ -цирконії приводить до зменшення значення параметра ґратниці. Буде встановлено, що при збільшенні віддалі між двома вакансіями в чистому  $\alpha$ -цирконії залежність параметра ґратниці від віддалі є немонотонною. Буде визначено енергію формування однієї вакансії та енергії формування двох вакансій, розділених відстанню (бінарний потенціал взаємодії вакансій). Буде показано, що зі збільшенням концентрації ізольованих вакансій енергія формування однієї вакансії зростає вказуючи на те, що ізольовані вакансії будуть, як правило, утворювати кластери. З аналізу бінарного потенціалу взаємодії двох вакансій і залежності параметра ґратниці чистого  $\alpha$ -цирконію від відстані між ними буде показано, що дві вакансії відчують одна одну (взаємодіють) на відстані, що не перевищує значення двох параметрів ґратниці. Буде проаналізовано стабільність малих вакансійних кластерів, а саме, бівакансій і тривакансій, що характеризуються різною конфігурацією. При вивченні стійкості малих вакансійних кластерів, які містять бі- та тривакансії буде показано, що відповідний вакансійний кластер буде стійким, якщо відстані між вакансіями у кластері не буде перевищувати радіуса першої координаційної сфери (вакансії є найближчими сусідами). Буде розраховано основні характеристики чистого  $\alpha$ -цирконію з різною концентрацією ізольованих (поодиноких) вакансій і буде встановлено залежність енергії Фермі кристалу ци-

рконію з вакансійним кластером, від кількості вакансій у ньому.

### 3.1. Теоретичні основи та методи розрахунків з перших принципів

Відомо, що чистий  $\alpha$ -цирконій характеризується гексагональною ґратницею з щільним пакуванням (ГЦП) із двома параметрами ґратниці: параметром  $a$  в  $x$  та  $y$  напрямках, та параметром  $c$  в  $z$  напрямку, зі структурним співвідношенням  $c/a > 1$ . Крім того, кристал цирконію характеризується зміщеними одна відносно іншої двома площинами  $A$  та  $B$ , й в  $z$  напрямку кристал цирконію має структуру  $ABABABAB\dots$ . Кристал  $\alpha$ -цирконію характеризується двома групами атомів, що є найближчими сусідами до фіксованого атома та належать до першої координаційної сфери: шість атомів знаходяться у тій самій площині (нехай, наприклад, у площині  $A$ ) на відстані  $d_2 = a$  від фіксованого атома, та шість атомів знаходяться в площинах  $B$  (три зверху та три знизу відносно площини  $A$ ) на віддалі

$$d_1 = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$$

від фіксованого атома. Параметри ґратниці для чистого  $\alpha$ -цирконію мають значення  $a = 3,232 \text{ \AA}$  та  $c = 5,147 \text{ \AA}$ , що для структурного співвідношення дає  $(c/a)_{Zr} \approx 1,5925$ , а отже маємо  $d_1 < d_2$ .

Для одержання оптимальних значень параметрів ґратниці у розрахунках з перших принципів використовується оптимізаційна процедура. Основна ідея цієї процедури для ГЦП-матеріалів лежить в мінімізації повної енергії кристалу при варіації об'єму елементарної комірки та структурного співвідношення  $c/a$ . Згідно з оптимізаційною процедурою для кожної з досліджуваних структур спочатку фіксувалося значення  $c/a$  та проводився повний цикл розрахунків при зміні об'єму елементарної комірки  $V_{uc}$ . У результаті одержується залежність повної енергії кристалу  $E_{tot}(V_{uc})$  з даним значенням  $c/a$  та визначається мінімальне значення енергії  $E_{tot}^{min}|_{c/a}$ . Далі змінюється значення структурного співвідношення та повторюється цикл розрахунків. В результаті одержується залежність  $E_{tot}^{min}(c/a)$  з якого визначається оптимальне значення  $(c/a)_{opt}$ , що відповідає мінімуму залежності  $E_{tot}^{min}(c/a)$ . Фіксуючи  $c/a = (c/a)_{opt}$  одержується залежність  $E_{tot}(V_{uc})|_{c/a}$ , з якої одержується глобальний мінімум повної енергії кристалу, що й визначає оптимальний об'єм елементарної комірки при оптимальному значенні структурного співвідношення. Стандартна формули для елементарної комірки ГЦП-матеріалів  $V = (c/a)_{Zr} a^3 \sin(2\pi/3)$  дозволяє одержати оптимальні значення параметра ґратниці для елементарної комірки чистого  $\alpha$ -цирконію, що містить різну кількість ізольованих вакансій

та малі вакансійні кластери різної конфігурації.

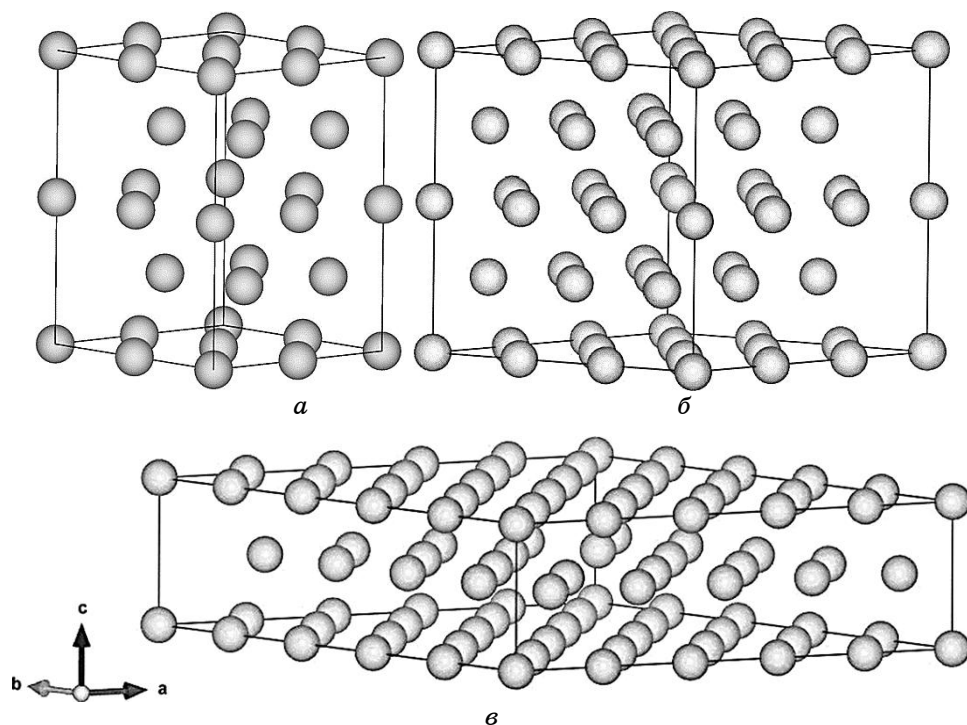
Всі розрахунки щодо структурних, електронних та енергетичних властивостей модельних кристалів проводились з використанням пакету програм Wien2k [94, 95] в рамках теорії функціоналу густини [72, 73] з використанням апроксимації узагальненого ґрадієнту [74, 75] та методу лінеаризованих приєднаних пласких хвиль [76]. Цей метод самоузгодженим чином включає базові та валентні електрони та широко використовується при розрахунках зонної структури твердих тіл. При проведенні розрахунків радіуси ‘muffin-tin’ сфер ( $R_{MT}$ ) для атомів цирконію були зафіксовані величиною 2,5 атомових одиниць. Базові функції розкладалися до  $R_{MT}k_{\max} = 7$ . Розвинення хвильових функцій всередині сфери проводилося до  $l_{\max} = 10$ . Інтегрування по першій Бріллюєновій зоні проводилося з використанням 1000  $k$ -точок, чого достатньо для розрахунків металевих структур. Ітеративна процедури зупинялася, якщо похибка у значенні повної енергії кристалу складала менше ніж 0,0001 Ryd. Всі розрахунки проводилися з використанням апроксимації узагальненого ґрадієнту з параметризацією (PBE) [96].

### 3.2. Чистий цирконій з різною концентрацією ізольованих вакансій

У даному підрозділі ми будемо проводити розрахунки з перших принципів чистого  $\alpha$ -цирконію з різною концентрацією ізольованих (поодиноких) вакансій з використанням періодичної надкоміррки, що включає одну вакансію та різну кількість атомів цирконію. При дослідженні основних структурних, електронних та енергетичних властивостей чистого  $\alpha$ -цирконію з ізольованими вакансіями, їх концентрація буде змінюватись в інтервалі 2–6,25%. Отже, мінімальне значення 2% означає, що елементарна комірка містить 49 атомів цирконію та одну вакансію. Максимальне значення концентрації ізольованих вакансій 6,25% відповідає елементарній комірці, що містить 15 атомів цирконію та одну вакансію. Ми будемо розглядати п'ять різних елементарних комірок, що містять одну вакансію та 15, 17, 31, 35 та 49 атомів всередині.

На рисунку 4, *a–e* наведено структури гексагональної елементарної комірки з щільним пакуванням чистого  $\alpha$ -цирконію з однією вакансією та 15, 35 та 49 атомами цирконію всередині, відповідно.

Ці п'ять різних елементарних комірок будуть далі досліджуватись з метою встановлення оптимальних значень параметрів ґратниці. Далі ми представимо результати зміни значень параметрів ґратниці у чистому  $\alpha$ -цирконії при зміні концентрації ізольованих вакансій та проаналізуємо основні електронні та енергетичні



**Рис. 4.** Структури гексагональної елементарної комірки з щільним пакуванням чистого  $\alpha$ -цирконію з однією вакансією та (а) 15, (б) 35 і (в) 49 атомами цирконію всередині.<sup>4</sup>

властивості цих структур.

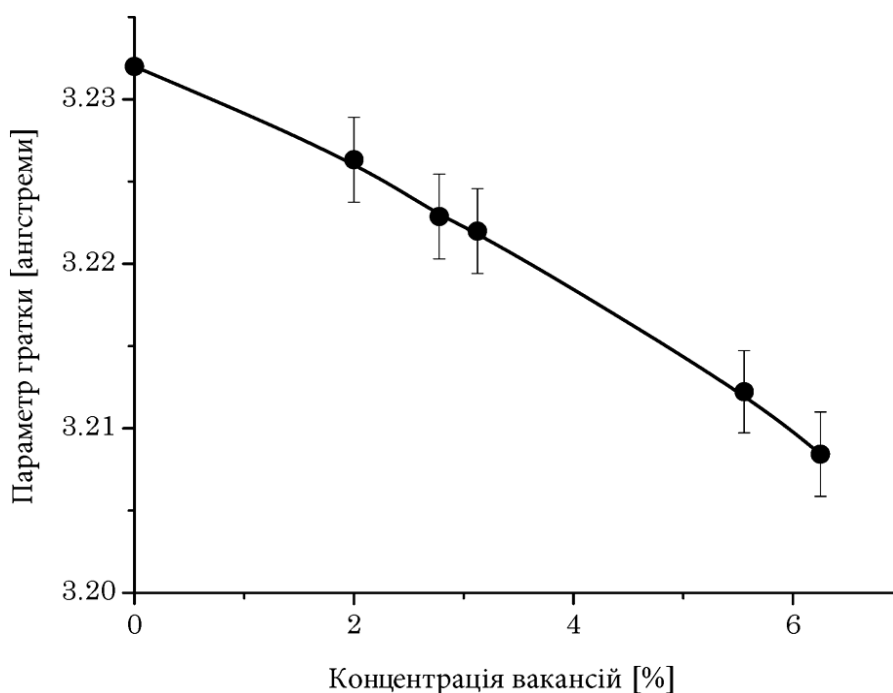
При проведенні розрахунків структурних, електронних та енергетичних властивостей чистого  $\alpha$ -цирконію з різною концентрацією ізольованих (поодиноких) вакансій та чистого  $\alpha$ -цирконію, що містить малі вакансійні кластери будемо вважати, що структурне співвідношення  $c/a$  для кристалу цирконію з гексагональною структурою з щільним пакуванням суттєво не змінюється при включенні невеликої кількості вакансій. У такому разі будемо розглядати випадок, коли структурне співвідношення  $c/a$  є константою. Далі при проведенні всіх квантово-механічних розрахунків чистого  $\alpha$ -цирконію з вакансіями для структурного співвідношення будемо використовувати значення  $(c/a)_{Zr}$ .

### 3.2.1. Зміна параметрів ґратниці

Спочатку визначимо оптимальні значення параметрів ґратниці чистого  $\alpha$ -цирконію з різною концентрацією ізольованих (пооди-

ноких) вакансій в рамках використання оптимізаційної процедури. Залежність параметра ґратниці цирконію від концентрації вакансій наведено на рис. 5. Тут для випадку нульової концентрації вакансій використано значення параметра ґратниці для чистого  $\alpha$ -цирконію.

При проведенні оптимізаційної процедури для одержання оптимальних значень параметрів ґратниці чистого цирконію з різним вмістом поодиноких вакансій та з малими вакансійними кластерами структурне співвідношення буде зафіксовано значенням для чистого цирконію,  $(c/a)_{Zr} = 1,5925$ , для всіх типів досліджуваних структур. При цьому варто відзначити, що в реальних експериментах може спостерігатися невелике відхилення від цього значення. Таким чином, одержані в даній роботі теоретичні результати щодо оптимальних значень параметрів ґратниці можуть дещо відрізнятись від одержаних в експерименті. На рисунку 5 та надалі результати представлено з урахуванням вказаної похибки обчислень шляхом використання інтервалів можливої похибки. З рисунка 5 видно, що збільшення концентрації ізольованих вакансій в кристалі цирконію приводить до зменшення оптимального значення параметра ґратниці  $a$ . Така залежність є



**Рис. 5.** Залежність оптимального значення параметра ґратниці  $a$  від концентрації ізольованих вакансій в чистому  $\alpha$ -цирконії.<sup>5</sup>



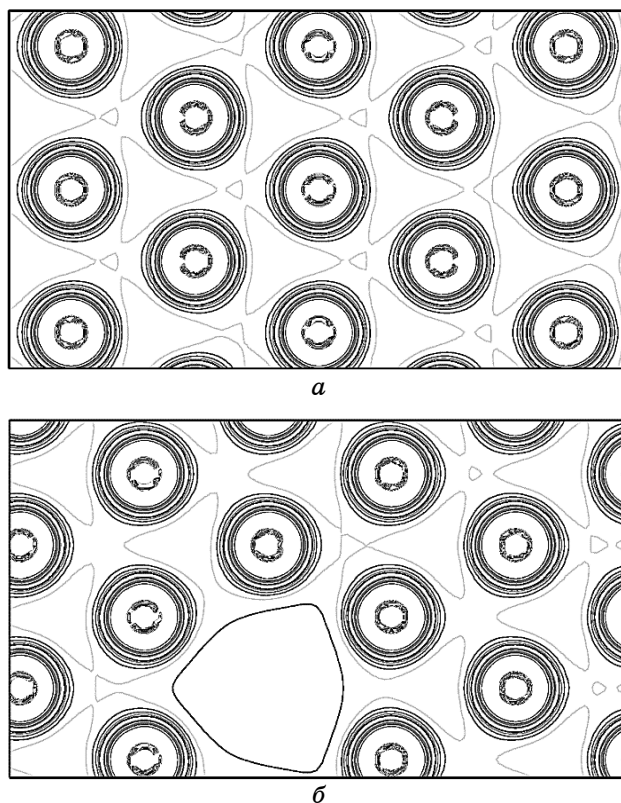
очікуваною, оскільки при збільшенні кількості вакансій в кристалі атоми цирконію починають перегруповуватись внаслідок електронної взаємодії, що приводить до зменшення відстані між атомами.

### 3.2.2. Основні характеристики цирконію з ізольованою вакансією

У даному підрозділі розглянемо основні властивості кристалу  $\alpha$ -цирконію, елементарна комірка якого містить 35 атомів та одну вакансію в базальній площині. Для проведення розрахунків щодо розподілу електронної густини, густини станів, енергетичного спектру та поверхні Фермі ми використали попередньо розраховані оптимальні значення параметрів ґратниці. На рисунку 6 наведено результати розрахунків розподілу електронної густини для ідеального кристалу цирконію та кристалу з однією вакансією на 36 атомів.

З рисунку 6, а для ідеального  $\alpha$ -цирконію видно, що електронна густина розподілена навколо атомів цирконію й цей розподіл повторює трикутну симетрію ГЦП-ґратниці. З результатів розрахунків розподілу електронної густини для структури з однією вакансією (рис. 6, б) випливає, що електронна густина поблизу вакансії дещо витягується в напрямку сусідніх атомів по ґратниці, тоді як розподіл електронної густини атомів, що у якості найближчих сусідів мають лише атоми цирконію, залишається симетричною.

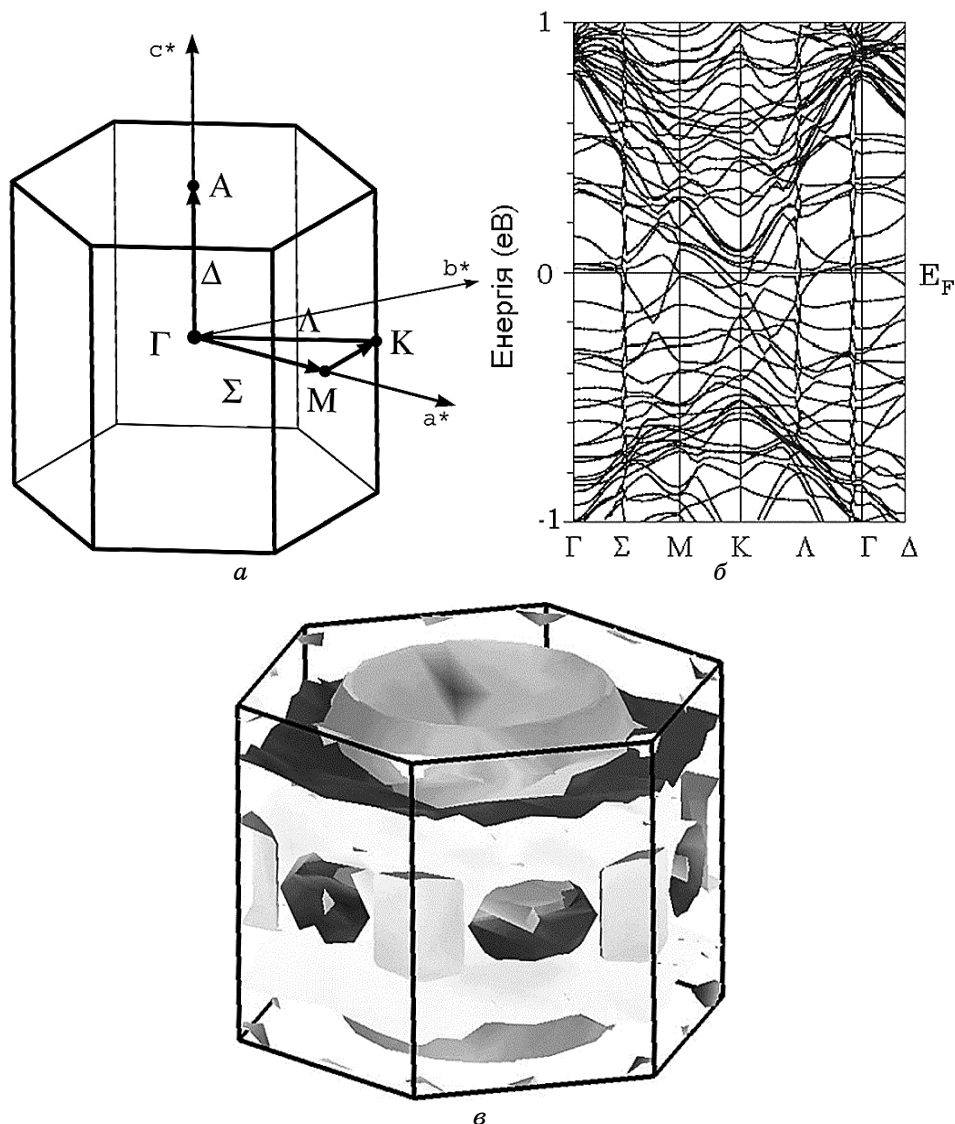
Було розраховано густини станів для структури цирконію з однією вакансією на 36 атомів. Одержані результати щодо розподілу густини станів було використано для розрахунків енергетичного спектру (зонної структури). Відомо, що залежність густини станів, — інтегралу по першій Бріллюєновій зоні, — знаходиться у відповідності із залежністю власних значень всіх  $\mathbf{k}$ -векторів вздовж шляху по першій Бріллюєновій зоні — енергетичного спектру. Отже, наявність піків на залежності густини станів означає, що декілька  $\mathbf{k}$ -векторів мають однакові власні значення — криві на залежності зонної структури (енергетичного спектру) перетинаються, або мають ідентичні значення за енергією. При дослідженні енергетичних спектрів було враховано, що досліджувана структура цирконію з однією вакансією має гексагональну симетрію. Схематичне зображення оберненої ґратниці для ГЦП-структури, на якому стрілками наведено напрямок обходу відповідних  $\mathbf{k}$ -точок, представлено на рис. 7, а. На рисунку 7, б наведено енергетичний спектр чистого  $\alpha$ -цирконію, елементарна комірка якого містить 35 атомів та одну вакансію. Тут енергію відраховано від енергії Фермі, що становить приблизно 8,368 еВ; результати представлено в інтервалі від  $-1$  до  $1$  від рівня енергії



**Рис. 6.** Розподіл електронної густини для: (а) чистого  $\alpha$ -цирконію без вакансій та (б) чистого  $\alpha$ -цирконію з елементарною коміркою, що містить 35 атомів та одну вакансію.<sup>6</sup>

**Фермі.** Кількість енергетичних кривих визначається кількістю нееквівалентних атомів в структурі елементарної комірки. При цьому, поверхня Фермі визначається кількістю енергетичних кривих, що перетинають рівень Фермі.

Слід зазначити, що лише ці криві визначають структуру поверхні Фермі, яка є абстрактною межею у оберненому просторі, та використовується для прогнозування термічних, електричних, магнітних та оптичних властивості металів, напівметалів і легованих напівпровідників. Форма поверхні Фермі визначається періодичністю та симетрією кристалічної ґратниці та заселеністю енергетичних зон. Існування поверхні Фермі є прямим наслідком принципу Паулі, який дозволяє максимум один електрон на квантовий стан. На рисунку 7, в представлено вигляд поверхні Фермі для чистого  $\alpha$ -цирконію, елементарна комірка якого містить 35 атомів та одну вакансію.



**Рис. 7.** Схематичне зображення оберненої ґратки для ГЦП-структури та напрямку обходу відповідних  $k$ -точок (а); енергетичний спектр (б) та вигляд поверхні Фермі (в) для чистого  $\alpha$ -цирконію з елементарною коміркою, яка містить 35 атомів та одну вакансію.<sup>7</sup>

### 3.3. Чистий цирконій з малими вакансійними кластерами

У даному підрозділі в рамках розрахунків з перших принципів будуть проведені квантово-механічні розрахунки для встановлен-

ня структурних та енергетичних характеристик чистого  $\alpha$ -цирконію з двома вакансіями, розділеними певною відстанню, бівакансіями та тривакансіями різної конфігурації.

### 3.3.1. Параметри ґратниці та енергія формування вакансій

При дослідженні основних структурних та енергетичних властивостей чистого цирконію з малими вакансіями ними кластерами (бівакансія та тривакансія) нами було обрано елементарну комірку, що складається з 66 атомових позицій та вміщує 36 атомів цирконію. Для встановлення оптимальних значень параметрів ґратниці чистого цирконію, елементарна комірка якого містить дві вакансії, на різних відстанях було використано оптимізаційну процедуру шляхом мінімізації повної енергії кристалу при варіюванні об'єму елементарної комірки. Нами було досліджено шість конфігурацій розташування однієї вакансії відносно зафіксованої, що схематично наведено на рис. 8, а. Тут, вакансія  $\nu_0$  є фіксованою, а  $\nu_1, \dots, \nu_6$  визначають положення найближчих вакансій до фіксованої. Відстань між вакансіями  $\nu_0$  та  $\nu_1$  дорівнює

$$d_1 = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}};$$

між вакансіями  $\nu_0$  і  $\nu_2$  дорівнює  $d_2 = a$ ; між вакансіями  $\nu_0$  і  $\nu_3$  —

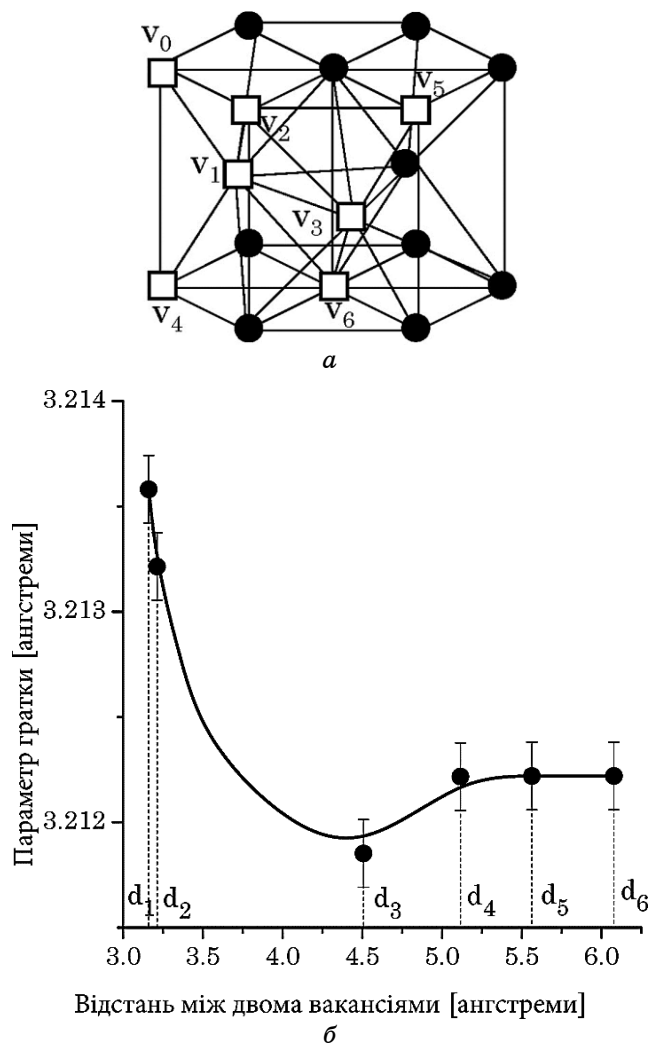
$$d_3 = \sqrt{\frac{4a^2}{3} + \frac{c^2}{4}};$$

між вакансіями  $\nu_0$  та  $\nu_4$  —  $d_4 = c$ ; між вакансіями  $\nu_0$  і  $\nu_5$  й нарешті  $\nu_0$  і  $\nu_6$  дорівнює відповідно

$$d_5 = a\sqrt{3}, \quad d_6 = \sqrt{a^2 + c^2}.$$

Таким чином, з використанням значення структурного співвідношення для чистого цирконію маємо:  $d_1 < d_2 < d_3 < d_4 < d_5 < d_6$ . Результати розрахунків оптимального значення параметра ґратниці чистого цирконію, що містить дві вакансії, від відстані між ними, наведено на рис. 8, б.

З рисунка видно, що варіювання відстані між двома вакансіями не сильно впливає на значення параметра ґратниці. При цьому залежність параметра ґратниці від відстані між двома вакансіями має немонотонний характер. Так, збільшення відстані від  $d_1$  до  $d_3$  приводить до зменшення параметра ґратниці; далі з ростом відстані до  $d_4$  параметер ґратниці дещо збільшується. Цей ефект пояснюється структурними властивостями гексагональної



**Рис. 8.** Схематичне представлення фрагменту структури цирконію, яка містить дві вакансії, розділені різними відстанями (а). Залежність оптимального значення параметра ґратниці чистого цирконію, що містить дві вакансії, від відстані між ними (б).<sup>8</sup>

ґратниці з щільним пакуванням.

Подальше збільшення відстані між двома вакансіями не впливає на параметер ґратниці, і він набуває сталого значення. Це означає, що дві вакансії (взаємодіють одна з одною на відстанях, що не перевищує подвійного значення параметра ґратниці.

Далі визначимо енергії формування малих кластерів вакансій, що містить бівакансії з різною відстанню між двома вакансіями

та тривакансії різної конфігурації в чистому цирконії. Шляхом порівнянні одержаних енергій формування з подвійним (для бівакансії) та потрійним (для тривакансії) значенням енергії формування однієї вакансії в чистому цирконії буде встановлено стійкість відповідних малих вакансійних кластерів.

Для цього спочатку обчислимо енергію формування ізольованої вакансії в чистому цирконії та проведемо порівняння одержаних результатів з відповідними відомими, одержаними іншими авторами результатами, з використанням різних методик розрахунків. Для розрахунку енергії формування однієї вакансії в чистому цирконії  $E_v^f$  визначалося значення повної енергії кристалу, що містить  $N - 1$  атом цирконію та одну вакансію всередині елементарної комірки та повну енергію кристалу з  $N$  атомами цирконію всередині елементарної комірки. Різниця цих енергій дає значення енергії формування однієї вакансії в елементарній комірці, що містить  $N$  атомів цирконію. Спочатку нами було розраховано енергію формування однієї вакансії  $E_v^f$  в чистому цирконії, який містить різну кількість атомів всередині елементарної комірки. Це відповідає енергії формування ізольованих вакансій з різною концентрацією. Одержані результати показують, що збільшення концентрації ізольованих вакансій в чистому цирконії призводить до збільшення величини енергії формування однієї вакансії  $E_v^f$ . Це означає, що структура цирконію з великою концентрацією розділених ізольованих вакансій буде нестійкою, і ці відокремлені вакансії будуть, як правило, утворювати кластери. Цей ефект було перевірено й підтверджено моделюванням методами молекулярної динаміки для чистого цирконію з великою концентрацією ізольованих вакансій [97], де було показано, що нагрівання досліджуваного зразка приводить до руху ізольованих вакансій, формування кластерів вакансій і їх реструктуризації в дислокації.

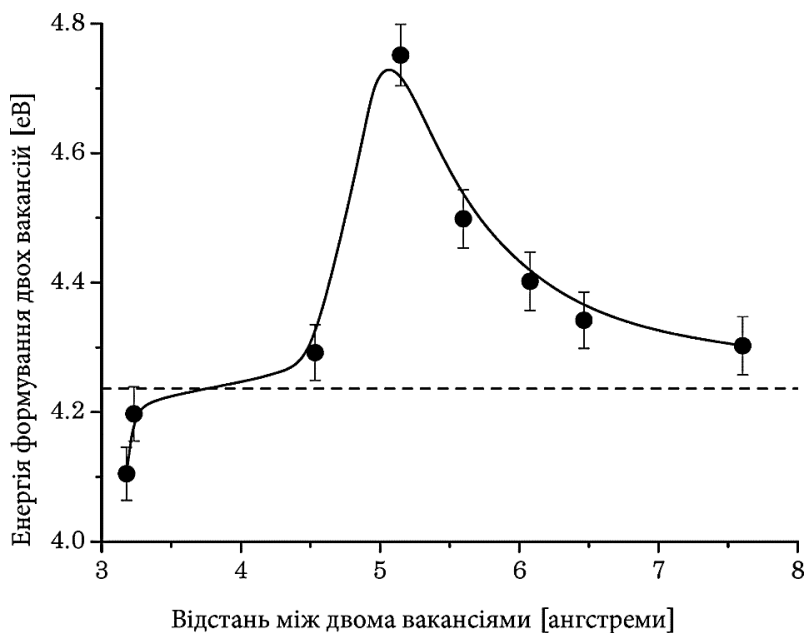
З проведених розрахунків енергія формування однієї вакансії в чистому цирконії має значення  $E_v^f \approx 2,11$  еВ. У таблиці 1 наведено порівняння одержаного значення енергії формування однієї вакансії в цирконії з відомими даними, одержаними з розрахунків з перших принципів за допомогою пакету програм Quantum

**ТАБЛИЦЯ 1.** Енергія формування однієї вакансії в чистому цирконії.<sup>9</sup>

Розрахунковий метод	$E_v^f$ , еВ
З перших принципів у даній роботі	2,11
З перших принципів [23]	2,07
З перших принципів [24]	2,14
Молекулярна динаміка [50]	2,26

Espresso [23], пакету програм Siesta [24] та результатами моделювання методами молекулярної динаміки з використанням методу зануреного атому [50]. Видно, що одержане нами значення для енергії формування однієї вакансії в чистому цирконії добре узгоджується з відомими результатами теоретичних досліджень.

Для встановлення бінарного потенціалу взаємодії двох вакансій, розділених відстанню, було використано елементарну комірку, що містить дві вакансії та 34 атоми Zr всередині. Розрахунки проводились наступним чином. Спочатку визначалась повна енергія, що приходить на один атом цирконію в ідеально чистому цирконії без вакансій. Потім визначалась повна енергія елементарної комірки кристалу цирконію що містить 34 атоми цирконію та дві вакансії, розділені відстанню  $r$ . Далі знаходилась енергія формування двох вакансій, як різниця повної енергії, що приходить на елементарну комірку з вакансіями та енергії, що приходить на відповідну кількість атомів цирконію в ідеальній елементарній комірці. Результати розрахунків подано на рис. 9. Тут горизонтальна штрихова лінія відповідає енергетичному рівню подвійної енергії формування однієї вакансії в чистому  $\alpha$ -цирконії. Цей енергетичний рівень відповідає енергії формуванням двох вакансій, розділених великою відстанню (дві ізольовані вакансії). З одержаних результатів випливає, що при збільшенні



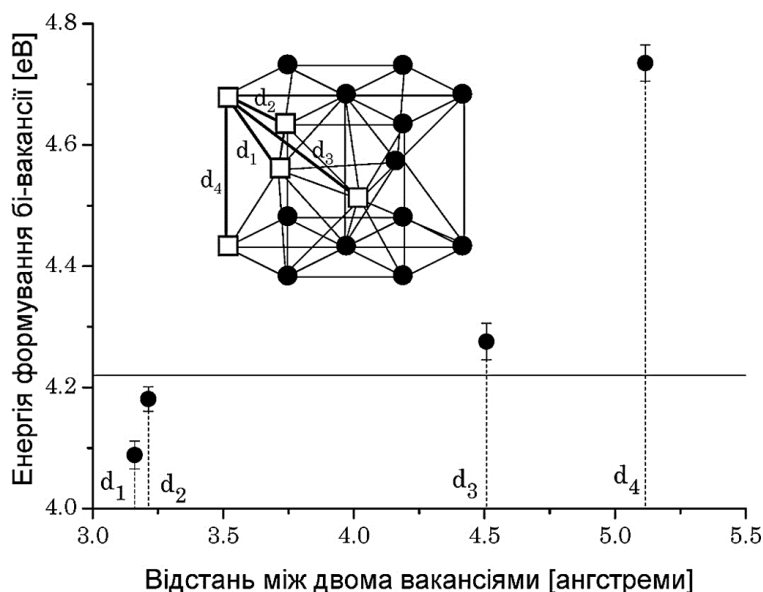
**Рис. 9.** Залежність необхідної для утворення двох вакансій енергії від відстані між ними.<sup>10</sup>

відстані між двома вакансіями енергія їх формування збільшується, доки відстань між вакансіями стає рівною більшому параметра ґратниці  $c$ . Тут енергія формування приймає максимальне значення. Далі, збільшення відстані між двома вакансіями призводить до зменшення значення енергії формування двох вакансій до рівня подвійної енергії формування ізольованої вакансії (штрихова лінія). Така спадаюча залежність енергії формування двох вакансій зі зростанням відстані означає, що зв'язок між вакансіями стає низьким, і якщо відстань між ними стає більше, ніж вісім ангстремів, то ці вакансії перестають відчувати одна одну, і енергія формування двох вакансій стає рівною подвійному значенню енергії формування однієї вакансії. Отже, такі вакансії можна класифікувати як ізольовані.

### 3.3.2. Стійкість малих вакансійних кластерів

Проведемо аналіз стійкості малих вакансійних кластерів (бівакансій та тривакансій) в чистому цирконії. Слід зазначити, що в структурі цирконію з щільним пакуванням існує чотири типи бівакансій, які характеризуються різними відстанями між двома вакансіями, але не більше, ніж більше ніж значення параметра ґратниці  $c$ . Таким чином, ми будемо досліджувати чотири типи бівакансій в елементарній комірці чистого цирконію з 66-ма атомовими позиціями, що характеризуються відстанями  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  та  $d_4$ . Розраховані значення енергій формування чотирьох типів бівакансій, що характеризуються різною відстанню між двома вакансіями, наведено на рис. 10. Проведені квантово-механічні розрахунки показують, що зі збільшенням відстані між двома вакансіями, що утворюють бівакансію в чистому цирконії, енергія формування відповідного вакансійного кластеру збільшується. Суцільною горизонтальною кривою на рисунку позначено подвійне значення одержаної вище енергії формування ізольованої вакансії в чистому цирконії, що відповідає енергії формування двох не взаємодіючих вакансій. Таким чином, порівнюючи розраховані значення енергії формування відповідної бівакансії та подвійного значення енергії формування однієї вакансії можна встановити стійкість відповідної бівакансії. З одержаних результатів випливає, що енергія формування бівакансій, що характеризуються відстанню між двома вакансіями, яка не перевищує радіуса першої координаційної сфери, є меншою за подвійне значення енергії формування однієї вакансії. Отже, ці дві бівакансії будуть стійкими. При чому, з більшою імовірністю в чистому цирконії будуть формуватися бівакансії з найменшою відстанню між двома вакансіями, що дорівнює  $d_1$ . Бівакансії, що характеризуються відстанями між двома вакансіями, які перевищують





**Рис. 10.** Енергії формування чотирьох типів бівакансій, що характеризуються різною відстанню між двома вакансіями.<sup>11</sup>

значення радіуса першої координаційної сфери в чистому цирконії є нестійкими порівняно з двома ізольованими вакансіями, оскільки енергія формування відповідної бівакансії перевищує подвійне значення енергії формування однієї вакансії.

При проведенні розрахунків щодо енергії формування тривакансії в чистому цирконії та задля встановлення стійкості відповідних вакансійних кластерів нами було розглянуто чотири типи тривакансій різної конфігурації, а саме,  $C1$ ,  $C2$ ,  $C3$  і  $C4$ , що характеризуються різними відстанями між кожними двома вакансіями  $d_{12}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{13}$  в тривакансії. Так, конфігурація  $C1$  складається з трьох вакансій, що лежать в базальній площині та характеризуються відстанями між вакансіями  $d_{12} = d_{23} = a$ ,  $d_{13} = a\sqrt{3}$ . Наступна конфігурація  $C2$  складається з трьох вакансій, що лежать у призматичній площині та характеризуються відстанями між вакансіями

$$d_{12} = a, \quad d_{23} = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}, \quad d_{13} = \sqrt{\frac{4a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}.$$

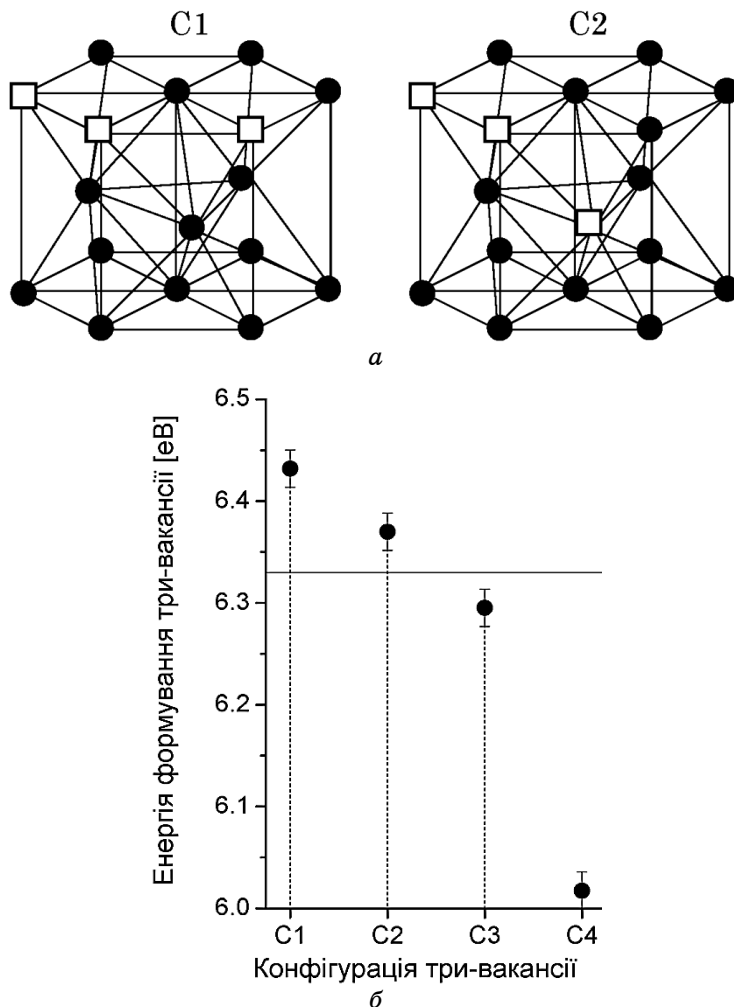
Конфігурація тривакансії  $C3$  складається з трьох вакансій у базальній площині й характеризуються відстанями  $d_{12} = d_{23} = d_{13} = a$ . Остання з досліджуваних конфігурацій тривакансії  $C4$  складається з трьох вакансій у призматичній площині, які характеризу-

ються відстанями між вакансіями

$$d_{12} = a, \quad d_{23} = d_{13} = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}.$$

Ці чотири типи тривакансій схематично подано на рис. 11, *a*.

Для розрахунку енергії формування відповідної конфігурації тривакансії ми діяли наступним чином. Визначалося значення повної енергії структури чистого цирконію з відповідною тривакансією в рамках використання оптимізаційної процедури. Енер-



**Рис. 11.** Схематичне представлення 4-х типів тривакансій в чистому  $\alpha$ -цирконії (*a*). Енергія формування 4-х конфігурацій тривакансій (*б*).<sup>12</sup>

гія формування відповідної тривакансії визначалося як різниця повної енергії кристалу цирконію, елементарна комірка якого містить 36 атомів цирконію та розрахованої повної енергії кристалу цирконію, елементарна комірка якого містить 33 атоми цирконію та відповідну тривакансію. Розраховані значення енергій формування чотирьох конфігурацій тривакансій наведено на рис. 11, б. Тут суцільною горизонтальною прямою вказане потрібне значення енергії формування однієї вакансії, що відповідає енергії формування трьох ізольованих (невзаємодійних) вакансій в чистому цирконії.

З одержаних результатів випливає, що енергетично більш вигідним буде формування тривакансії конфігурації *C4*, тоді як конфігурація *C1* буде формуватися з меншою ймовірністю. Порівнюючи одержані значення енергії формування відповідної тривакансії з потрібним значенням розрахованої вище енергії формування одиначної вакансії маємо, що конфігурації тривакансій *C3* та *C4* будуть стійкими, оскільки відповідна енергія формування є меншою за потрібне значення енергії формування одиначної вакансії. Натомість тривакансії конфігурацій *C1* та *C2* є нестійкими порівняно із трьома ізольованими вакансіями. Цей результат може бути пояснено у той самий спосіб, як і для бівакансій: у випадку, коли всі тривакансії, що формують відповідний вакансійний кластер є першими найближчими сусідами по ґратці, дана тривакансія буде стійкою. Всі інші тривакансії, в яких вакансії розділені відстанню, що перевищує значення радіуса першої координаційної сфери, будуть нестійкими. У досліджуваних конфігураціях тривакансій *C3* та *C4* кожна вакансія характеризується двома вакансіями, що є найближчими сусідами. Тоді як у конфігураціях *C1* та *C2* лише одна з трьох вакансій має дві вакансії, як найближчі сусіди. Отже, ці тривакансії будуть розпадатися на бівакансію та ізольовану вакансію, або три ізольовані вакансії.

Проведемо детальну аналізу стійкості цих двох конфігурацій.

Спочатку розглянемо стійкість конфігурації *C1*. Ця конфігурація характеризується двома різними відстанями між вакансіями,  $d_2$  та  $d_5$ , де  $d_2 < d_5$ . Як було показано вище, бівакансія з відстанню між вакансіями  $d_5$  є нестійкою, порівняно з двома ізольованими вакансіями. Таким чином, тривакансія конфігурації *C1* буде розпадатися на енергетично більш вигідну конфігурацію, що характеризується стійкою бівакансією з відстанню між двома вакансіями  $d_2$  й одну ізольовану вакансію.

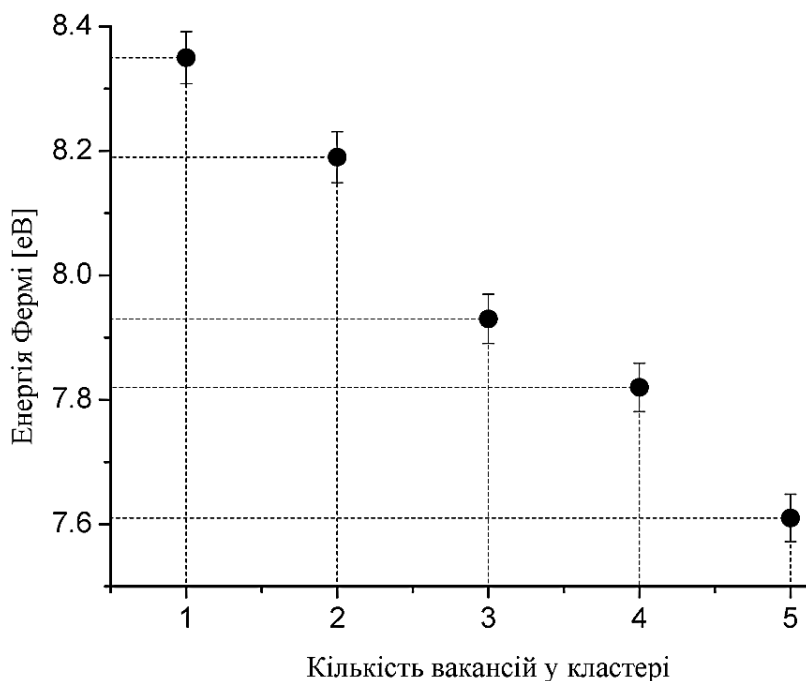
Далі розглянемо стійкість конфігурації тривакансії *C2*. Вона характеризується трьома різними відстанями між вакансіями,  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$ , де  $d_1 < d_2 < d_3$ , а  $d_3$  є більшим аніж радіус першої координаційної сфери. Оскільки бівакансія з відстанню між двома ва-

кансіями  $d_1$  є енергетично більш вигідною ніж бівакансія з відстанню між вакансіями  $d_2$ , то можна очікувати, що тривакансія конфігурації  $C2$  буде розпадатися на конфігурацію, що характеризується бівакансією з відстанню між вакансіями  $d_1$  та одну ізольовану вакансію.

Наприкінці розділу проаналізуємо залежність енергії Фермі кристалу цирконію, що містить вакансійний кластер, від кількості вакансій у ньому. Відповідну залежність представлено на рис. 12, з якого видно, що збільшення кількості вакансій у кластері приводить до зменшення значення енергії Фермі кристалу. Цей результат добре узгоджується з відомим теоретичним виразом, що пов'язує кількість електронів в системі з енергією Фермі:

$$N = 16\sqrt{2}\pi m^{3/2} E_F^{3/2} / \hbar^3 ,$$

де  $m$  — маса електрона,  $\hbar$  — стала Планка. Відповідно до цього виразу зменшення кількості електронів, що еквівалентно збільшенню кількості вакансій в системі приводить до зменшення значення енергії Фермі.



**Рис. 12.** Залежність енергії Фермі кристалу цирконію, що містить вакансійний кластер, від кількості вакансій у кластері.<sup>13</sup>

#### 4. КАСКАДИ АТОМОВИХ ЗМІЩЕНЬ У ЦИРКОНІЇ ПРИ ОПРОМІНЕННІ: МОДЕЛЮВАННЯ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

У даному розділі ми зосереджуємо нашу увагу на вивченні поведінки мікроструктури дефектів в чистому цирконії. Мета полягає у вивченні динаміки розвитку каскаду в кристалах, що опромінюються при різних температурах та енергіях первинно вибитого атому (ПВА) з різними напрямками його руху. У нашому дослідженні ми використовуємо метод моделювання молекулярної динаміки, де методика вбудованого атома використовується для опису поведінки дефектної мікроструктури в реальній металевій системі, а саме чистому кристалі цирконію. Нами буде досліджено кількість дефектів у каскадах та зміну геометричних властивостей каскаду при різних умовах опромінення. Також приділяється увага вивченню зміни статистичних властивостей опромінюваних кристалів. Буде проаналізовано енергетичні характеристики дефектів, що залишилися після закінчення каскаду.

Буде детально проаналізовано початкові стадії формування каскадів. Буде показано, що коли кінетична енергія атомів є досить великою, спостерігаються процеси каналювання, які приводять до виникнення каскадних зміщень атомів у віддалених одна від одної областях кристалу. Буде встановлено характерну довжину каналювання. Буде досліджено умови формування краудіонів, які рухаються від центра каскаду у незбурену частину кристалу. Буде досліджено процес взаємодії точкових дефектів при різних температурах кристалу. та проаналізовано основні геометричні та статистичні властивості каскаду. Буде вивчено залежність об'єму каскаду і кількість атомів, які його формують, від початкового напрямку руху ПВА. Буде проаналізовано стабільність дефектів, та їх кластерів, які утворюються у процесі проходження каскаду. Буде розраховано енергії формування точкових дефектів та комплексів вакансій при різних температурах кристалу.

##### 4.1. Методи дослідження структурного безладу в $\alpha$ -цирконії за допомогою молекулярної динаміки

Всі розрахунки щодо моделювання процесів, які відбуваються у чистому цирконії під дією радіаційного опромінення, проводилися за допомогою міжатомового потенціалу #3, який було опубліковано в роботі [50] і одержано на основі методу зануреного атома [85] з використанням програмного пакету LAMMPS [98]. Вибір міжатомового потенціалу взаємодії під номером #3 для наших досліджень зумовлено тим, що саме він дає найкращі результати у порівнянні з експериментом для параметрів кристалі-

**ТАБЛИЦЯ 2.** Застосовні параметри для моделювання каскадів у кристалах  $\alpha$ -цирконію.<sup>14</sup>

Параметер	Значення
Розмір системи, Å	$163,1 \times 169,498 \times 159,805$
Кількість атомів $N$	$1,8 \cdot 10^5$
Крайові умови вздовж напрямків $X, Y, Z$	періодичні
Температура кристалу $T$ , К	300, 400, 500
Енергія ПВА $E_{pka}$ , кеВ	2, 6, 10
Напрямок руху ПВА	$\langle 0001 \rangle, \langle 01\bar{1}0 \rangle$
Параметер термостату $\langle \tau \rangle$ , пс	0,2
Крок за часом $\Delta t$ , фс	0,1–1
Загальний час симуляцій $t$ , пс	610

чної ґратниці та енергії утворення дефектів, що є важливим при вивченні каскадних зміщень атомів у кристалах під дією радіаційного опромінення.

Успішність моделювання будь-якого фізичного процесу залежить від багатьох факторів: потенціалів взаємодії частинок системи між собою, проміжку часу, який вибирається в якості кроку, кількості кроків, початкових умов тощо. Тому першочерговою задачею є приготування зразків для досліджень. У таблиці 2 подано параметри, які використовувались нами для моделювання каскадних зміщень атомів та дослідження еволюції дефектної структури у кристалах цирконію під дією радіаційного опромінення.

Вибір геометричних розмірів досліджуваних кристалів здійснювався так, щоб максимальні розміри каскадів поміщались всередині зразка. Що стосується кроку моделювання  $\Delta t$  за часом, то очевидно для детального контролю положення будь-якого атома за час рівний  $\langle \tau \rangle$  ми маємо цей час розбити на велику кількість інтервалів  $\Delta t$ . Це означає, що  $\Delta t$  набагато менше від  $\langle \tau \rangle$ . Мінімальне значення  $\Delta t$  нами було вибрано як  $\Delta t = \langle \tau \rangle / 2000 = 0,1$  фс і використовувалося у той проміжок часу, коли у кристалі спостерігався каскад і відповідно багато атомів кристалу мали великі значення кінетичної енергії у порівнянні з атомами, які знаходились поза межами каскаду. Максимальне значення  $\Delta t$  нами було вибрано як  $\Delta t = \langle \tau \rangle / 200 = 1$  фс і застосовувалося при моделюванні кристалу до виникнення каскаду та після його релаксації.

#### **4.1.1. Приготування зразків для дослідження каскадів**

Важливим етапом для моделювання каскадних зміщень атомів є

**ТАБЛИЦЯ 3.** Порівняння розрахованих та експериментальних параметрів кристалів чистого  $\alpha$ -цирконію.

Т, К	300		400		500	
	Експеримент	Розрахунок	Експеримент	Розрахунок	Експеримент	Розрахунок
$a$ , Å	3,2331	3,2300	3,2348	3,2306	3,2364	3,2318
$c$ , Å	5,1490	5,1757	5,1531	5,1785	5,1575	5,1811
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	6,4700	6,4780	6,4600	6,4740	6,4500	6,4650
$\epsilon_v$ , eВ					1,78	1,83
$\epsilon_i$ , eВ					2,95	2,91

приготування зразків. Кристал можна вважати правильно приготованим для дослідження, якщо різні його характеристики, такі як густина, параметри кристалічної ґратниці, енергія формування точкових дефектів та інші, відповідають експериментальним значенням в усьому досліджуваному інтервалі температур. Для моделювання процесів генерації, еволюції та відпаду каскадів нами були приготовані кристали чистого  $\alpha$ -цирконію за температур 300, 400, 500 К та було здійснено перевірку відповідності їх фізичних параметрів експериментальним даним. У таблиці 3 подані розраховані та експериментальні значення параметрів кристалічної ґратки  $a$  та  $c$ , густини  $\rho$  та енергії утворення  $\epsilon_v$  і  $\epsilon_i$  вакансій та міжвузлових атомів відповідно.

З цих результатів бачимо досить добре узгодження характеристик згенерованих нами кристалів з відповідними експериментальними параметрами.

#### **4.1.2. Виділення області каскадних зміщень та підрахунок кількості атомів, що формують каскад**

Під час формування й еволюції каскадів у кристалі виникають області, де кристалічна ґратниця практично руйнується, і майже кожен атом у цій області має кінетичну або потенціальну енергію, які відрізняються від відповідних енергій атомів, що знаходяться поза межами каскаду. Це уможливорює виділити область каскаду у кристалі, використовуючи значення потенціальної та кінетичної енергії частинок. Однак не виключена ситуація, що все-таки деякі атоми в області каскаду, в силу їх практично хаотичного розташування, матимуть кінетичну та потенціальну енергії, які не вирізняють ці атоми від інших, що перебувають далеко від каскаду. Тому за значеннями енергій атомів не можна

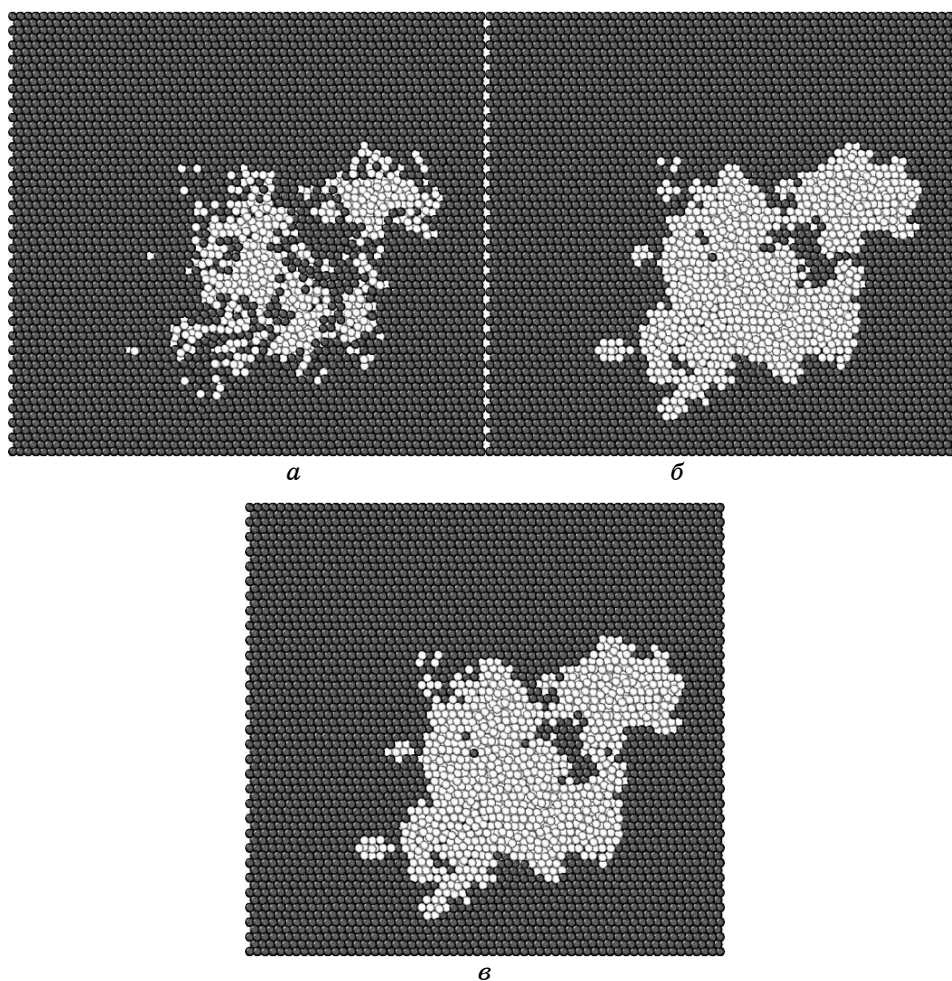
достатньо точно охопити область локалізації каскаду і не можна гарантувати високу точність підрахунку кількості атомів, які формують каскад. Тому це питання було вивчено більш детально.

Після приготування зразка при заданій температурі перед самим початком виникнення каскаду ми маємо бездефектний кристал. У цьому стані кристал має лише  $\alpha$ -фазу. Для аналізу фазового складу досліджуваних зразків ми використовували метод СНА (Common Neighbour Analysis) [99–101]. Його суть полягає в тому, що будь-які два найближчі сусідні атоми кристалу вважаються зв'язаними, якщо вони знаходяться в межах деякої відстані  $r_{\text{cut}}$ , яка називається радіусом обрізання. Величина радіуса обрізання обов'язково повинна бути між першими двома піками у радіальній функції розподілу  $g(r)$  для атомів [102]. Вочевидь, що доцільним є вибір радіуса обрізання від розглядуваного атома як відстань, яка є середнім між відстанню від даного атома до перших найближчих сусідніх атомів та відстанню від даного атома до других сусідніх атомів. Виходячи з цього, можна знайти радіус обрізання для різних типів кристалічних ґратниць:

$$\begin{aligned} r_{\text{cut}}^{\text{fcc}} &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} + 1 \right) a_{\text{fcc}} \approx 0,8536 a_{\text{fcc}}, \\ r_{\text{cut}}^{\text{bcc}} &= \frac{1}{2} (\sqrt{2} + 1) a_{\text{bcc}} \approx 1,2071 a_{\text{bcc}}, \\ r_{\text{cut}}^{\text{hcp}} &= \frac{1}{2} \left( \sqrt{\frac{4 + 2x^2}{3}} + 1 \right) a_{\text{hcp}} \approx 1,3819 a_{\text{hcp}}. \end{aligned} \quad (45)$$

На рисунку 13 показано приклад ідентифікації каскаду за допомогою значень кінетичної та потенціальної енергії атомів та методу СНА. Видно (рис. 13, а), що ідентифікація області каскадних зміщень атомів лише за значеннями кінетичної та потенціальної енергії атомів дійсно є недосконалою в силу причин, про які було сказано вище. За допомогою СНА-методу ми змогли у даній роботі візуально виділити каскад атомів для кристалу у будь-який момент під час проведення дослідження (рис. 13, б). Це дійсно можливо, оскільки до початку виникнення каскаду абсолютно всі атоми кристалу ідентифікувалися виключно як такі, що відносяться до ГЦП-структури. Використання лише цього підходу для візуалізації каскадів не дає достатньої точності для розрахунку кількості атомів, які утворюють каскад, об'єму, площі поверхні та інших характеристик каскаду, оскільки всередині каскаду немає впорядкованої структури атомів. Можлива ситуація, що деякі атоми випадковим чином мають таке миттєве положення, яке метод СНА ідентифікує як ГЦП-тип, і тоді такі атоми не вважаються такими, що мають відношення до каскаду.





**Рис. 13.** Ідентифікація каскадів у кристалах  $\alpha$ -цирконію ( $N = 1,8 \cdot 10^5$  атомів) при  $T = 300$  К,  $E_{pha} = 10$  кеВ, початковому напрямку руху ПВА  $\langle 0001 \rangle$  після  $t = 5,4$  пс: (а) ідентифікація тільки за енергією:  $N_c = 8314$ ,  $S_c = 43119 \text{ \AA}^2$ ,  $V_c = 232821 \text{ \AA}^3$ ; (б) ідентифікація тільки за фазовим складом:  $N_c = 15292$ ,  $S_c = 48084 \text{ \AA}^2$ ,  $V_c = 353782 \text{ \AA}^3$ ; (в) ідентифікація за енергією та фазовим складом:  $N_c = 15763$ ,  $S_c = 47925 \text{ \AA}^2$ ,  $V_c = 364078 \text{ \AA}^3$ .<sup>15</sup>

В інший момент часу внаслідок досить інтенсивного руху частинок усередині каскаду мікростан кристалу змінюється і інші атоми в іншій кількості знову можуть ідентифікуватись СНА-методом як ГЦП, і знову такі атоми не вважаються частиною каскаду. Щоб уникнути такої ситуації, ми запропонували, крім СНА-аналізи, здійснювати відбір атомів для виділення каскаду ще й за значеннями кінетичної та потенціальної енергії кожного

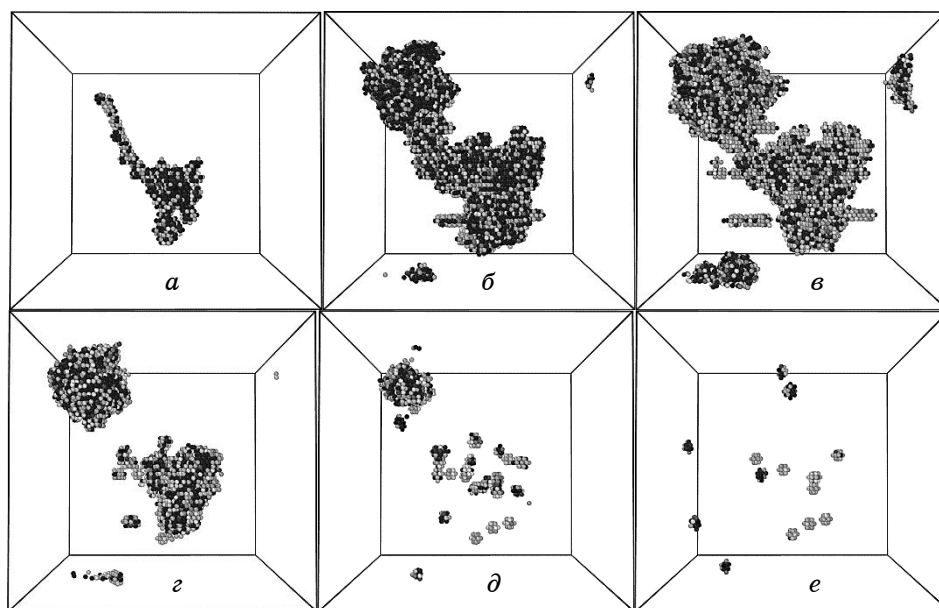
атома (рис. 13, *в*), оскільки абсолютно зрозуміло, що енергія атомів всередині каскаду істотно відрізняється від енергії атомів, які знаходяться у незбуреній частині кристалу.

Аналіза об'ємів всередині поверхонь, які обмежують каскади для різних етапів їх еволюції, показує, що практично всі атоми всередині каскадів ідентифікуються тепер як такі, що є частиною каскадів, а отже можна говорити, що запропонований нами підхід дозволяє більш точно проводити розрахунки параметрів, які характеризують області каскадних зміщень атомів у кристалах.

## 4.2. Каскади атомових зміщень в цирконії при опроміненні: динаміка та статистична аналіза

### 4.2.1. Початкові стадії формування дефектів

На рисунку 14 показані стадії виникнення, поширення та релаксації області каскадних зміщень атомів у кристалі  $\alpha$ -цирконію. З цих результатів бачимо, що достатньо швидко ( $t \approx 0,5$  пс) каскад досягає максимальних розмірів (рис. 14, *в*), після чого значно повільніше починають відбуватися релаксаційні процеси. Виді-

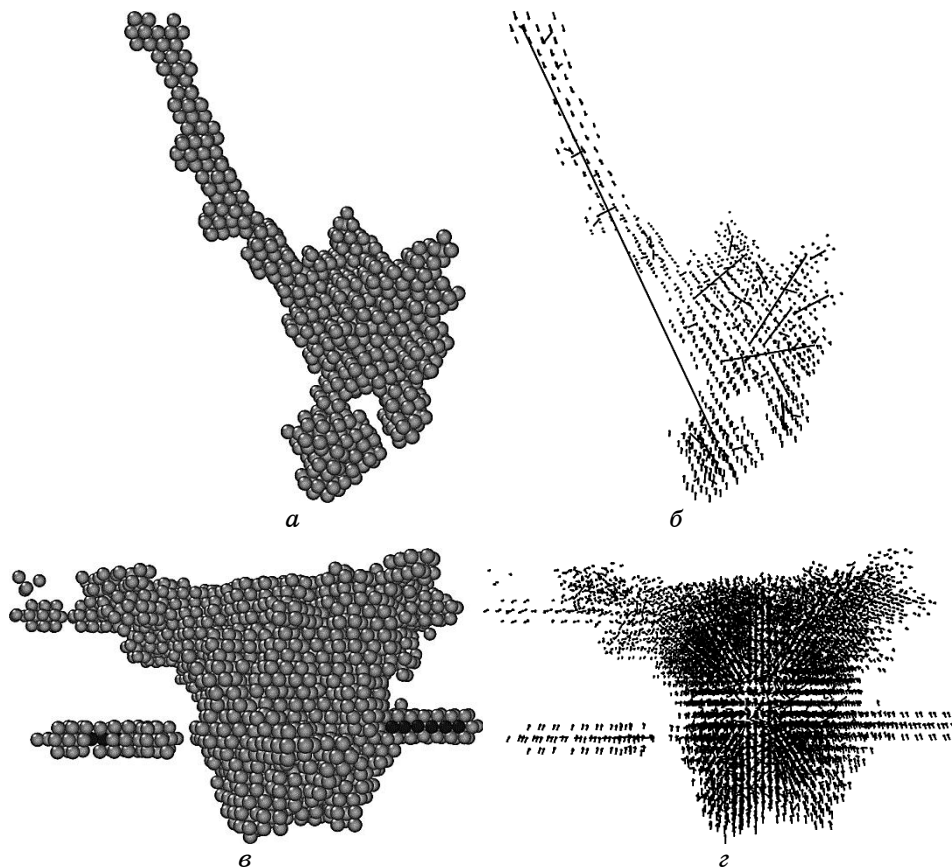


**Рис. 14.** Еволюція каскаду у кристалі чистого  $\alpha$ -цирконію ( $N = 180000$  атомів) при  $T = 300$  К, енергії первинно вибитого атома  $E_{pha} = 10$  кеВ, початковому напрямку руху ПВА  $\langle 0001 \rangle$ : (а)  $t = 0,1$  пс; (б)  $t = 0,3$  пс; (в)  $t = 0,5$  пс; (г)  $t = 3,3$  пс; (д)  $t = 5,3$  пс; (е)  $t = 605$  пс.<sup>16</sup>

лимо особливості даного процесу.

На початковій стадії виникнення каскаду, коли енергії атомів є досить великі, може спостерігатися процес каналювання. Це добре видно на рис. 14, *a* (тонка витягнута вгору частина каскаду). Щоб переконатися в цьому, ми дослідили траєкторії частинок, які формують каскад. Результат такого дослідження відображений на рис. 15, *a*, *б*, де дійсно можна бачити вздовж указанного напрямку довгу прямолінійну траєкторію атома, який рухається в каналі на відстань  $\lambda_c = 11$  нм.

У ті моменти часу, коли каскад має найбільші розміри, спостерігаються одновимірні згущення атомів — краудіони (рис. 15, *в*, *г*). Для даних областей каскаду не спостерігаються процеси каналювання, але, як показує розрахунок, маємо прямолінійні згущення атомів, що виділені темнішим кольором на рис. 14, *в*.



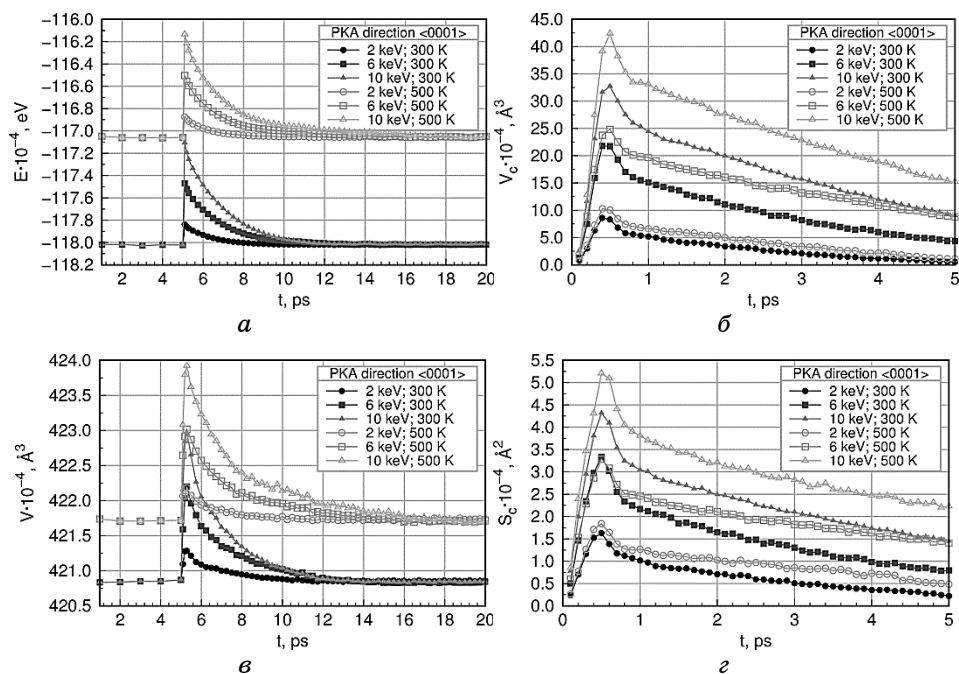
**Рис. 15.** Процеси каналювання (*a*, *б*) та виникнення краудіонів (*в*, *г*) у кристалах чистого  $\alpha$ -цирконію під час проходження каскадів.<sup>17</sup>

На рисунках 14, б–г, на нижній та правій гранях області моделювання бачимо фрагменти каскаду, які там з'явилися внаслідок періодичних крайових умов. Тому фрагменти знизу та справа є продовженням каскаду вгору та вліво відповідно.

#### 4.2.2. Макроскопічні характеристики кристалу та ділянки каскаду

За допомогою описаного вище методу ідентифікації області кристалу, де виникає каскад, ми дослідили зміну об'єму, площі поверхні та кількості атомів у каскаді від часу при різних температурах кристалу та енергіях первинно вибитих атомів (ПВА). Також у процесі еволюції каскадів було досліджено зміну внутрішньої енергії, об'єму та густини досліджуваних зразків.

Рисунки 16, а, в, д і 17, а, в, д містять часові залежності внутрішньої енергії  $E$ , об'єму  $V$ , густини  $\rho$  для всього досліджувано-



**Рис. 16.** Залежності від часу макроскопічних параметрів у кристалі  $\alpha$ -цирконію ( $N = 180000$  атомів) та області каскаду для різних енергій первинно вибитого атома, який рухається в напрямку  $\langle 0001 \rangle$  при температурах кристалу  $T = 300$  К та  $T = 500$  К: (а) внутрішня енергія кристалу; (б) об'єм каскаду; (в) об'єм кристалу; (г) площа поверхні каскаду; (д) густина кристалу; (е) кількість атомів у каскаді.<sup>18</sup>

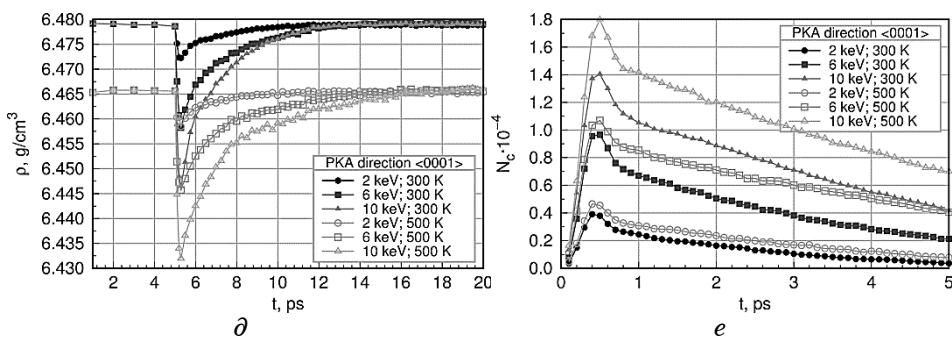


Рис. 16 (продовження).

го зразка. Такі розрахунки здійснено задля того, щоб більш кількісно вивчити еволюцію каскадних зміщень атомів у кристалі  $\alpha$ -цирконію під дією високоенергетичних частинок.

Для тих ділянок кристалу, де спостерігалось руйнування кристалічної структури внаслідок опромінення, знайдені часові залежності об'єму, площі поверхні, кількості атомів (рис. 16, б, г, е та 17, б, г, е). Моделювання здійснювалось за температур кристалу  $T =$

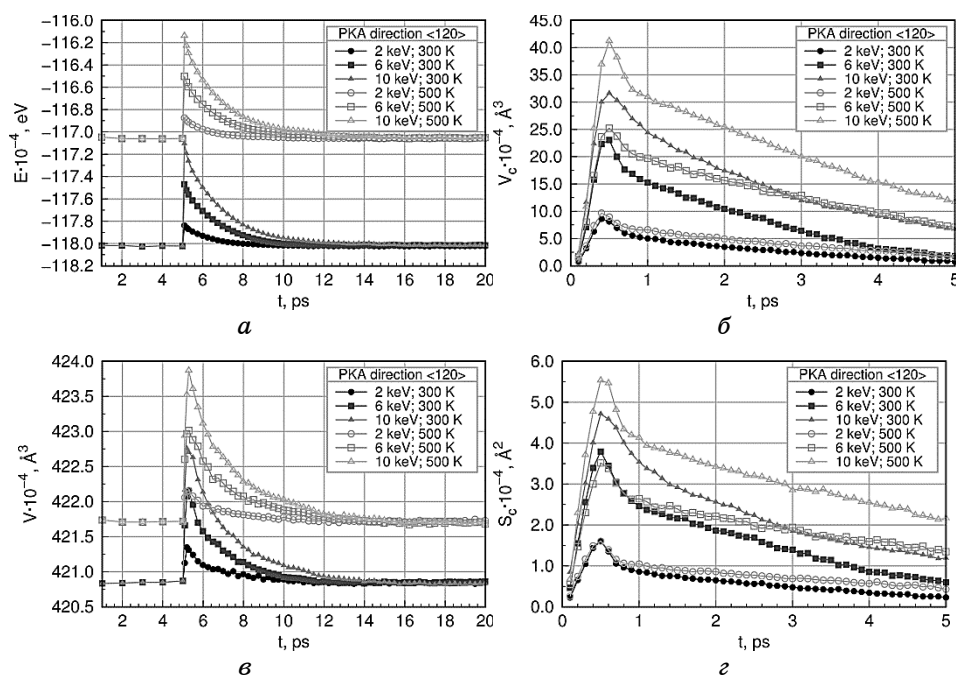


Рис. 17. Те ж саме, що й на рис. 16, але у випадку руху первинно вибитого атома в напрямку  $\langle 0110 \rangle$ .<sup>19</sup>

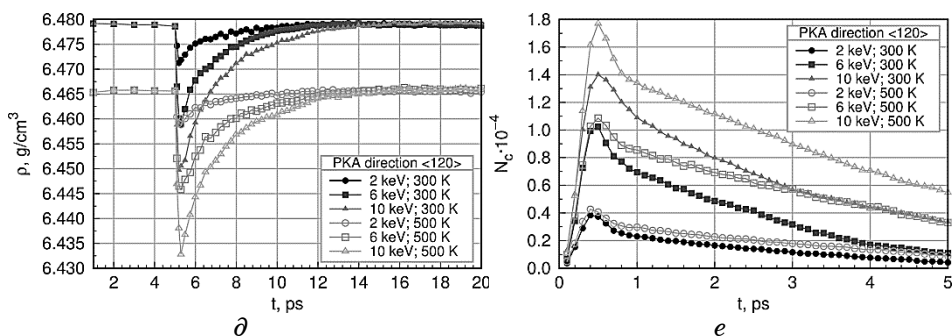


Рис. 17 (продовження).

= 300, 400 і 500 К та енергіях  $E_{pka} = 2, 6$  і 10 кеВ первинно вибитого атома. Початковий напрям руху первинно вибитого атома для кожного значення його енергії та кожного значення температури кристалу вибирався у двох варіантах:  $\langle 0001 \rangle$  та  $\langle 0110 \rangle$ . У залежності від напрямку руху первинно вибитого атома за однакових всіх інших параметрах вищезгадані макроскопічні характеристики всього кристалу та області каскаду якісно мають аналогічний характер. Кількісні відмінності розглянемо більш детально.

У таблиці 4 подано розрахункові величини максимальних значень об'єму  $V_c^{(\max)}$ , площі поверхні  $S_c^{(\max)}$  та кількості частинок  $N_c^{(\max)}$  каскаду у кристалах  $\alpha$ -цирконію для різних значень енергії та напрямку руху первинно вибитого атома при температурах кристалу 300, 400, 500 К. Аналіза цих даних показує, що при температурах кристалу 400 та 500 К каскади, які збуджуються первинно вибитим атомом в напрямку  $\langle 0001 \rangle$ , є більшими за розмірами, ніж коли напрямок ПВА  $\langle 0110 \rangle$  при однакових інших параметрах. Також зі збільшенням температури кристалу розміри каскадів незалежно від напрямку руху ПВА при відповідних значеннях його енергії теж збільшуються. Останнє свідчить про те, що чим вища температура кристалу, тим його пошкодження внаслідок радіаційного опромінення будуть більшими.

#### 4.2.3. Динаміка релаксації каскадів

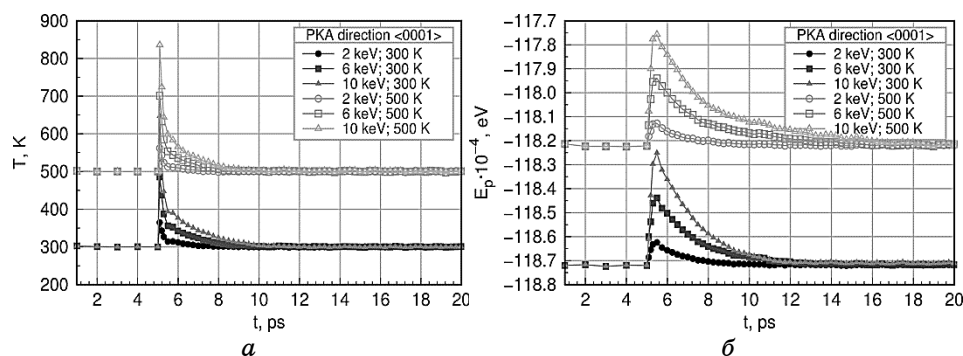
Внаслідок радіаційного опромінення у кристалах виникають області, де кристалічна ґратниця руйнується. Це призводить до виникнення великої кількості дефектів та зміни макроскопічних параметрів і властивостей всього матеріалу. Більшість дефектів, які утворюються під час каскадних зміщень атомів, рекомбінують між собою, а деякі з них взаємодіють з дислокаціями, які формують межі зерен, зі стійкими у часі кластерами дефектів.

**ТАБЛИЦЯ 4.** Максимальні геометричні розміри каскадів у кристалах  $\alpha$ -цирконію залежно від енергії  $E_{pha}$  та напрямку ПВА за різних температур.<sup>20</sup>

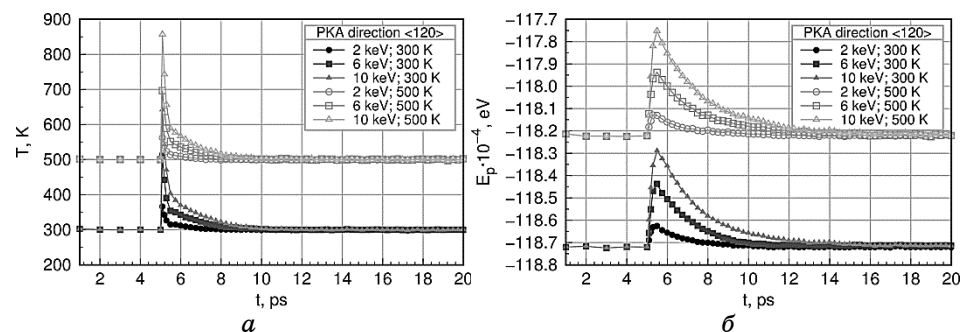
		$E_{pha}$ , кеВ	2		6		10	
		Напрямок	$\langle 0001 \rangle$	$\langle 01\bar{1}0 \rangle$	$\langle 0001 \rangle$	$\langle 01\bar{1}0 \rangle$	$\langle 0001 \rangle$	$\langle 01\bar{1}0 \rangle$
Температура	300 К	$V_c^{(max)}$ , нм <sup>3</sup>	8212	9105	20879	21364	32162	33419
		$S_c^{(max)}$ , нм <sup>2</sup>	1324	1731	2710	3236	4318	4375
		$N_c^{(max)}$	3629	4126	9090	9436	13897	14422
	400 К	$V_c^{(max)}$ , нм <sup>3</sup>	9260	9196	24741	24449	37118	32881
		$S_c^{(max)}$ , нм <sup>2</sup>	1557	1471	3626	3821	5231	4181
		$N_c^{(max)}$ ,	4163	4022	10700	10759	16216	14367
	500 К	$V_c^{(max)}$ , нм <sup>3</sup>	9402	8659	25781	25652	41374	37974
		$S_c^{(max)}$ , нм <sup>2</sup>	1744	1277	3810	3504	5175	4686
		$N_c^{(max)}$	4255	3838	11122	10984	17551	16179

Тому за достатньо великий проміжок часу може відбутися дуже суттєва модифікація як структури, так і фізичних властивостей матеріалів, що перебувають під дією радіаційного опромінення.

Далі проаналізуємо часові залежності температури  $T$  та потенціальної енергії  $E_p$  атомів кристалу під час проходження каскаду для різних напрямків початкового руху ПВА, подані на рис. 18 та 19. Оскільки навіть при великих значеннях енергії первинно вибитих атомів об'єм каскаду є мікроскопічним, то у масивному зразку можна очікувати, що температура каскаду швидко зрівняється з температурою всього зразка у той час як кристал буде містити ще дуже велику кількість дефектів, які виникли внаслідок каскадних зміщень атомів. Дійсно, порівнюючи як змінюється температура  $T$  (вона визначає кінетичну енергію) та потенціальна енергія  $E_p$  кристалу (рис. 18), бачимо, що уже приблизно на позначці  $t = 10$  пс температура (кінетична енергія) кристалу стає практично такою як і до початку виникнення каскаду (див. рис. 18, *a* та 19, *a*), а потенціальна енергія все ще відрізняється від початкового значення (див. рис. 18, *б* та 19, *б*). Це свідчить про те, що кристал має дефекти, які дифундують у ньому протягом тривалого часу (див. рис. 14). Таким чином, потенціальна енергія кристалу  $E_p$  може бути використана для кількісної характеристики величини пошкоджень кристалів внаслідок радіаційного опромінення. Дійсно, з рис. 18, *б* та 19, *б* бачимо, що чим більша



**Рис. 18.** Залежності температури  $T$  (а) та потенціальної енергії  $E_p$  (б) у кристалі  $\alpha$ -цирконію ( $N = 180000$  атомів) від часу  $t$  під час проходження каскаду; початковий напрям первинно вибитого атома  $\langle 0001 \rangle$ .<sup>21</sup>



**Рис. 19.** Залежності температури  $T$  та потенціальної енергії  $E_p$  у кристалі  $\alpha$ -цирконію ( $N = 180000$  атомів) від часу  $t$  під час проходження каскаду; початковий напрямок первинно вибитого атома  $\langle 0110 \rangle$ .<sup>22</sup>

енергія первинно вибитого атома, тим більше змінюється (вищий максимум на графіку) потенціальна енергія кристалу і тим повільніше вона повертається до початкового значення. Це означає, що при більших енергіях ПВА кількість дефектів буде більшою, геометричні розміри каскаду будуть більшими (див. табл. 4), а отже буде потрібно більше часу для релаксації каскадних зміщень атомів у кристалі, які виникають внаслідок радіаційного опромінення.

Залежності потенціальної енергії  $E_p$  кристалів від часу  $t$  під час проходження каскадів може бути використана для розрахунків часу релаксації останніх. Час релаксації  $\tau_c$  каскадних зміщень атомів у кристалі розраховується як час, за який потенціальна енергія  $E_p$  атомів зменшується в  $e \approx 2,71$  разів. Для апрок-



**ТАБЛИЦЯ 5.** Час релаксації каскадів у кристалі цирконію.

$E_{pka}$ , кеВ	2		6		10	
Напрямок ПВА	$\langle 0001 \rangle$	$\langle 01\bar{1}0 \rangle$	$\langle 0001 \rangle$	$\langle 01\bar{1}0 \rangle$	$\langle 0001 \rangle$	$\langle 01\bar{1}0 \rangle$
$\tau_c$ , пс (300 К)	1,63	1,19	2,13	2,09	2,33	2,22
$\tau_c$ , пс (400 К)	1,43	1,39	1,96	1,85	2,35	2,34
$\tau_c$ , ps (500 К)	1,35	2,32	2,19	2,44	2,65	2,85

симації величини  $E_p$  нами була використана функція виду

$$E_p = E_{p0} + E_{pd} \exp(-t/\tau_c), \quad (46)$$

де  $E_{p0}$  — потенціална енергія кристалу до початку виникнення каскаду, а  $E_{pd}$  — додаткова потенціална енергія, що виникає внаслідок утворення дефектів. У таблиці 5 подано розрахункові значення часу релаксації  $\tau_c$  каскадів у залежності від енергії ПВА  $E_{pka}$  та напрямку руху первинно вибитого атома за різних температур.

Логічним є збільшення часу релаксації  $\tau_c$  зі збільшенням енергії  $E_{pka}$  при заданій температурі, оскільки чим більша енергія ПВА, тим більший за розміром каскад, а отже тим далі один від одного будуть виникати краудіони, які рухаються від центра каскаду. Як правило, краудіони пов'язані з міжвузловими атомами. Тому після досить швидкого охолодження кристалу ми матимемо розподілені у просторі міжвузлові атоми. Так як до початку виникнення каскаду кристал був бездефектний, то у кристалі також будуть і вакансії, кількість яких дорівнює кількості міжвузлових атомів. Для більших значень енергії кількість таких точкових дефектів буде більша і область простору, де вони будуть розподілені також буде більшою. Для релаксації (заліковування) дефектної структури внаслідок рекомбінації вакансій та міжвузлових атомів у каскаді більших розмірів знадобиться більше часу, ніж для маленьких каскадів.

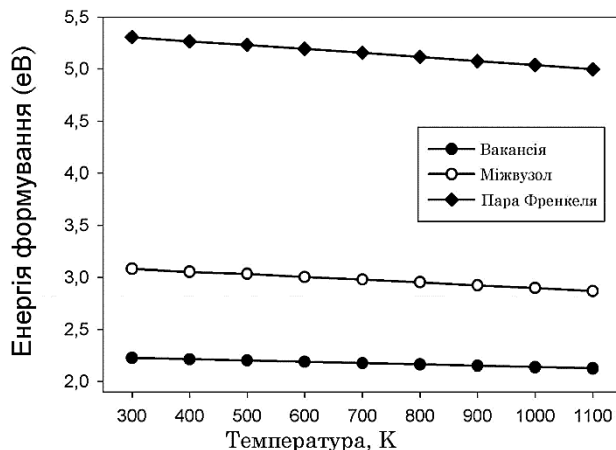
Зауважимо, що ми проводили моделювання для ідеального бездефектного кристалу  $\alpha$ -цирконію. Насправді у реальному кристалі є зерна, по межах яких розташовані дислокації. Якщо межа зерна або дислокація опиниться поблизу каскаду, то очевидно останній буде впливати на їх динаміку за рахунок їхньої взаємодії з дефектами створюваним каскадними зміщеннями атомів. У результаті буде змінюватись внутрішня структура зразків, які піддаються радіаційному опроміненню, що призводитиме до зміни їх фізичних властивостей. Тому наш експеримент є лише початковим етапом дослідження структурних змін у конструкцій-

них матеріалах, що перебувають в умовах радіаційного опромінення, і може претендувати на правильне моделювання каскадних зміщень атомів для випадку, коли первинно вибитий атом знаходиться всередині зерна далеко від його меж.

#### 4.3. Енергетичні характеристики кластерів точкових дефектів

У даному підрозділі досліджено енергії формування точкових дефектів та їх кластерів у чистому цирконії при зміні температури. Варто зазначити, що енергія, необхідна для формування вакансії, набагато нижча за енергію, необхідну для утворення міжвузлового атома. Це пов'язано з тим, що міжвузловий атом викликає більші деформації кристалічної ґратниці, ніж вакансія. Тому, концентрація міжвузлових атомів нижча за концентрацію вакансій. Для щільно упакованої гексагональної кристалічної ґратниці цирконію, формування міжвузлових атомів є складним процесом, тому переважну більшість точкових дефектів складають вакансії. За умов, коли кінетичною енергією кристалу можна знехтувати (малі температури) нами, чисельно розраховано, енергію формування вакансії  $e_v \approx 2,2736$  еВ, міжвузлового атома  $e_i \approx 3,381$  еВ та енергію формування Френкелевої пари  $e_{fp} \approx 5,2229$  еВ. Нами також було розраховано енергії формування бівакансій, тривакансій та вакансійних кластерів з чотирьох і п'ятьох атомів. Аналіза одержаних значень уможливила встановити енергетично найбільш вигідні конфігурації вакансійних кластерів за низьких температур.

Метою даного підрозділу було встановлення температурних за-



**Рис. 20.** Залежність енергії формування вакансії, міжвузлового атома та Френкелевої пари зі зміною температури у кристалі  $\alpha$ -цирконію.<sup>23</sup>

лежностей енергії формування точкових дефектів та їх комплексів. На рисунку 20 зображено залежності енергії формування вакансії, міжвузлового атома та Френкелевої пари зі зміною температури. Видно, що зі зростанням температури значення енергії формування кожного з дефектів зменшується. Це є наслідком збільшення кінетичної енергії атомів кристалу та параметрів кристалічної ґратниці, які визначені раніше (див. табл. 2). Таким чином, при підвищених температурах кристалу цирконію, під впливом опромінення, буде формуватися більша кількість дефектів.

Далі проаналізуємо зміну енергії формування двох вакансій, розділених різною відстанню  $r$ , від температури. Результати комп'ютерного моделювання подано на рис. 21. З рисунку видно, що енергія формування двох вакансій у цирконії приймає найменше значення, коли дві вакансії є найближчими сусідами в елементарній комірці. Зростання відстані між вакансіями приводить до збільшення енергії необхідної для утворення двох вакансій у кристалі. При цьому, значення необхідної енергії знаходиться в околі суми двох значень енергії, одержаної нами для формування однієї вакансії. При цьому, збільшення температури зразка приводить до зменшення значення енергії формування двох вакансій. Таким чином, можна зробити висновок, що вакансії «не відчують» одна одну і, як наслідок, не взаємодіють на відстанях, що перевищує подвійне значення параметра ґратниці. Одержана залежність добре узгоджується з представленими результатами розрахунків з перших принципів.

Наприкінці розділу розглянемо вплив температури на енергію

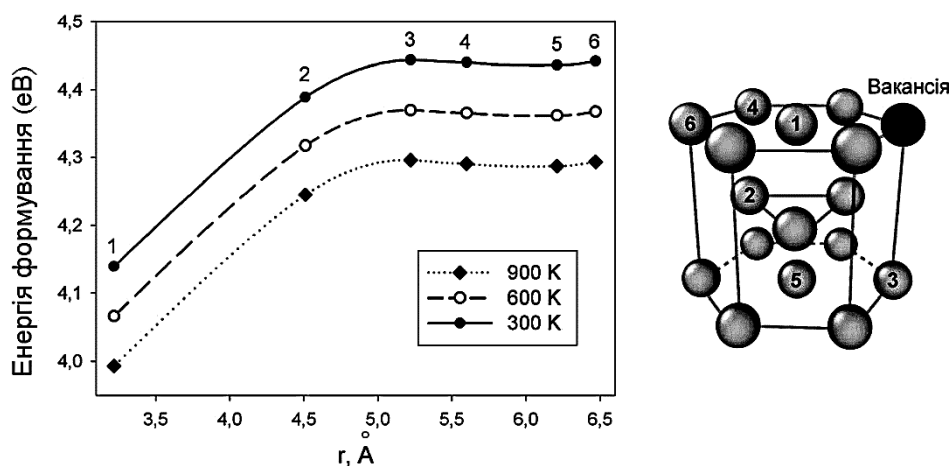
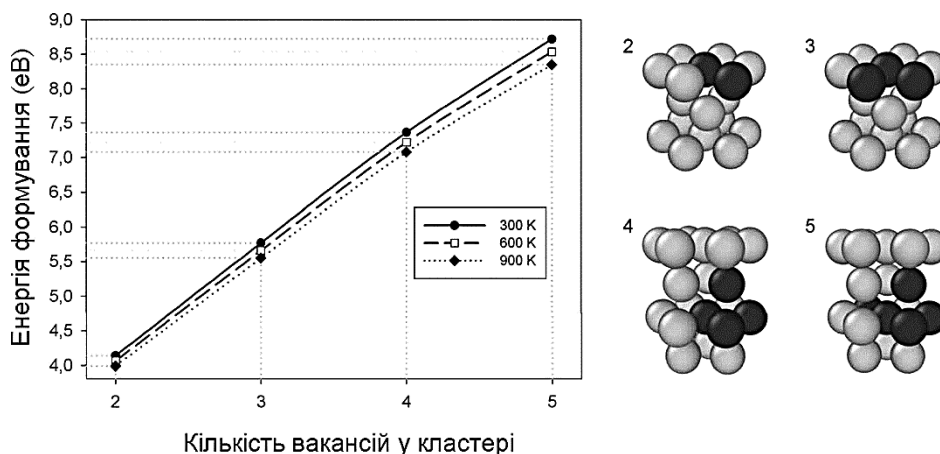


Рис. 21. Необхідна для формування двох вакансій енергія у зразку цирконію в залежності від відстані між ними за різних температур.<sup>24</sup>



**Рис. 22.** Енергії формування вакансійних кластерів зі зміною температури у кристалі  $\alpha$ -цирконію.<sup>25</sup>

формування найбільш енергетично вигідних типів вакансійних кластерів, визначених раніше. Результати моделювання подано на рис. 22, з якого видно, що для кожного з розглянутих тут дефектів, зростання температури приводить до зменшення енергії, необхідної для утворення вакансійного кластеру. Однак, для вакансійних кластерів меншого розміру, спадання енергії відбувається більш повільно, ніж для більших. Таким чином, підвищення температури полегшує формування вакансійних кластерів більшого розміру.

## 5. КІНЕТИЧНИЙ МОДЕЛЬ ЕВОЛЮЦІЇ АНСАМБЛЮ ДЕФЕКТІВ У ЧИСТОМУ ЦИРКОНІЇ, ОПРОМІНЮВАНОМУ ПОТОКАМИ НЕЙТРОНІВ

Метою даного розділу є встановлення мікроскопічних характеристик опромінення та розроблення моделю динаміки точкових і лінійних дефектів для вивчення динаміки дефектів, що утворюються в чистому цирконії при опроміненні потоками нейтронів при сталих температурах опромінення при різному вмісті дислокацій у дислокаційній сітці та за різних енергій нейтронів. Буде проведено аналізу поведінки стаціонарних значень концентрації вакансій та вивчення впливу опромінення на властивості коефіцієнта самодифузії атомів цирконію. При дослідженні просторово-розподіленої системи буде вивчено еволюцію концентрації точкових дефектів при врахуванні динаміки стоків. Буде встановлено умови самоорганізації ансамблю вакансій в кластери при врахуванні взаємодії точкових дефектів із полями пружних на-

пружень кристалу. Буде вивчено зміну пружних полів при деформації кристалу цирконію, що містить вакансійні кластери.

### 5.1. Встановлення мікроскопічних характеристик при опроміненні потоками нейтронів

Для визначення основних механізмів еволюції дефектів, що утворюються внаслідок опромінення необхідним є встановлення мікроскопічних параметрів, як-то: кількості Френкелевих пар, що генеруються при опроміненні нейтронами заданої енергії та потоком та визначення термодинамічних характеристик, що задають рівноважні концентрації точкових дефектів (вакансій, міжвузлів та Френкелевих пар). Для цього спочатку застосовується теорія розсіяння та термодинамічна теорія формування дефектів.

#### 5.1.1. Властивості розсіяння нейтронів у чистому цирконії

З теорії розсіяння відомо, що у випадку нейтронів, що мають початкову енергію  $E_i$  у потоці  $\phi$  ймовірність розсіяння на атомі мішені визначається перетином  $\sigma_d(E_i)$ . Ця величина задає енергію передану атому (ПВА) з атомною масою  $A$ , що одержує енергію  $T$ . Відповідна енергія визначається як

$$T \approx \frac{\gamma E_i}{2} (1 - \cos \varphi), \quad \gamma = \frac{4A}{(1 + A)^2}, \quad (47)$$

де  $\varphi$  — кут розсіяння. Мінімальне значення

$$T^{\min} = E_d, \quad (48)$$

визначається енергією ПВА  $E_d$ . Відповідне максимальне значення  $T^{\max} = \gamma E_i / 2$ ,  $T^{\max} \gg T^{\min}$ . Для  $\alpha$ -цирконію, що характеризується  $E_d = 40$  еВ ( $A = 91$ ,  $\gamma = 0,043$ ) при опроміненні нейтронами з енергіями  $E_i = 1$  МеВ,  $\varphi = 0$  одержуємо  $T^{\max} = 21,5$  кеВ. У моделюванні Резерфордського розсіяння усереднена енергія ядер віддачі є

$$\bar{T} \approx E_d \ln \left( \frac{\gamma E_i}{E_d} \right). \quad (49)$$

Оцінювання  $\bar{T}$  при  $E_i = 1$  МеВ дає  $\bar{T} = 279,2$  еВ.

Зв'язок між ймовірностями розсіяння є таким:

$$\sigma_d(E_i, T) = \frac{\sigma_d(E_i)}{\gamma E_i}. \quad (50)$$

Останнє показує, що  $\sigma_d(E_i, T)$  є величиною, незалежною від енергії ПВА  $T$ .

Для оцінювання швидкості атомових зміщень  $R_d$  скористаємося формулою

$$R_d = N \int_{T^{\min}}^{T^{\max}} \sigma_D(E_i) \varphi(E_i) dE_i, \quad (51)$$

де для перетину зміщень маємо

$$\sigma_D = \int_{T^{\min}}^{T^{\max}} \sigma_d(E_i, T) \nu(T) dT, \quad (52)$$

тут  $\nu(T) \equiv \nu_{FP}(T)$  є числом Френкелевих пар (атомів, зміщених зі своїх позицій у кристалі) при пружньому зіткненні. За моделлю Хінчина–Піза для числа Френкелевих пар користуємося виразом

$$\nu(T) = \begin{cases} 0 & \text{при } T < E_d, \\ 1 & \text{при } E_d < T < 2E_d, \\ \frac{T}{2E_d} & \text{при } 2E_d < T < E_c, \\ \frac{E_c}{2E_d} & \text{при } T > E_c. \end{cases} \quad (53)$$

Тут  $E_c$  відповідає енергії зупинки внаслідок взаємодії з електронами. Величина  $E_c$  відповідає енергії йонізації  $I$  електрона, що належить атому мішені

$$E_c \approx \frac{M}{4m_e} I, \quad (54)$$

де  $m_e$  позначає масу електрона. Для  $\alpha$ -цирконію енергія йонізації  $Zr \rightarrow Zr^+$  є такою  $I = 660$  кДж/моль  $= 4,11 \cdot 10^{24}$  еВ/моль. Це дає оцінку  $E_c \approx 287$  кеВ.

Поправка до моделю Хінчина–Піза при врахуванні втрати дефекту при анігіляції має вигляд

$$\nu(T) = 1,22 \frac{T}{2E_d}. \quad (55)$$

Тому оцінювання для атомових зміщень при опроміненні нейтронами з енергією  $E = 1$  МеВ дає  $\nu(279 \text{ еВ}) \approx 4,258$ .

Літературні дані з чисельного моделювання кількостей Френкелевих пар, користаючись методами молекулярної динаміки, у

чистому  $\alpha$ -цирконію дають змогу апроксимувати їх наступною залежністю:

$$v_{FP} = A_{Zr} T^{n_{Zr}}, \quad (56)$$

де фітінгова стала  $A_{Zr} = 4,55$ , а показник  $n_{Zr} = 0,74$  (тут енергія ядер віддачі  $T$  визначається у кеВ).

Для визначення швидкості пошкоджень скористаємося наближенням  $\gamma E_i \sim E_c$ . У такому разі маємо:

$$\sigma_D \approx \left( \frac{\gamma E_i}{4E_d} \right) \sigma_s(E_i), \quad (57)$$

де  $\sigma_s$  — ймовірність, що частинка (нейтрон/йон), яка налітає, розсіюється у центрі мас атому. Тоді для швидкості пошкоджень маємо наступний вираз:

$$R_d = \frac{N\gamma}{2E_d} \int_{E_d/\gamma}^{\infty} \sigma_s(E_i) E_i \varphi(E_i) dE_i = N \sigma_s \left( \frac{\gamma \bar{E}_i}{4E_d} \right) \Phi, \quad (58)$$

де  $N$  — кількість атомів,  $\bar{E}_i$  — усереднена енергія нейтрона, а  $\Phi$  — повний потік нейтронів.

Задля підрахунку швидкості пошкоджень використовуємо значення  $\sigma_s = 3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ ; середнє значення Френкелевих пар при енергії  $\bar{E}_i = 1 \text{ МеВ}$  є  $v_{FP} = \gamma \bar{E}_i / E_d = 1075$ , а для потоку приймаємо значення  $\Phi = 10^{15} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ . В результаті швидкість  $R_d/N = 3,2$  з.н.а/с.

### 5.1.2. Термодинамічні властивості точкових дефектів

При дії потоків опромінення на кристалічну систему існує ненульова ймовірність виникнення точкових дефектів внаслідок процесів взаємодії опромінювальних частинок з атомами мішені.

У подальшому вважається, що температура опромінення є сталою. При цьому існує ймовірність флюктуаційного виникнення дефектів у неопроміненому кристалі, коли в кристалі є певна концентрація енергії, що забезпечує даний ефект.

Приймається припущення про сталість тиску  $p$ . У такому разі замість вільної Гельмгольцової енергії  $F$  використовується Гіббсів потенціал  $G$ :

$$F \approx G = U + pV - TS = H - TS, \quad (59)$$

де  $U$  є внутрішньою енергією,  $T$  — температура,  $S$  — ентропія,  $H$

— ентальпія системи з  $N$  атомів.

За визначенням, ентропія задається виразом

$$S = k_B \ln W, \quad W = \frac{N!}{n!(N-n)!},$$

де  $W$  — статистична вага,  $n$  — кількість дефектів. Із використанням формули Стірлінґа для ентропії зміщення маємо

$$\Delta S_{\text{mix}} = k_B [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n)].$$

Важливим виступає внесок від вібраційного безладу, що генерує дефекти. Відповідно до Айнштайнового ґратничевого моделю атоми розглядаються як  $3N$ -лінійних гармонічних осциляторів з ентропією

$$S^f = 3k_B \ln \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega_E} \right),$$

де  $\hbar$  — стала Планка,  $\omega_E$  — частота Айнштайна. Вважаючи, що кожен дефект змінює вібраційну частоту  $Z$  найближчих сусідів на  $\omega_r$ , маємо

$$S_r^f = 3k_B \ln \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega_r} \right) = Zk_B \ln \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega_E} \right) + \ln \left( \frac{\omega_E}{\omega_r} \right).$$

Для  $n$  дефектів зміна ентропії  $\Delta S^f = (nS_r^f - ZS^f)$  є такою

$$\Delta S^f = nk_B \ln \left( \frac{\omega_E}{\omega_r} \right)^{3Z}. \quad (60)$$

Отже для системи з  $n$  дефектів Гіббсова енергія набирає вигляду

$$\Delta G^f = n\Delta H^f - k_B T (\Delta S_{\text{mix}} + \Delta S^f) = n\Delta H^f - k_B T \left[ N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) + n \ln \left( \frac{\omega_E}{\omega_r} \right)^{3Z} \right]. \quad (61)$$

Якщо ввести концентрацію  $c \equiv n/N$ , то при  $n \ll N$  в умовах рівноваги ( $\partial \Delta G^f / \partial n = 0$ ) маємо

$$c = \left( \frac{\omega_E}{\omega_r} \right)^{3Z} e^{-\frac{\Delta H^f}{k_B T}} = e^{-\frac{\Delta S^f}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta H^f}{k_B T}} = e^{-\frac{\Delta G^f}{k_B T}}.$$

Для рівноважної концентрації вакансій знаходимо



$$c_{0v} = \exp\left(\frac{S_v^f}{k_B} - \frac{E_v^f}{k_B T}\right) \quad (62)$$

Рівноважна концентрація міжвузлів є такою

$$c_{0i} = \exp\left(\frac{S_i^f}{k_B} - \frac{E_i^f}{k_B T}\right), \quad (63)$$

де індекси  $\{v, i\}$  позначають вакансії й міжвузлові атоми;  $E_v^f = \Delta H_v^f$ ,  $E_i^f = \Delta H_i^f$  — енергії формування відповідних дефектів;  $\Delta S_v^f = S_v^f$ ,  $\Delta S_i^f = S_i^f$  — ентропії формування. При цьому використовується співвідношення:  $c_{0v} \gg c_{0i}$ .

Задля оцінювання частоти  $\omega_E$  користуємося спектральною густиною нормальних осциляторів для 1-го моля, поданою у стандартній формі  $g(\omega) = 9\omega^2 N / \omega_D^3$ , де  $\omega_D$  — Дебайова частота,  $\omega_D = \pi v_s / a$ ,  $v_s$  — швидкість звуку,  $a$  — параметер ґратниці. Величину  $\omega_E$  будемо задавати, як атомну частоту  $\omega_E \approx \langle \omega \rangle$ , де

$$\langle \omega \rangle = \frac{1}{3N} \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) = \frac{1}{3N} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{9\omega^2 N}{\omega_D^3} = \frac{3}{4} \omega_D.$$

Це приводить до виразу  $\omega_E \approx 3\omega_D/4$ . Для оцінки  $\omega_r^v$  в системі з  $n_v$  вакансіями скористаємося виразом

$$\langle \omega_r^v \rangle = \int_0^{\omega_D} \frac{g(\omega)}{3(N - n_v)} d\omega = \langle \omega \rangle (1 - n_v/N)^{-1}.$$

Застосовуючи визначення числа вакансій при заданій температурі  $n_v = N \exp(E_v^f / k_B T)$ , одержуємо

$$\langle \omega_r^v \rangle = \langle \omega \rangle \left[ 1 - \exp\left(\frac{E_v^f}{k_B T}\right) \right].$$

Розглядаючи  $\alpha$ -цирконій, при  $E_v^f = 2,077$  еВ і  $T = 773$  К приходимо до оцінки

$$\frac{\langle \omega \rangle}{\langle \omega_r^v \rangle} = 1 - \exp\left(\frac{E_v^f}{k_B T}\right) \approx 1 - 0.$$

Для міжвузлових атомів  $n_i = N \exp(-E_i^f / k_B T)$  для відповідної частоти маємо

$$\langle \omega_r^i \rangle = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) (N + n_i)^{-1} / 3,$$

та одержуємо  $\langle \omega_r^i \rangle = \langle \omega \rangle (1 + n_i/N)$ . Це приводить до виразу

$$\langle \omega_r^i \rangle = \langle \omega \rangle \left[ 1 + \exp \left( \frac{-E_i^f}{k_B T} \right) \right],$$

який дає

$$\frac{\langle \omega \rangle}{\langle \omega_r^i \rangle} = 1 + \exp \left( \frac{-E_i^f}{k_B T} \right) \approx 1 + 0$$

при  $E_i^f = 3,0$  еВ,  $T = 773$  К.

Приймаючи  $Z = 12$  для  $\alpha$ -цирконію, одержуємо наступне наближення:

$$\left( \frac{\omega_E}{\omega_r^{v,i}} \right)^{3Z} \approx 1.$$

Очевидно, приходимо до результату для ентропій формування точкових дефектів у чистому цирконії:  $S_v^f \approx 0k_B$ ,  $S_i^f \approx 0k_B$ . При підвищених температурах виникають малі поправки до одержаних виразів.

У випадку формування пар вакансія–міжвузловий атом відповідний термодинамічний потенціал має вигляд

$$\Delta G_p^f = n_p \Delta H_p^f - T \Delta S_p^f, \quad (64)$$

де індекс  $p$  відповідає Френкелевим парам. Зміна ентропії є наступною:

$$\Delta S_p^f = k_B \ln \left[ \frac{N!}{(N - 2n_p)!(n_p!)^2} \right]. \quad (65)$$

Із використанням Стирлінгової формули одержуємо

$$\Delta G_p^f = n_p \Delta H_p^f + k_B T \left[ (N - 2n_p) \ln \left( \frac{N - 2n_p}{N} \right) + 2n_p \ln \frac{n_p}{N} \right]. \quad (66)$$

У термодинамічній рівновазі ( $\partial \Delta G_p^f / \partial n_p = 0$ ) знаходимо концентрацію Френкелевих пар

$$c_{0p} \equiv \frac{n_p}{N} = \exp \left( -\frac{\Delta G_p^f}{k_B T} \right) = \exp \left( -\frac{\Delta S_p^f}{k_B T} \right) \exp \left( -\frac{\Delta E_p^f}{k_B T} \right), \quad (67)$$

де  $\Delta G_p^f = \Delta G_v^f + \Delta G_i^f$ . Це приводить до співвідношення між рівноважними концентраціями

$$c_{0p} = \sqrt{c_{0v} c_{0i}}. \quad (68)$$

Також має місце енергетична умова формування Френкелевих пар  $E_p^f = E_v^f + E_i^f$ .

Такий самий результат адитивності маємо для ентропії Френкелевих пар.

### 5.1.3. Визначення коефіцієнтів дифузії у $\alpha$ -цирконії

У  $\alpha$ -цирконії, що має ГЦП-структуру, дифузійні процеси відбуваються за вакансійним механізмом. При такому механізмі рух атомів є протилежним до руху вакансій. Скориставшись мікроскопічною теорією дифузії, можна показати, що коефіцієнти дифузії набирають вигляду

$$D_{v,i} = \frac{1}{6} A^2 z a^2 \omega_D \exp\left(\frac{S_{v,i}^m}{k_B}\right) \exp\left(\frac{-E_{v,i}^m}{k_B T}\right) = \frac{1}{6} A^2 z a^2 v_{v,i} \exp\left(\frac{-E_{v,i}^m}{k_B T}\right), \quad (69)$$

$$v_{v,i} \equiv \omega_D \exp\left(\frac{S_{v,i}^m}{k_B}\right),$$

де  $S_{v,i}^m$  та  $E_{v,i}^m$  — ентропії та енергії міграції дефектів.

Загалом для коефіцієнта дифузії вакансій і міжвузлових атомів маємо

$$D_v = \frac{1}{6} A^2 z a^2 v_v \exp\left(\frac{-E_{v,i}^m}{k_B T}\right), \quad v_v = \omega_D \exp\left(\frac{S_{v,i}^m}{k_B}\right), \quad (70)$$

$$D_i = \frac{1}{6} A^2 z a^2 v_i \exp\left(\frac{-E_i^m}{k_B T}\right), \quad v_i = \omega_D \exp\left(\frac{S_i^m}{k_B}\right). \quad (71)$$

Відповідно до одержаних виразів можна визначити коефіцієнт самодифузії при випадковому русі вакансій на найближчі позиції. Скориставшись лише вакансійним механізмом дифузії, одержуємо вираз для коефіцієнта самодифузії

$$D_v^a = \frac{1}{6} A^2 z a^2 v_v^a \exp\left(-\frac{Q_v}{k_B T}\right), \quad v_v^a = \omega_D \exp\left(\frac{S_v^m + S_v^f}{k_B}\right), \quad (72)$$

де уведено позначення для енергії активації  $Q_v \equiv E_v^f + E_v^m$ .

Для металів з ГЦП-структурою існує різниця між енергіями міграції у площинах паралельних ( $\parallel$ ) та перпендикулярних ( $\perp$ ) до вісі  $c$ . Так, для  $\alpha$ -цирконію маємо  $E_v^{m\perp} = 0,51$  еВ,  $E_v^{m\parallel} = 0,53$  еВ. Це приводить до різниці коефіцієнтів дифузії у таких напрямках. Загальне співвідношення між коефіцієнтами дифузії є таким, що повний коефіцієнт дифузії  $D_v$  набиратиме вигляду:

$$D_v = \frac{1}{3} (2D_v^\perp + D_v^\parallel), \quad (73)$$

де  $D_v^\perp$  та  $D_v^\parallel$  коефіцієнти дифузії у основній та неосновній площинах.

Аналогічне співвідношення одержується для міжвузлових атомів.

Відповідні коефіцієнти дифузії набирають вигляду:

$$D_v^\parallel = \frac{3}{4} c^2 v_v^\parallel \exp\left(\frac{-E_v^{m\parallel}}{k_B T}\right), \quad D_v^\perp = \frac{3}{2} a^2 v_v^\perp \exp\left(\frac{-E_v^{m\perp}}{k_B T}\right) + \frac{1}{2} a^2 v_v^\parallel \exp\left(\frac{-E_v^{m\parallel}}{k_B T}\right),$$

$$v_v^\perp = \omega_D \exp\left(\frac{S_v^{m\perp}}{k_B}\right) = 1,61 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}, \quad v_v^\parallel = \omega_D \exp\left(\frac{S_v^{m\parallel}}{k_B}\right) = 1,92 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}. \quad (74)$$

Залежності коефіцієнтів дифузії вакансій  $D_v^\parallel$  і  $D_v^\perp$  від температури та відповідні компоненти, що складають повний коефіцієнт дифузії наведено на рис. 23.

## 5.2. Аналіза стаціонарних концентрацій точкових дефектів

Беручи до уваги той факт, що часові масштаби еволюції точкових дефектів є істотно меншими аніж відповідні масштаби густини стоків, останні можна покласти сталими. У такому разі можуть бути розглянуті лише швидкі моди, що зводяться до концентрації вакансій та міжвузлів.

За низьких температур і низьких інтенсивностей стоків можливою є лише генерація дефектів. Тоді концентрація точкових дефектів зростає як  $\partial_t c_{v,i} = K(1 - \varepsilon_{v,i})$ , де  $c_{v,i}(t) = K(1 - \varepsilon_{v,i})t$ . Тут лише мала кількість дефектів приводить до анігіляції, яка є істотно малою. Режим зростання може бути компенсований лише рекомбінацією дефектів.

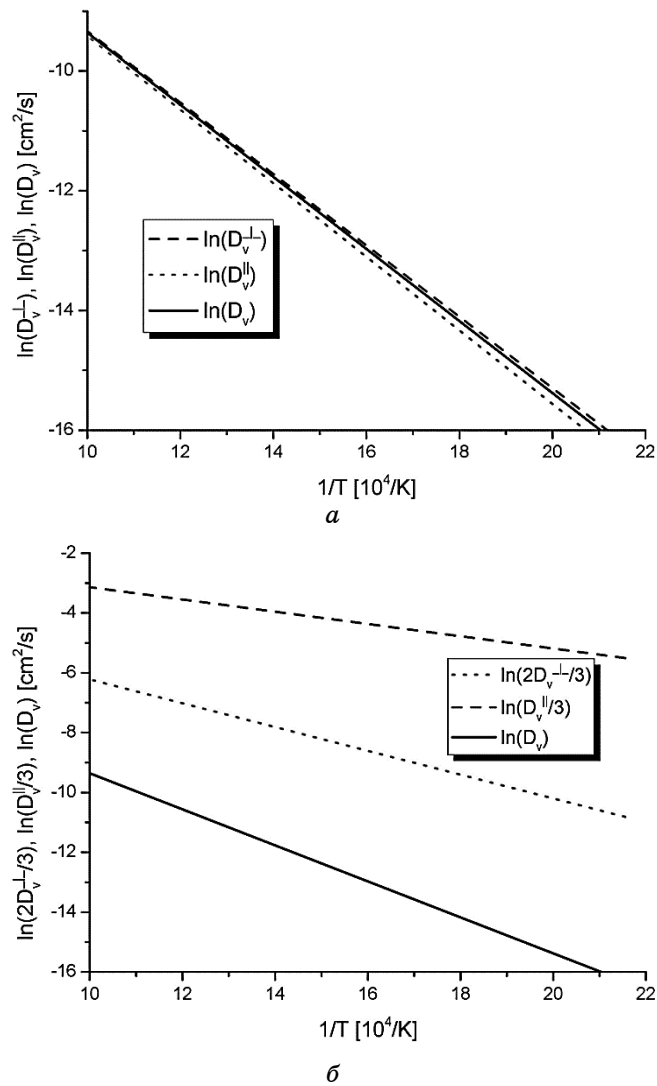
У режимі рекомбінації приходимо до рівняння

$$\partial_t c_{v,i} = K(1 - \varepsilon_{v,i}) - \alpha c_{v,i}, \quad (75)$$

де квазістаціонарна концентрація дефектів задається виразом:

$$c_{v,i} = \sqrt{\frac{K(1 - \varepsilon_{v,i})}{\alpha}}.$$

Порівнюючи його з відповідним для режимом росту, приходимо до часового масштабу  $t = \tau_1$  коли виробництво дефектів компенсується їхньою рекомбінацією. Величина



**Рис. 23.** Коефіцієнти дифузії вакансій у базальній та перпендикулярній до базальної площинах (а) та складові повного коефіцієнта дифузії вакансій з урахуванням анізотропії (б).<sup>26</sup>

$$\tau_1 = \frac{1}{\sqrt{K(1 - \varepsilon_{v,i})}\alpha} \quad (76)$$

характеризує час початку рекомбінації.

При подальшому зростанні дози опромінення  $\propto Kt$  стоки починають впливати на ефекти рекомбінації. Тут концентрація то-

чкових дефектів залишається приблизно сталою до  $t = \tau_2$ . Оскільки виконується співвідношення між коефіцієнтами дифузії  $D_i \gg \gg D_v$ , то міжвузлові атоми починають анігілювати раніше за вакансії, а концентрація вакансій продовжує зростати. У такому режимі стоками вакансій залишаються лише міжвузлові атоми. Величина  $\tau_2$  задається виразом

$$\tau_2 = (D_i S_i)^{-1}. \quad (77)$$

Після  $t = \tau_3$ , де

$$\tau_3 \approx (D_v S_v)^{-1}, \quad (78)$$

одержуємо стаціонарний режим, де  $\partial_t c_{v,i} = 0$ . Оскільки у випадку середніх інтенсивностей стоків маємо  $\tau_2 \rightarrow \tau_1$ , то часовий режим для рекомбінації стає безмежно малим.

У випадку великої інтенсивності стоків ефекти рекомбінації не впливають істотно на динаміку дефектів внаслідок того, що міжвузлові атоми знаходять стоки істотно раніше за вакансії. У такому випадку часовий інтервал  $\tau_2$  стає коротшим аніж час для виходу в стаціонарний режим. Тут міжвузлові атоми виходять на стаціонарний режим істотно швидше за вакансії, тобто,  $\partial_t c_i \approx 0$ , де  $c_i = K(1 - \varepsilon_i)/D_i S_i$ . Порівнюючи його з режимом зростання, знаходимо  $\tau_2 = (D_i S_i)^{-1}$ . Міжвузлові атоми знаходять свої стоки раніше за вакансії, де  $c_v \approx K(1 - \varepsilon_v)t$ . Конкуренція між анігіляцією та рекомбінацією уможливорює скористатися виразом  $D_i S_i c_i = \alpha c_v c_i \approx \alpha K(1 - \varepsilon_v)t$ . Це приводить до визначення інтервалу

$$\tau_{2 \rightarrow 3} \approx \frac{D_i S_i}{\alpha K(1 - \varepsilon_v)}, \quad \tau_2 < \tau_{2 \rightarrow 3}, \quad (79)$$

коли міжвузлові атоми знаходяться у квазістаціонарному режимі. Вихід на стаціонарний режим досягається при перевищенні часу  $t = \tau_3$ , де

$$\tau_3 \approx (D_v S_v)^{-1}. \quad (80)$$

При високотемпературному режимі рекомбінація дефектів стає безмежно малою, тому більшість дефектів поглинається стоками, при цьому концентрація міжвузлів стає безмежно малою. У такому разі стаціонарні стани визначаються такими концентраціями  $c_{v,i}^s = K(1 - \varepsilon_{v,i})/D_{v,i} S_{v,i}$ . Вихід на стаціонарний режим для міжвузлових атомів та вакансій відбувається при  $\tau_2 = (D_i S_i)^{-1}$  та  $\tau_3 = (D_v S_v)^{-1}$  відповідно.

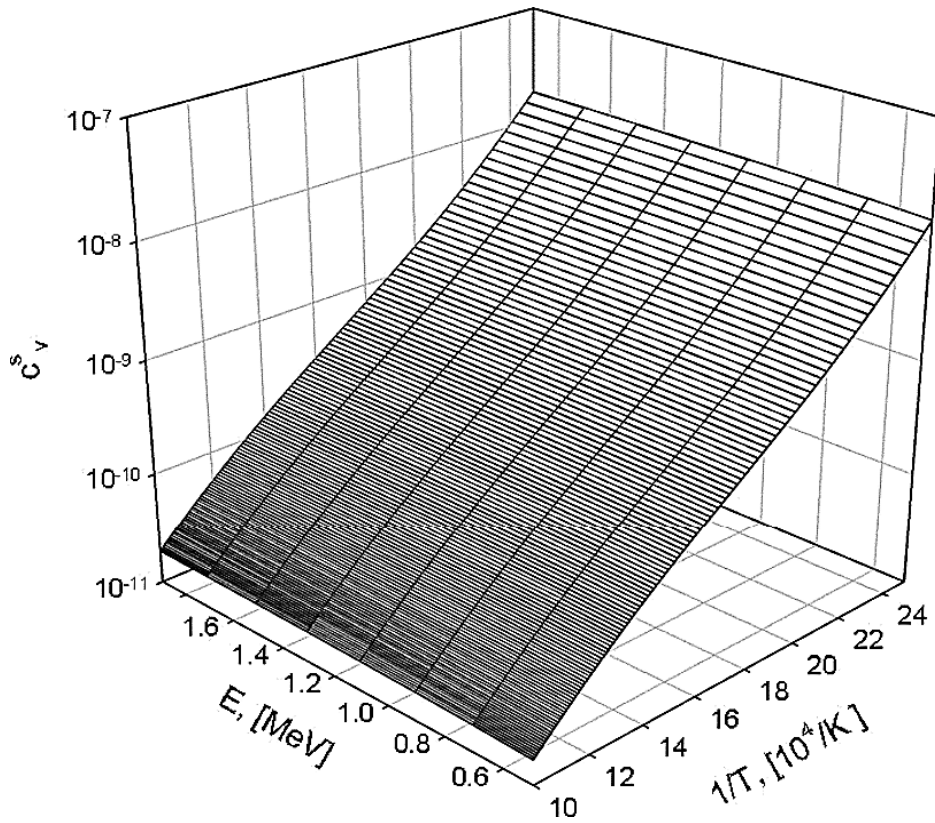
У загальному випадку, поклавши  $\partial_t c_{v,i} \approx 0$ , знаходимо стаціонарні значення:

$$c_v^s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{K(\varepsilon_v - \varepsilon_i)}{D_v S_v} + \frac{D_i S_i}{\alpha}\right)^2 + 4K(1 - \varepsilon_v) \frac{D_i S_i}{D_v S_v}}, \quad c_i^s = \frac{K(1 - \varepsilon_i)}{D_i S_i + \alpha c_v^s}, \quad (81)$$

де

$$S_v = \rho_N \left(1 + \frac{\rho_i}{\rho_N} + \frac{\rho_v}{\rho_N} + \frac{\rho_C}{\rho_N}\right), \quad S_i \approx (1 + B)\rho_N \left(1 + \frac{\rho_i}{\rho_N} + \frac{\rho_v}{\rho_N} + \frac{\rho_C}{\rho_N}\right). \quad (82)$$

Типові залежності стаціонарних значень концентрації вакансій для  $\alpha$ -цирконію наведено на рис. 24. Із одержаних залежностей випливає, що при зростанні температури стаціонарна концентрація вакансій при незмінній густині стоків зменшується. Натомість зростання енергії нейтронів від 0,5 MeV до 2 MeV приводить до зростання концентрації точкових дефектів внаслідок збільшення кількості згенерованих опроміненням Френкелевих пар.



**Рис. 24.** Концентрація вакансій при інтенсивності стоків  $S_v \equiv \rho_N = 10^8 \text{ см}^{-2}$  та потоці нейтронів  $\varphi = 10^{16} \text{ (см}^2\text{с)}^{-1}$ .<sup>27</sup>

### 5.3. Розподілений модель еволюції дефектів та їх стоків

Для побудови розподіленої системи еволюції дефектної структури скористаємося припущенням, що точкові дефекти є рухомими субстанціями та можуть дифундувати по системі внаслідок виникнення локального градієнту їх концентрації. У такому разі в модель системи мають бути включені потоки точкових дефектів  $\mathbf{J}_{i,v}$  додаванням складових  $-\nabla \mathbf{J}_{i,v}$  до рівнянь (32) відповідно. Слід зазначити, що дифузійні потоки  $\mathbf{J}_{i,v}$  включають в себе як вільну дифузію, так і рух дефектів внаслідок їх взаємодії з пружним полем середовища, що викликано наявністю таких дефектів. Тому повна система рівнянь динаміки дефектів в опромінюваному матеріалі набирає вигляду

$$\begin{aligned}\partial_t c_i &= K(1 - \varepsilon_i) - D_i S_i c_i - \alpha c_i c_v - \nabla \mathbf{J}_v, \\ \partial_t c_v &= K(1 - \varepsilon_v) - D_v S_v (c_v - c_{v0}) - \alpha c_i c_v - \nabla \mathbf{J}_i, \\ \partial_t \rho_i &= \frac{2\pi N_s}{b} (\varepsilon_i K + D_i Z_{iI} c_i - D_v Z_{vI} (c_v - c_{v0})), \\ \partial_t \rho_v &= \frac{1}{br_v^0} [\varepsilon_v K - \rho_v (D_i Z_{iV} c_i - D_v Z_{vV} (c_v - c_{v0}))], \\ \partial_t \rho_C &= \frac{(4\pi N_C)^2}{\rho_C} [D_v (c_v - c_v(\rho_C) - c_v^e(\infty)) - D_i c_i].\end{aligned}\quad (83)$$

У подальшому дослідженні перейдемо до безрозмірних змінних та полів:

$$\begin{aligned}\rho'_{v,i} &\equiv \rho_{v,i}/\rho_N, \quad t' \equiv t\lambda_v, \quad \lambda_v \equiv D_v Z_{vN} \rho_N, \quad x_{i,v} = \gamma c_{i,v}, \quad \gamma \equiv \alpha/\lambda_v, \\ P_0 &\equiv \gamma K/\lambda_v, \quad \mu(\rho_{i,v,C}) \equiv (1 + \rho'_v + \rho'_i + \rho'_C), \quad Z_{iN}/Z_{vN} = 1 + B.\end{aligned}$$

Уводячи малий параметер  $\varepsilon \equiv D_v/D_i \ll 1$ , можна вилучити адіабатичним шляхом найбільш швидку моду, поклавши  $\varepsilon \partial_t x_i \approx 0$ . Це дає змогу виразити концентрацію міжвузлів через концентрацію вакансій у вигляді

$$x_i = \frac{P_0(1 - \varepsilon_i)}{(1 + B)\mu(\rho_{i,v,C})/\varepsilon + x_v}.$$

Тут нами зроблено припущення, що міжвузлові атоми рівномірно розподілені по всій системі, і відповідним дифузійним потоком міжвузлів можна знехтувати.

Підставляючи одержаний вираз до решти рівнянь, приходимо до ефективної системи, що описує динаміку вакансій та їх стоків у вигляді



$$\begin{aligned}
 \partial_t x_v &= P_0(1 - \varepsilon_v) - \mu(\rho_{i,v,c})(x_v - x_{v0}) - \frac{P_0 \varepsilon(1 - \varepsilon_i) x_v}{A\mu(\rho_{i,v,c}) + \varepsilon x_v} - \gamma \nabla \mathbf{J}_v, \\
 \tau_i \partial_t \rho_i &= \varepsilon_i P_0 + \frac{\tilde{A} A P_0 (1 - \varepsilon_i)}{A\mu(\rho_{i,v,c}) + \varepsilon x_v} - (x_v - x_{v0}), \\
 \tau_c \partial_t \rho_c &= \varepsilon_v P_0 - \rho_v \left( \frac{\tilde{A} A P_0 (1 - \varepsilon_i)}{A\mu(\rho_{i,v,c}) + \varepsilon x_v} - (x_v - x_{v0}) \right) \\
 \partial_t x_v &= \frac{1}{\rho_c} \left( x_v - [x_v(\rho_c) - x_{v0}] - \frac{P_0(1 - \varepsilon_i)}{A\mu(\rho_{i,v,c}) + \varepsilon x_v} \right)
 \end{aligned} \tag{84}$$

Тут нами уведено у розгляд такі часові масштаби:

$$\tau_i \equiv \frac{b r_v^0 \rho_N \gamma}{D_v}, \quad \tau_v \equiv \frac{b \alpha \rho_N}{2 \pi N_s D_v}, \quad \tau_c \equiv \frac{\rho_N \gamma}{D_v (4 \pi N_c)^2}$$

та уведено позначення  $\Delta B = B - B'$ ,  $A \equiv 1 + B$ ,  $\tilde{A} \equiv 1 + \Delta B$ . Далі штрихи біля часових похідних опускаємо.

### 5.3.1. Дифузійний потік вакансій при врахуванні полів деформації кристалу

Розглядаючи потік вакансій приймаємо до уваги анізотропію коефіцієнтів дифузії,  $D_v^\perp \neq D_v^\parallel$ , де  $D_v = 2D_v^\perp/3 + D_v^\parallel/3$ . Далі введемо у розгляд дифузійну довжину, квадрат якої обернений до густини дислокаційної сітки  $L_d^2 \equiv 1/Z_N \rho_N$  та використовуємо параметер анізотропії, визначений як  $\eta \equiv D_v^\parallel/2D_v^\perp$ . Повний потік вакансій  $\mathbf{J}_v$  складається із суми потоку вільної дифузії  $\mathbf{J}_v^0$  та компоненти, що пов'язана із взаємодією дефектів з пружним полем континууму,  $\mathbf{J}_v^{\text{int}}$ , тобто,

$$\mathbf{J}_v = \mathbf{J}_v^0 + \mathbf{J}_v^{\text{int}}. \tag{85}$$

Вільна компонента може бути подана у стандартному вигляді

$$\mathbf{J}_v^0 = -L_d^2 \nabla_a \mathbf{x}, \tag{86}$$

де уведено просторову похідну з анізотропією

$$\nabla_a \equiv \nabla_\perp + \eta \nabla_\parallel, \quad \nabla_a^2 \equiv \Delta_a = \nabla_\perp^2 + \eta^2 \nabla_\parallel^2. \tag{87}$$

Компонента, що описує взаємодію дефектів з пружним континуумом, має вигляд  $\mathbf{J}_v^{\text{int}} = \mathbf{v} \mathbf{x}$ , де швидкість дрейфу  $\mathbf{v} = L_d^2 \mathbf{F}/T$

визначається через силу  $\mathbf{F} = -(\nabla_{\perp} + \eta\nabla_{\parallel})U$ ,  $U$  — потенціал деформації пружнього континууму. Отже, для взаємодіючої компоненти потоку маємо

$$\mathbf{J}^{int} = -\frac{L_d^2}{T} x \nabla_a U. \quad (88)$$

Взаємодія дефектів з неоднорідним полем деформації задається за допомогою внеску енергії деформації, що подається самоузгодженим чином,

$$\frac{U}{T} = -\int W(r)x(r)dr. \quad (89)$$

Поклавши, що  $x(r)$  змінюється повільно у порівнянні з  $W(r)$ , можна вважати

$$\int W(r)x(r)dr \approx \varepsilon(x + r_0^2 \nabla_a^2 x), \quad (90)$$

де  $\varepsilon$  — безрозмірна інтенсивність взаємодії. Тут другий доданок відповідає за мікроскопічні процеси взаємодії дефектів в околі радіуса взаємодії  $r_0$ . У звичайних умовах ця складова є нехтовно малою у порівнянні з вільною дифузією. Однак, за її відсутності для потоку одержуємо  $\mathbf{J}_v \propto -(1 - \varepsilon x)\nabla_a x$ , де концентраційно залежний коефіцієнт дифузії  $(1 - \varepsilon x)$  може приймати від'ємні значення на інтервалі  $x > 1/\varepsilon$ . Це означає що рівномірний розподіл вакансій стає нестійким, починаючи з певної швидкості утворення просторового збурення. Це приводить до виникнення направленного потоку дефектів при пересиченні вакансіями та формування кластерів вакансій та пор. З математичної точки зору така розбіжність не може бути скомпенсованою нелінійними складовими у рівнянні еволюції. Така компенсація досягається складовою  $r_0^2 \nabla_a^2 x$ . Отже, ця складова мусить лишатися у даному розвиненні.

Потенціал  $U$  добре пов'язується з деформацією континууму у вигляді  $U = -K\Omega^{-1}\varpi_v \nabla \mathbf{u}$ , де  $\mathbf{u}$  є вектором зміщень,  $e \equiv \nabla \mathbf{u}$  — пружна деформація середовища,  $K_e = E/3(1 - 2\sigma)$  — пружний модуль,  $E$  — модуль Юнга,  $\sigma$  — Пуассонів коефіцієнт,  $|\varpi_v| \approx \Omega$  — дилатаційний параметер ( $\varpi_v < 0$ ). Дефекти у кристалі приводять до деформації середовища, що може бути знайдено з розв'язку рівняння рівноваги:

$$\rho \partial_{tt}^2 u_i = \nabla_k \sigma_{ik}, \quad \sigma_{ik} = \frac{\partial F_{ec}}{\partial u_{ik}}, \quad (91)$$

де тензор напружень  $\sigma_{ik}$  виражається з вільної енергії пружнього континууму

$$F_{ec} = \frac{K_e}{2} u_{ll} + \mu_0 \left( u_{ik} - \frac{\delta_{ik}}{2} u_{ll} \right)^2 + K_e \varpi_v c_v u_{ll}. \quad (92)$$

Тут  $\mu_0 = E/2(1 + \sigma)$  — модуль зсуву,  $u_{ik} = (\nabla_i u_k + \nabla_k u_i)$  — тензор деформації,  $u_i$  позначає компоненту вектору зміщень  $\mathbf{u}$ .

Виражаючи тензор деформації  $\sigma_{ik}$  з вільної енергії (92) та підставляючи його у рівняння (91) знаходимо

$$\partial_{tt}^2 u = c_\tau^2 \Delta u + (c_l^2 - c_\tau^2) \nabla(\nabla u) + \frac{K_e}{\rho} \varpi_v \nabla c_v, \quad (93)$$

де  $c_\tau$  та  $c_l$  — швидкості звуку.

У адіабатичному наближенні вектор зміщень  $\mathbf{u}$  задовольняє співвідношенню  $\nabla \mathbf{u} = \varpi_v c_v$ . Тому, для деформаційного потенціалу одержуємо  $U = -K_e \Omega^{-1} \varpi_v x \approx -K_e \Omega x$ , де для інтенсивності взаємодії маємо  $\varepsilon \equiv K_e \varpi_v^2 / T \Omega \approx K_e \Omega / T$ .

У такому випадку потік дефектів набирає вигляду

$$\mathbf{J}_v = -L_d^2 \left[ (1 - \varepsilon x) \nabla_a x - \varepsilon x r_0^2 \nabla_a \Delta_a x \right]. \quad (94)$$

При цьому складова  $-\nabla \mathbf{J}$  у рівнянні (84) має бути замінена на  $-\nabla_a \mathbf{J}_v$ .

Відомо, що процес формування дефектів носить термофлюктуаційний характер і ймовірність генерування дефектів у такий спосіб зростає при підвищенні температури та густини дефектів. Як було показано раніше, з фізичної точки зору це приводить до зміни активаційного бар'єру внаслідок пружних деформацій, спричинених дефектами. Для врахування цього ефекту достатньо ввести у розгляд відповідний механізм такого дефектоутворення. У рівнянні еволюції вакансій це приводить до включення складової:  $G_0 \exp(U(r)/T)$ , де множник  $G_0 = \gamma \omega_D \gamma / \lambda_v \exp(-(E_v^f + E_v^m)/T)$  описує ймовірність цього процесу;  $U(r)$  — енергія пружного поля. Відповідно оберемо  $G_0 \exp(\varepsilon x_v / (1 + x_v^2))$ . Загалом цей доданок має істотне значення при малих швидкостях набору дози, однак, далі ми залишимо його, не втрачаючи загальності розгляду.

### 5.3.2. Стохастичний модель еволюції дефектної структури

Часові масштаби еволюції популяції вакансій ( $\sim 10^{-5}$  с) на кілька порядків перевищують масштаби релаксації каскадів ( $\sim 10^{-13}$  с). Це означає, що нове зіткнення з частинкою відбуватиметься у новій просторовій конфігурації атомної системи. Інакше кажучи, перетин розсіяння/дефектоутворення або швидкість набору дози можуть розглядатися як параметри, що флюктуюють. У такому разі можна вважати стохастичним параметер  $P_0$ , поклавши

$P_0 \rightarrow P + + \zeta(\mathbf{r}, t)$ , де  $\zeta(\mathbf{r}, t)$  подає відповідні флюктуації з властивостями  $\langle \zeta \rangle = 0$  та  $\langle \zeta(\mathbf{r}, t) \zeta(\mathbf{r}', t') \rangle = 2P\sigma^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ . Тут  $\sigma^2$  — інтенсивність флюктуацій (шуму) швидкості набору дози;  $\delta$ -корельований шум описує швидку релаксацію каскадів у порівнянні з часом еволюції вакансій. Тоді такий доданок має бути включено в динаміку системи (84).

Для стохастичної динаміки вибираємо інтерпретацію Стратоновича.

Для проведення подальшого розгляду будемо вимірювати просторові координати у  $L_d$  так, що  $\mathbf{r}' = \mathbf{r}/L_d$ , введемо довжину взаємодії  $\ell \equiv r_0/L_d$  та перепишемо повну систему (84) у вигляді

$$\begin{aligned} \tau_i \partial_t \langle \rho_i \rangle &= \varepsilon_i \langle P \rangle + \frac{\tilde{A}A \langle P \rangle (1 - \varepsilon_i)}{A\mu(\langle \rho_{i,v,c} \rangle) + \varepsilon \langle x \rangle} - (\langle x \rangle - x_0), \\ \tau_v \partial_t \langle \rho_v \rangle &= \varepsilon_v \langle P \rangle - \rho_v \left( \frac{\tilde{A}A \langle P \rangle (1 - \varepsilon_i)}{A\mu(\langle \rho_{i,v,c} \rangle) + \varepsilon \langle x \rangle} - (\langle x \rangle - x_0) \right), \\ \tau_c \partial_t \langle \rho_c \rangle &= \frac{1}{\langle \rho_c \rangle} \left( \langle x \rangle - [x(\langle \rho_c \rangle) - x_0] - \frac{\langle P \rangle (1 - \varepsilon_i)}{A\mu(\langle \rho_{i,v,c} \rangle) + \varepsilon \langle x \rangle} \right), \\ \partial_t x &= R(x, \langle \rho_{i,v,c} \rangle) + \left[ (1 - \varepsilon x) \nabla_a^2 x - \varepsilon \ell^2 \nabla_a^4 x \right] + g(x) \zeta(t), \end{aligned} \quad (95)$$

де

$$\begin{aligned} R(x, \langle \rho_{i,v,c} \rangle) &\equiv \\ &\equiv P(1 - \varepsilon_v) - \mu(\langle \rho_{i,v,c} \rangle)(x - x_0) - \frac{P\varepsilon(1 - \varepsilon_i)x}{A\mu(\langle \rho_{i,v,c} \rangle) + \varepsilon x} + G \exp\left(\frac{\varepsilon x}{1 + x^2}\right), \\ g^2(x) &\equiv (1 - \varepsilon_v)^2 + \left( \frac{\varepsilon(1 - \varepsilon_i)x}{A\mu(\langle \rho_{i,v,c} \rangle) + \varepsilon x} \right)^2. \end{aligned} \quad (96)$$

Тут вважаємо, що флюктуації швидкості набору дози не дають внеску в динаміку стоків безпосереднім чином. Це дозволяє розглядати густини стоків, як величини, усереднені по всій системі та шуму.

### 5.3.3. Аналіза стійкості розподіленої стохастичної системи

Розглянемо стійкість стаціонарного однорідного стану  $x^s$  як розв'язку рівняння  $R(x) = 0$  при  $\mu = \text{const}$  (стоки вважаються повільними модами). Для цього дослідимо стійкість просторових збурень поля концентрації вакансій від стаціонарного значення  $\langle \delta x \rangle = \langle x \rangle - x^s$ . У Фур'є-просторі з

$$\langle \delta x(t; k_x, k_y, k_z) \rangle = \iiint_V dr_x dr_y dr_z \langle \delta x(t; r_x, r_y, r_z) \rangle e^{i(k_x r_x + k_y r_y + k_z r_z)}, \quad (97)$$

де  $\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$  — хвильовий вектор,  $k = |\mathbf{k}|$ ,  $\mathbf{r} = \{r_x, r_y, r_z\}$ , одержуємо лінеаризоване рівняння для збурень у вигляді

$$\frac{d\langle \delta x \rangle}{dt} = (\Lambda + \omega(\mathbf{k})) \langle \delta x \rangle, \quad (98)$$

тут показник Ляпунова за умови впливу шуму має вигляд

$$\begin{aligned} \Lambda = & -\mu - \frac{P(1 - \varepsilon_i)\varepsilon\mu A}{[A\mu + x^s\varepsilon]^2} + G \frac{\varepsilon(1 - x^{s2})}{(1 + x^{s2})^2} \exp\left(\frac{\varepsilon x^s}{1 + x^{s2}}\right) + \\ & + \frac{\sigma^2 \varepsilon^2 (1 - \varepsilon_i)^2}{[A\mu + \varepsilon x^s]^2} \left(1 - \frac{\varepsilon x^s}{A\mu + \varepsilon x^s} \left[4 - \frac{3\varepsilon x^s}{A\mu + \varepsilon x^s}\right]\right). \end{aligned} \quad (99)$$

Тут останній член дає внесок дрейфу Стратоновича, що приводить до дестабілізації однорідного стану. Зазначимо, що показник стійкості до однорідних збурень є завжди від'ємним, що означає стійкість системи до однорідних збурень. Дія шуму приводить до зростання показника стійкості  $\Lambda$ , і за великих інтенсивностей шуму він може стати додатнім. Та відповідні інтенсивності шуму не реалізуються в системі, і надалі покладаємо  $\Lambda < 0$ .

При дослідженні стійкості системи до неоднорідних збурень проводиться аналіз дисперсійного співвідношення. За умови анізотропії системи воно має вигляд

$$\omega(\mathbf{k}) = -[1 - \varepsilon x^s] (k_x^2 + k_y^2 + \eta k_z^2) - \varepsilon \ell^2 x_s (k_x^4 + k_y^4 + \eta^2 k_z^4). \quad (100)$$

Далі, доцільно увести у розгляд співвідношення між хвильовими числами у вигляді  $k_{x,y} = (a/c)k_z$  (тут приймається, що в основній площині для хвильових чисел маємо співвідношення  $k_x = k_y \equiv k$ ,  $c/a$  — структурне співвідношення). У такому разі дисперсійне співвідношення задається виразом

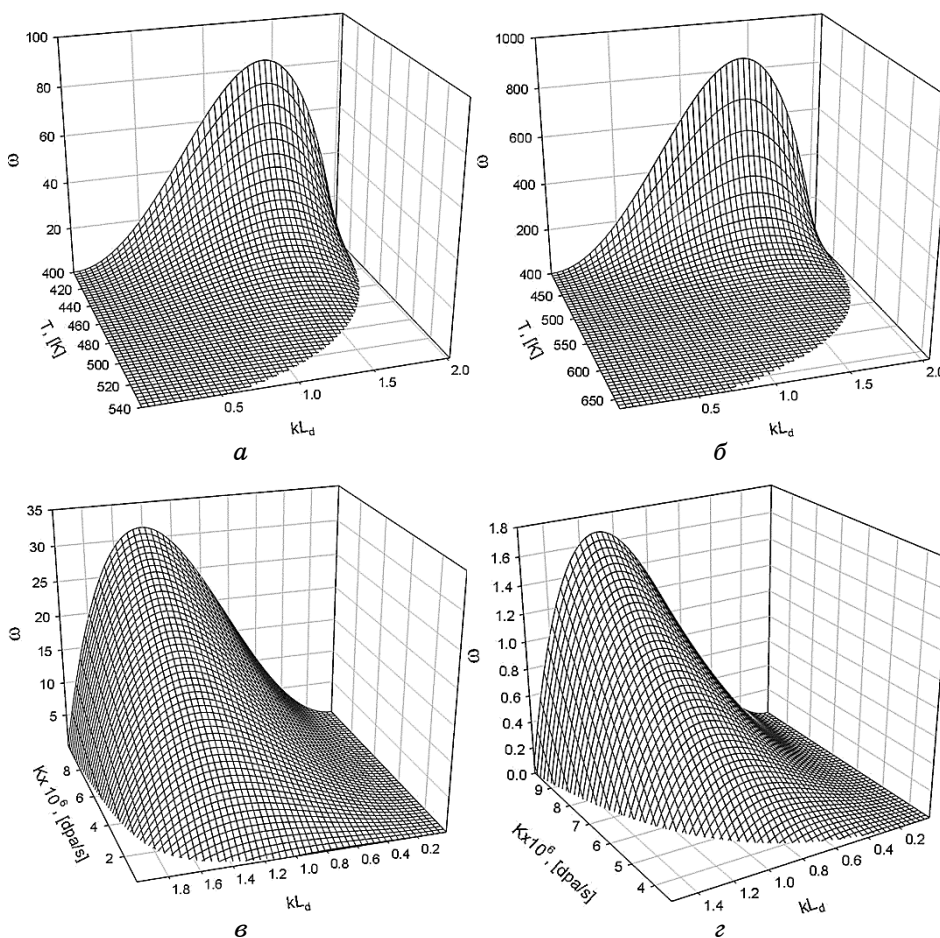
$$\omega(k) = -[1 - \varepsilon x^s] \left(2 + \eta \left(\frac{a}{c}\right)^2\right) k^2 - \varepsilon \ell^2 x_s \left(2 + \eta^2 \left(\frac{a}{c}\right)^4\right) k^4. \quad (101)$$

З нього випливає, що нестійкі моди з  $\omega(k) > 0$  характеризуватимуться хвильовими числами  $0 < k < k_c$ , де

$$k_c = \sqrt{\frac{[\varepsilon x^s - 1](2 + \eta(a/c)^2)}{\ell^2 \varepsilon x^s (2 + \eta^2(a/c)^2)}}. \quad (102)$$

Видно, що у найпростішому випадку  $\ell \rightarrow 0$  всі стани з  $x^s > 1/\varepsilon$  нестійкі до однорідних збурень з  $k_c \rightarrow \infty$ , тоді стани з  $x^s < 1/\varepsilon$  є стійкими. При  $\ell \neq 0$  стани системи, що характеризуються стаціонарною однорідною концентрацією вакансій  $x^s > 1/\varepsilon$ , є нестійкими з хвильовими числами в інтервалі  $0 < k < k_c$ . Хвильове число найбільш нестійкої моди  $k_{\max}$ , знаходиться з рівняння  $d\omega(k)/dk = 0$ , що дає  $k_{\max} = k_c/\sqrt{2}$ . Залежності  $\omega(k)$  при різних температурах опромінення та швидкостях набору дози показано на рис. 25.

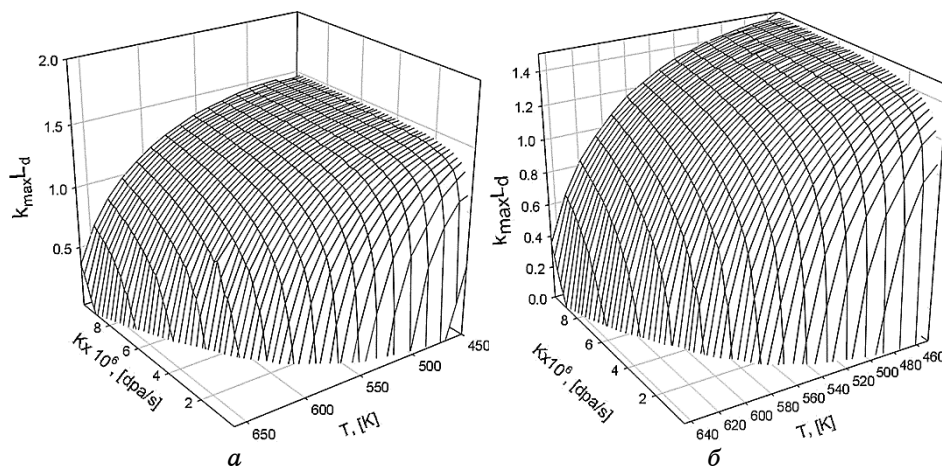
З одержаних результатів випливає, що при зростанні швидкості набору дози в системі підсилюється просторова нестійкість внаслідок збільшення концентрації точкових дефектів. При цьо-



**Рис. 25.** Закон дисперсії за фіксованих швидкостей набору дози, де  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с (а) і  $K = 10^{-5}$  з.н.а./с (б), та за фіксованих температур, де  $T = 500$  К (в) і  $T = 600$  К (г);  $\mu = 1,3$ .<sup>28</sup>

му у дифузійному потоці нестійкість пов'язується із від'ємним ефективним коефіцієнтом дифузії вакансій, що сам залежить від концентрації вакансій у вигляді  $(1 - \epsilon x)$ . Очевидно, що така нестійкість істотно підвищується при зростанні швидкості пошкоджень, і відповідно, зростає величина параметра нестійкості до просторових збурень  $\omega(k)$ . Зростання швидкості набору дози на один порядок (як видно з порівняння рис. 25, а, б) приводить до зростання цього параметра теж на порядок. Порівнюючи залежності цього показника від хвильового числа та швидкості пошкоджень при різних температурах, було встановлено, що збільшення температури при незмінних швидкостях пошкоджень приводить до пригнічення процесів розвитку просторових нестійкостей — значення параметра нестійкості до просторових збурень зменшується на порядок навіть при зростанні температури опромінення всього на 100 К. Це пов'язується з тим, що дефекти ефективніше виходять на стоки при збільшенні температури опромінення.

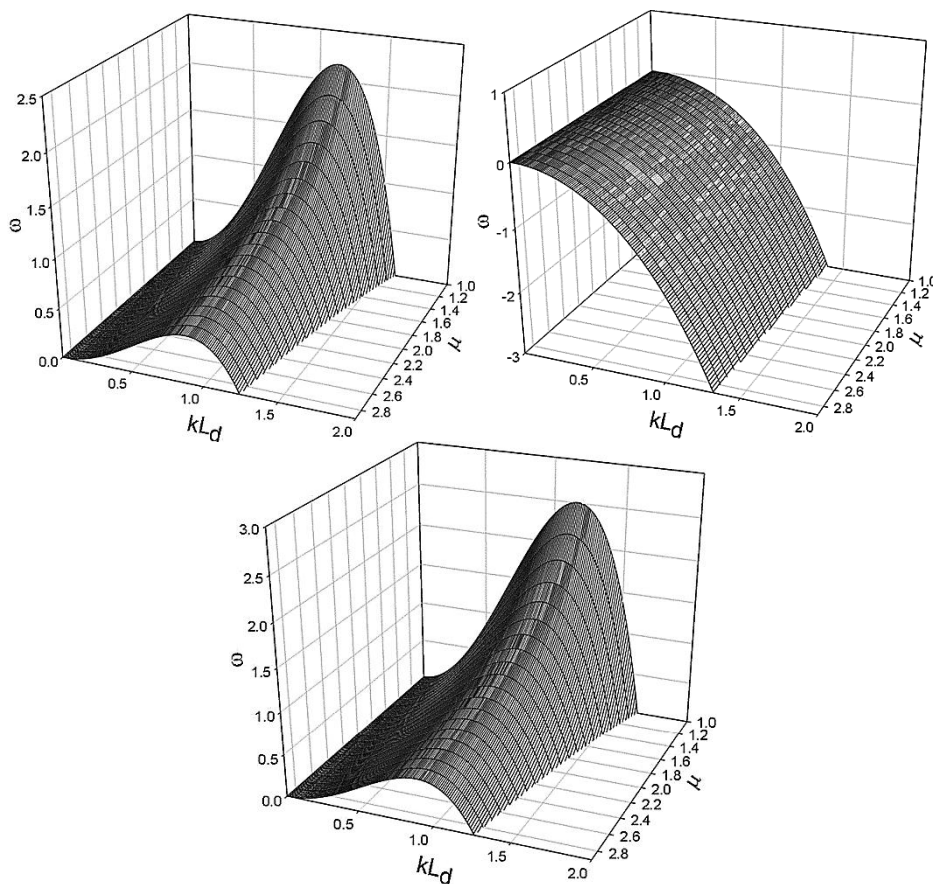
Залежність хвильового числа  $k_{\max}$ , що відповідає максимальному значенню частоти  $\omega$ , від температури опромінення та швидкості пошкоджень наведено на рис. 26. З нього видно, що існує певний температурний режим та інтервал швидкостей пошкоджень, коли в системі не реалізуються просторові нестійкості ( $k_{\max} = 0$ ). При цьому, як при зростанні температури, так і швидкості пошкоджень величина  $k_{\max}$ , що визначає хвильове число для найбільш нестійкої моди спадає, що свідчить про зростання



**Рис. 26.** Залежність хвильового числа, що задає найбільш нестійку моду, та відповідно період розташування вакансійних кластерів в анізотропній системі дефектів при  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с та різних інтенсивностях стоків: (а)  $\mu = 1,3$ ; (б)  $\mu = 2,0$ .<sup>29</sup>

періоду розташування кластерів або скупчень вакансій у розглядуваній системі чистого Zr. Оцінювання періоду розташування вакансійних кластерів при дифузійній довжині  $L_d \propto 1/\sqrt{\rho_N} \approx 10^{-5}$  см дозволяє встановити, що період розташування вакансійних скупчень по системі складає  $\sim 0,5-1,5L_d \approx 5-15$  мкм.

Аналізуючи вплив стоків на стійкість стаціонарних станів виявлено, що зростання інтенсивності стоків приводить до меншого значення  $x^s$ . Це приводить до стабілізації однорідного розподілу вакансій по системі: максимальне значення  $\omega(k)$  зменшується, що приводить до зміщення  $k_{\max}$  до малих значень (див. рис. 27). Отже, при підвищених інтенсивностях стоків число нестійких мод зменшується і період структур, що мають нанометровий розмір (у порівнянні з дифузійною довжиною  $L_d$ ), який задається



**Рис. 27.** Закон дисперсії за різних інтенсивностей стоків при (а)  $T = 500$  К,  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с; (б)  $T = 600$  К,  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с; (в)  $T = 600$  К,  $K = 10^{-5}$  з.н.а./с.<sup>30</sup>



найбільш нестійкою модою  $k_{\max}$  зростає.

#### 5.3.4. Моделювання динаміки формування кластерів вакансій

Моделювання розподіленої системи дефектів проводилося із застосуванням методу кінетичного Монте-Карло у дифузійному наближенні (Ланжевенова динаміка). При цьому було застосовано модифікацію методу Ойлера для розподілених стохастичних систем для врахування дрейфу Стратоновича. Моделювання випадкового процесу проводилося за допомогою метода Бокса–Мюллера, що дозволяє у незалежний спосіб подати білий шум із Гауссовими властивостями. Моделювання проводилося на квадратній двовимірній ґратниці із кроком інтегрування у просторі  $\Delta l = 0,5$  та кроком інтегрування у часі  $\Delta t = 10^{-5}$  у безрозмірених одиницях. Лінійний розмір ґратниці складав  $L \times L$ ,  $L = N \Delta x$ , де  $N = 128$  – кількість комірок з поточною концентрацією вакансій. Крайові умови вибиралися періодичними, щоб запобігти виникненню розмірних ефектів. Типова картина еволюції вакансійної підсистеми в основній площині  $\alpha$ -цирконію зображена на рис. 28. Починаючи з Гауссового розподілу вакансій за температури  $T = 500$  К, при швидкості набору дози  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с з урахуванням інтенсивності шуму  $\sigma^2 = 0,1$  за короткий час (кількість

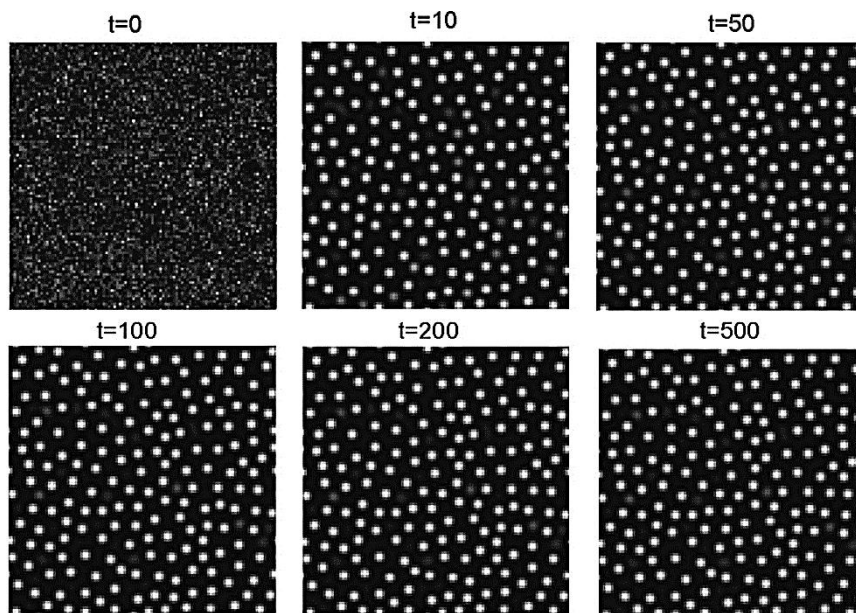


Рис. 28. Типова картина еволюції поля концентрації вакансій при  $T = 500$  К,  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с,  $\sigma^2 = 0,1$ .<sup>31</sup>

кроків Монте-Карло) в системі встановлюється пересичений розчин вакансій. Внаслідок взаємодії вакансій з пружним полем кристалу відбувається втрата стійкості однорідного розподілу і в системі формуються вакансійні скупчення — області простору з підвищеним вмістом вакансій (світлі кластери в темній матриці).

#### 5.4. Моделювання розподілу пружних полів при самоорганізації вакансійного ансамблю у чистому цирконії

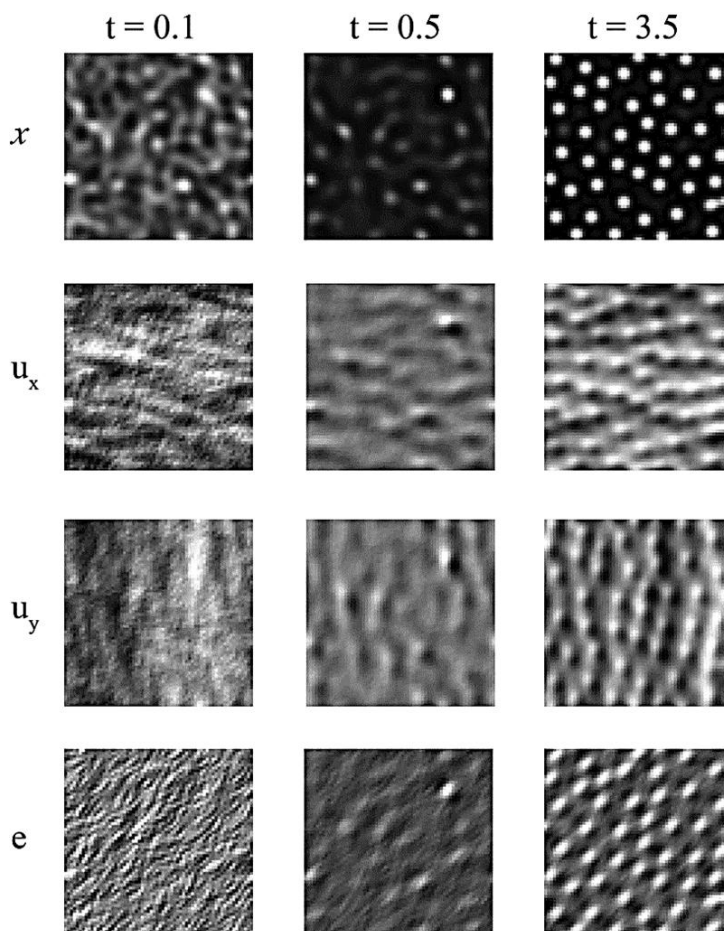
Даний підрозділ присвячено дослідженню еволюції пружних полів ґратниці у опромінюваному цирконії при утворенні вакансійних комплексів. Окремо розглянуто випадки за відсутності зовнішньої деформації та з урахуванням умов зовнішнього механічного навантаження у вигляді зсувної деформації та циклічного зсуву. Як відомо, багато елементів конструкцій та деталей машин при їх експлуатації, окрім однократного зсуву, піддаються циклічному зсувному навантаженню. Але експериментальні випробування матеріалів при циклічному деформуванні, тобто випробування на втомленість, є дуже дорогими та трудомісткими. Тому числове моделювання процесу циклічного навантаження конструкційних матеріалів має велике теоретичне та прикладне значення.

Для дослідження розподілу пружних полів при утворенні вакансійних комплексів у чистому цирконії у випадку відсутності зовнішнього механічного навантаження чисельно розв'язуємо динамічне рівняння (39) разом з рівнянням динаміки вакансій. У разі наявності зовнішньої деформації розв'язуємо рівняння рівноваги (40) з урахуванням співвідношень (44) разом з рівнянням динаміки вакансій. Для цього проводиться дискретизація системи рівнянь. Процедура моделювання проводиться на квадратній двовимірній ґратниці  $N \times N = 64 \times 64$  ( $N$  — кількість комірок) з розміром комірки  $l = 1,0$  та часовим кроком  $\Delta t = 10^{-4}$ . Крайові умови для поля концентрації вакансій задаються періодичними. Початкова конфігурація  $\langle c_v(\mathbf{r}, 0) \rangle = 0,01$ ,  $\langle (\delta c_v)^2 \rangle = 0,01$ . Для поля пружних переміщень  $\mathbf{u}$  за відсутності механічного навантаження крайові умови задаються періодичними; за наявності прикладеної зсувної деформації  $\gamma$  обираються такі крайові умови:  $u_x = u_y = 0$  для  $y = 0$ ,  $u_x = \gamma N$ ,  $u_y = 0$  для  $y = N$  та  $\mathbf{u}(x + N, y, t) = \mathbf{u}(x, y, t)$ . Початкова конфігурація задається як  $\mathbf{u} = 0$ . Для відповідної чисельної процедури ми проводимо просторову дискретизацію, використовуючи метод зміщеної ґратниці [64] та визначаємо вектори  $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{v}$  у вузлах ґратниці  $(n, m)$ , а деформації, тензори та концентрації — у точках  $(n + 1/2, m + 1/2)$ .

Далі наведено результати моделювання розподілу пружних полів при утворенні вакансійних кластерів у опромінюваному цир-

конії у випадку відсутності зовнішнього механічного навантаження. Знімки еволюції концентрації вакансій  $x$ , компонент пружних переміщень  $u_x$ ,  $u_y$  і деформації середовища  $e$ , що одержано в результаті чисельного моделювання за температури  $T = 500$  К та швидкості набору дози  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с, показано на рис. 29. Як бачимо, у момент часу  $t = 3,5$  (в безрозмірних одиницях) в околі сформованих вакансійних кластерів відбуваються істотні зміни у пружних полях переміщень та деформацій, що пояснюється виникненням пружних сил в системі в результаті взаємодії дефектів з кристалічною ґратницею.

Еволюцію поля пружної деформації  $e$  у зразку при швидкості набору дози  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с та за різних температурних режимів



**Рис. 29.** Знімки еволюції концентрації вакансій  $x$ , компонент пружних переміщень  $u_x$ ,  $u_y$  і деформації середовища  $e$  при  $T = 500$  К і  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с.<sup>32</sup>

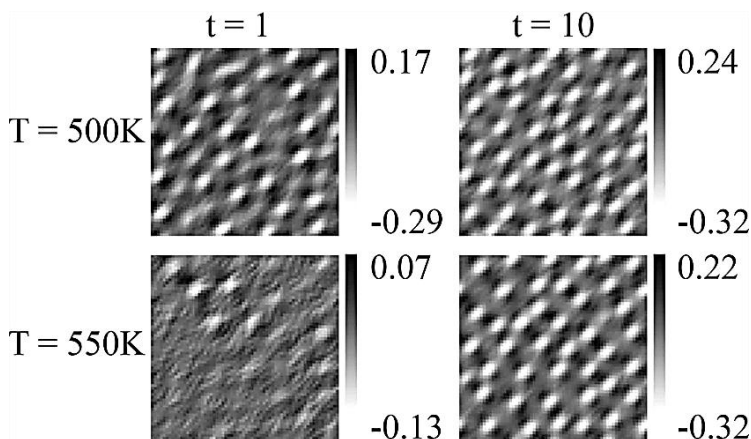


Рис. 30. Еволюція поля пружної деформації  $e$  за різних температур.<sup>33</sup>

подано на рис. 30. При меншому значенні температури  $T = 500$  К у момент часу  $t = 1$  спостерігаються більші абсолютні значення деформацій, оскільки у системі вже сформована більша кількість вакансійних кластерів, що спричинюють навколо себе пружні деформації, у порівнянні із зразком при  $T = 550$  К. У момент часу  $t = 10$  абсолютні значення деформацій для обох випадків відрізняються неістотно.

На рисунку 31 представлено еволюцію дотичних напружень  $\langle \sigma_{xy} \rangle$  при різних температурних режимах та швидкостях набору дози. Суцільна крива відповідає еволюції напружень у зразку

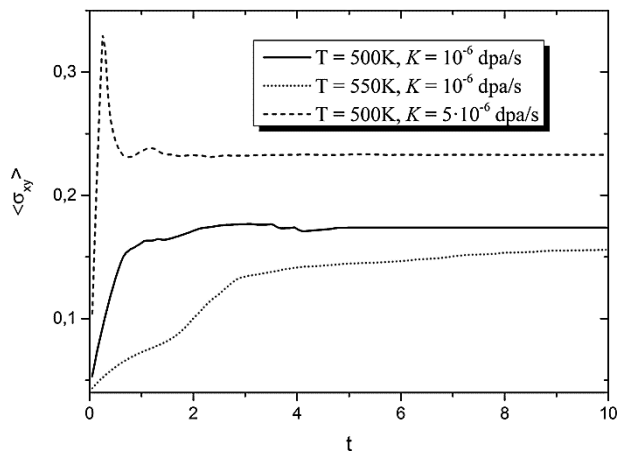


Рис. 31. Еволюція середнього значення дотичних напружень  $\langle \sigma_{xy} \rangle$  за різних режимів опромінення.<sup>34</sup>

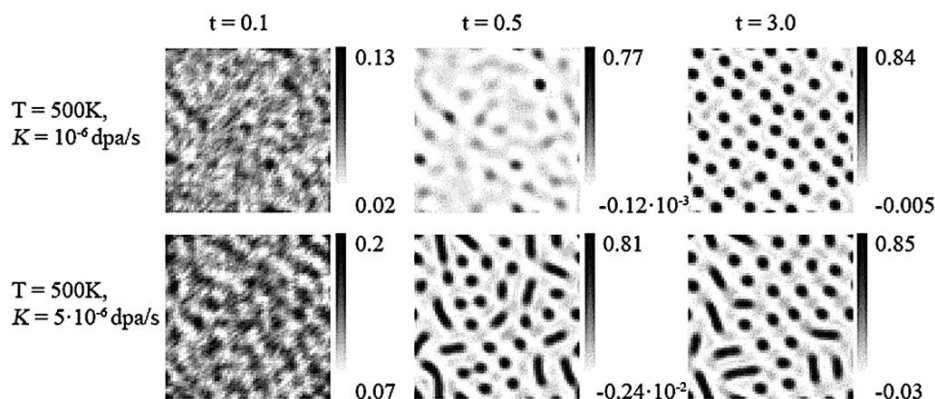


Рис. 32. Знімки еволюції дотичних напружень ( $\sigma_{xy}$ ) за різних режимів опромінення.<sup>35</sup>

при  $T = 500$  К та  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с, пунктирна крива — при  $T = 550$  К та  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с, штрихова крива — при  $T = 500$  К та  $K = 5 \cdot 10^{-6}$  з.н.а./с. При більшому значенні температури спостерігаються менші значення пружних напружень у системі й вихід на стаціонарне значення при більших значеннях часу. Збільшення швидкості набору дози призводить до збільшення значень дотичних напружень у зразку. Як бачимо, всі залежності з часом виходять на стаціонарне значення.

Знімки еволюції дотичних напружень  $\sigma_{xy}$  за температури  $T = 500$  К та різних швидкостях набору дози  $K$  показано на рис. 32. Як бачимо, при більшому значенні  $K = 5 \cdot 10^{-6}$  з.н.а./с змінюється форма утворених вакансійних кластерів та швидкість їх формування. Слід відмітити, що найвищі значення пружних напружень спостерігаються у місцях утворених вакансійних кластерів.

Було розглянуто еволюцію вільної енергії  $F$ , що представлена на рис. 33. Тут суцільна крива відповідає вільній енергії опромінюваного цирконію при температурі  $T = 500$  К та швидкості набору дози  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с, пунктирна крива — при  $T = 550$  К та  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с, штрихова крива — при  $T = 500$  К і  $K = 5 \cdot 10^{-6}$  з.н.а./с. Порівняння суцільної та штрихової кривих показує, що у зразку за більшої температури у часовому інтервалі  $0,5 < t < 8$  мають місце менші абсолютні значення вільної енергії. Осцилюючий характер вільної енергії пояснюється наявністю дефектів у системі. Порівняння суцільної та штрихової кривих показує, що при початкових малих значеннях часу значення вільної енергії менші у зразку при більшій швидкості набору дози, в той час як за більших часів  $0,8 < t < 10$  — навпаки, більші значення вільної енергії.

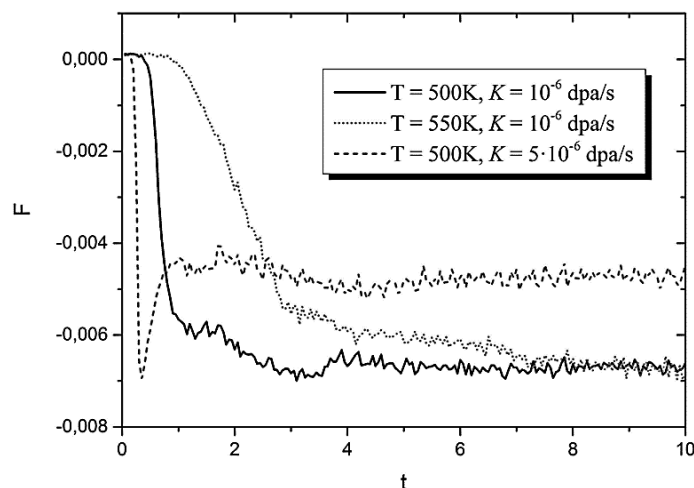
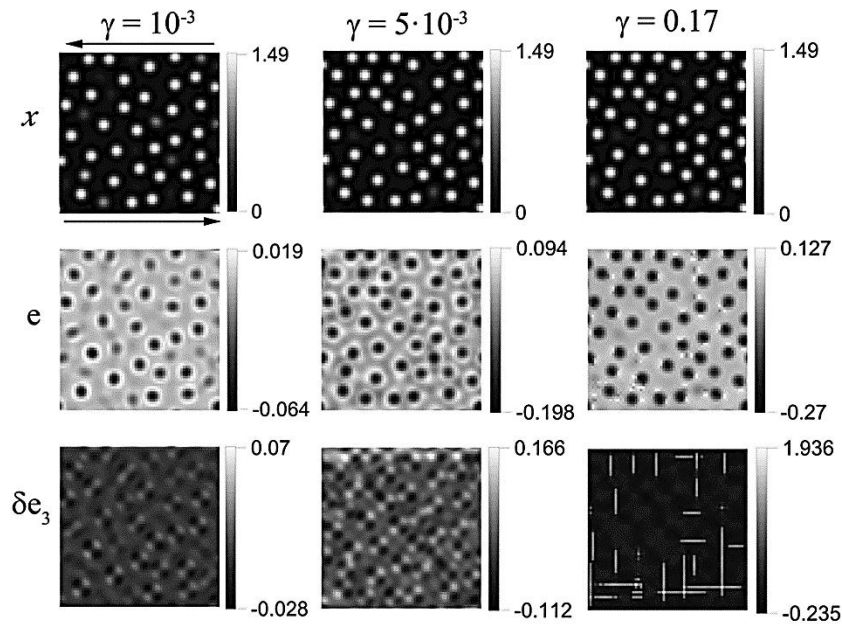


Рис. 33. Еволюція вільної енергії  $F$  за різних режимів опромінення.<sup>36</sup>

#### 5.4.1. Зсувна деформація зі сталою швидкістю

У цьому підрозділі ми розглянемо зсув зразку цирконію зі сталю швидкістю. У нашій обчислювальній процедурі ми прикладаємо зсувну деформацію  $\gamma = \dot{\gamma}t$ , безрозмірна швидкість якої  $\dot{\gamma} = 10^{-3}$ . На рисунку 34 наведено знімки еволюції концентрації вакансій  $x$ , деформації середовища  $e$  та відхилення зсувної деформації  $\delta e_3 = e_3 - \gamma$ , що одержані для температури  $T = 500$  К та швидкості набору дози  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с. Стрілочками вказано напрямки прикладеного зсуву. Відповідні розрахунки наведено при трьох значеннях прикладеної зовні зсувної деформації  $\gamma = 10^{-3}$ ,  $\gamma = 5 \cdot 10^{-3}$  і  $\gamma = 0,17$ . Як бачимо, вже при значенні часу  $t = 1$  у системі має місце утворення вакансійних кластерів, в околі яких відбуваються істотні зміни у пружних полях. Знімки деформації середовища  $e$  показують, що найнижчі значення  $e$  локалізовані у місцях формування вакансійних кластерів, а найвищі — навколо них. Це свідчить про те, що вакансійний кластер намагається стягнути ґратницю навколо себе, тобто сусідні атоми зміщуються у напрямку до вакансійного кластеру. Зі знімків відхилення зсувної деформації  $\delta e_3$  бачимо, що при збільшенні зовнішнього навантаження у зразку утворюються дислокації, а саме, на знімку  $\delta e_3$  при  $\gamma = 0,17$  мають місце лінії підвищених значень деформації (лінії проковзування), які вказують на місця розташування дислокацій: лінії проковзування складаються з пари крайових дислокацій з протилежними Бюргерсовими векторами [63–65], тобто краї ліній проковзування вказують на дислокаційні ядра. Слід відмітити, що при збільшенні зовнішньої деформа-



**Рис. 34.** Знімки еволюції концентрації вакансій  $x$ , деформації середовища  $e$  та відхилення зсувної деформації  $\delta e_3$ .<sup>37</sup>

ції  $\gamma$  зростають абсолютні значення деформації середовища  $e$  та відхилення зсувної деформації  $\delta e_3$ .

Еволюцію відхилення зсувної деформації  $\delta e_3$  у зразку цирконію при різних швидкостях набору дози  $K$  та різних температурних режимах подано на рис. 35. Аналіза впливу температури на еволюцію пружних полів показує, що при більшій температурі лінії проковзування у системі починають формуватись пізніше, що свідчить про зростання межі плинності, тобто збільшення опору матеріялу пластичній деформації. Як бачимо, при збільшенні швидкості набору дози  $K = 10^{-5}$  з.н.а./с при розглядуваних значеннях прикладеної деформації лінії проковзування формуються здебільшого поблизу країв зразку, до яких прикладено зусилля.

Діаграми зсуву, тобто залежності дотичних напружень  $\langle \sigma_{xy} \rangle$  від прикладеної зсувної деформації  $\gamma$ , для різних температурних режимів та швидкостей набору дози, представлено на рис. 36. Суцільна крива відповідає еволюції напружень у зразку при  $T = 500$  К та  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с, штрихова крива — при  $T = 500$  К та  $K = 10^{-5}$  з.н.а./с, пунктирна крива — при  $T = 450$  К та  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с. Аналіза деформаційних кривих показує, що підвищення температури спричинює зростання межі міцності, пов'язаної з максимальним значенням напружень на діаграмах зсуву, тобто

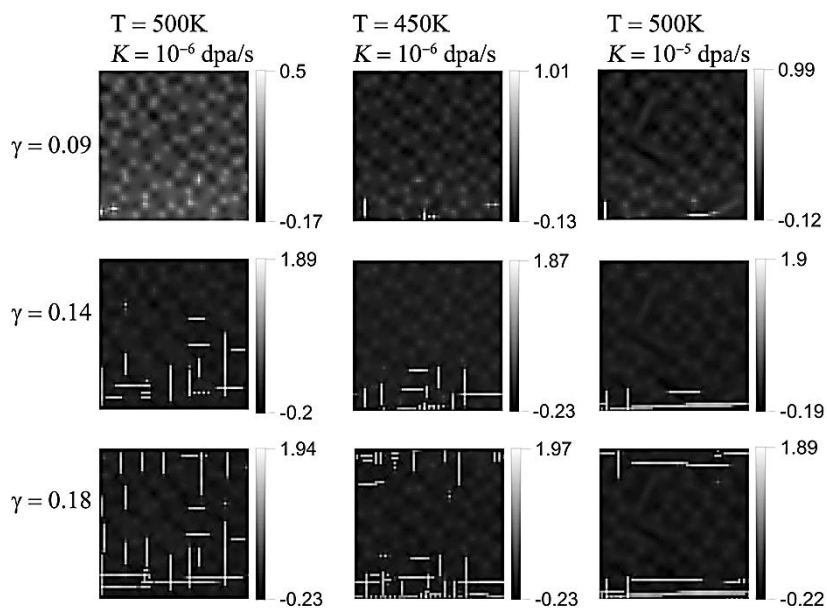


Рис. 35. Еволюція відхилення зсувної деформації  $\delta\epsilon_3$ .<sup>38</sup>

призводить до зміцнення матеріалу. Збільшення швидкості набору дози спричинює зниження межі міцності.

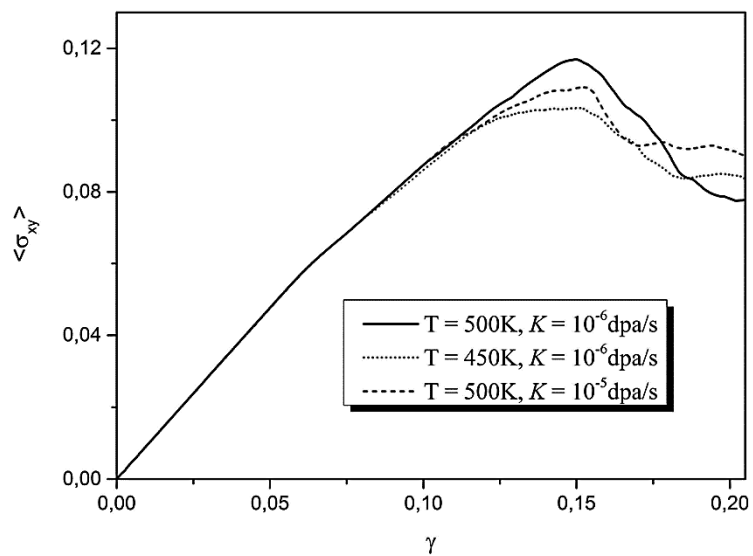


Рис. 36. Діаграма зсуву при різних значеннях параметрів опромінення.<sup>39</sup>



Проаналізуємо поведінку вільної енергії  $F$  зразка при зсувній деформації.

Часову залежність вільної енергії при різних температурних режимах та швидкостях набору дози представлено на рис. 37. Суцільна крива відповідає вільній енергії опромінюваного цирконію при температурі  $T = 500$  К та швидкості набору дози  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с, штрихова крива — при  $T = 500$  К та  $K = 10^{-5}$  з.н.а./с, пунктирна крива — при  $T = 450$  К та  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с. Як бачимо, з часом вільна енергія зразків зростає. Порівняння кривих для вільної енергії показує, що при зниженні температури (пунктирна крива) мають місце більші значення вільної енергії у часовому інтервалі  $0 < t < 185$ . Також спостерігаємо, що збільшення швидкості набору дози (штрихова крива) приводить до збільшення значень вільної енергії у часовому інтервалі  $115 < t < 182$ . Слід відмітити, що перегини на кривих вільної енергії відповідають ділянкам найвищих напружень (рис. 36).

#### 5.4.2. Циклічний зсув

У цьому підрозділі досліджується циклічна зсувна деформація зразку цирконію. Розглядається випадок опроміненого цирконію при температурі  $T = 500$  К та швидкості набору дози  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с. До розглядуваного зразку прикладається зовнішня циклічна зсувна деформація  $\gamma$  зі швидкістю  $\dot{\gamma} = 10^{-3}$  в періоди часу  $nt_p < t < (n + 1/2)t_p$  та швидкістю  $\dot{\gamma} = -10^{-3}$  в періоди часу  $(n + 1/2)t_p < t < (n + 1)t_p$ , де  $t_p = 400$  — тривалість одного циклу деформації. Отже, досліджуваний матеріал піддається циклічній деформації зсуву, значення якої змінюється від 0 до 0,2 та від 0,2 до 0 у першій та другій половині циклу відповідно. За таких зовнішніх умов числовим інтегруванням динамічних рівняння (40) з урахуванням співвідношень (44) разом з рівнянням динаміки вакансій проведено моделювання перших трьох циклів зсуву ( $n = 0, n = 1, n = 2$ ).

На рисунку 38 подано залежність дотичних напружень  $\langle \sigma_{xy} \rangle$  від прикладеної циклічної зсувної деформації  $\gamma$ . Цифрами на кривих позначено номери циклів деформації. Як бачимо, наприкінці кожного циклу зсуву напруження набувають від'ємних значень. Слід відмітити, що значення напружень  $\langle \sigma_{xy} \rangle$  у другому та третьому циклах відрізняються неістотно та спостерігається наявність петлі механічної гістерези, ширина якої визначає Баушінґерову деформацію та складається з пружної та пластичної деформацій. Можна спостерігати, що у місцях нульових напружень починаючи з другої половини першого циклу зсуву деформації мають ненульові значення, що свідчить про наявність залишкової деформації, яка не зникає при спробі повернути зразок у по-

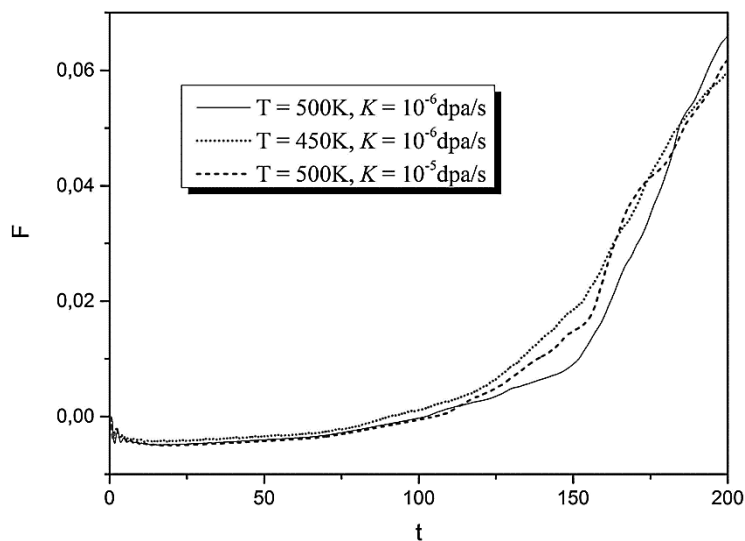


Рис. 37. Вільна енергія  $F$  при зсувній деформації.<sup>40</sup>

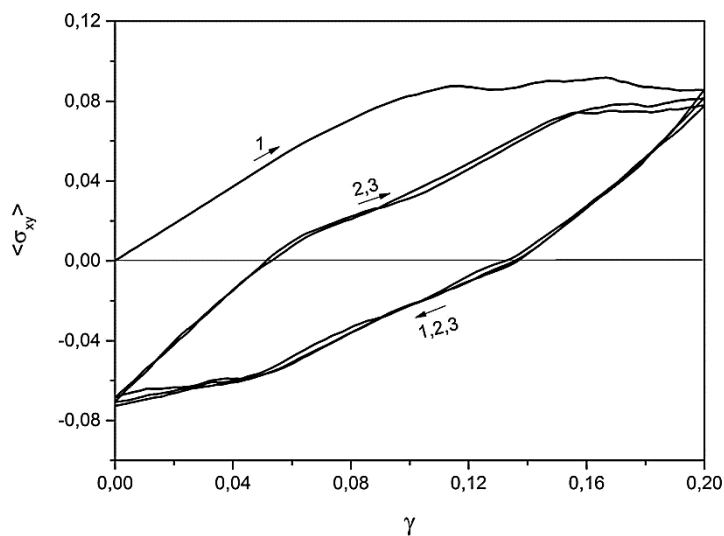
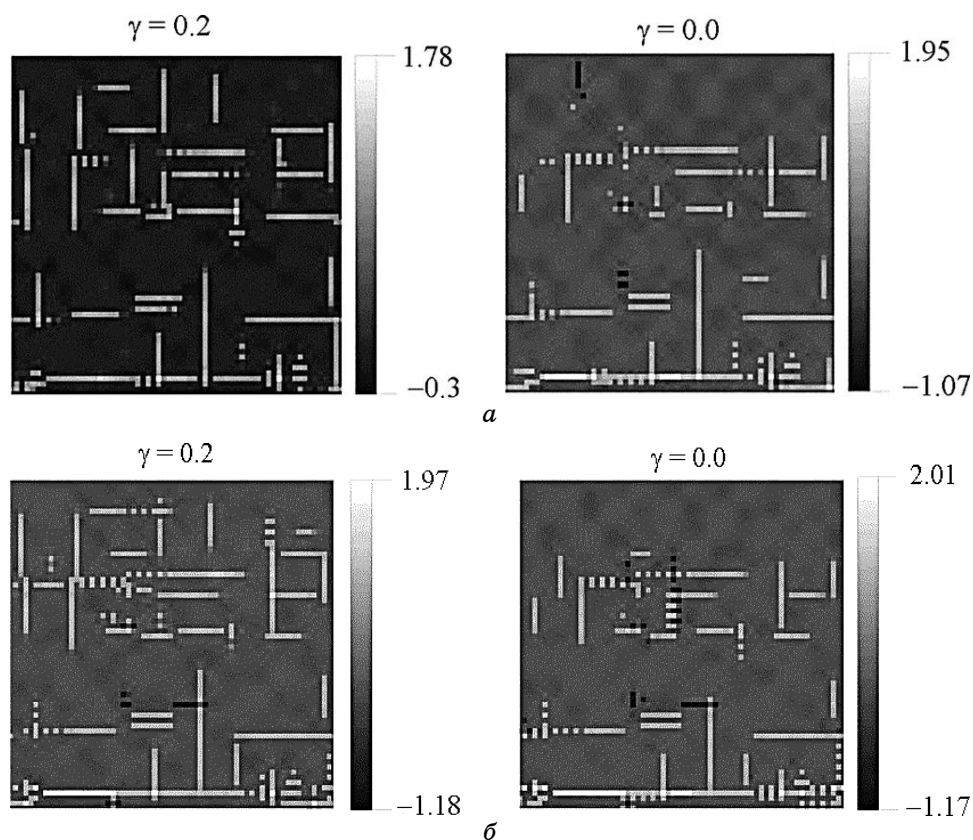


Рис. 38. Діаграма циклічного зсуву при температурі  $T = 500$  К та швидкості набору дози  $K = 10^{-6}$  з.н.а./с.<sup>41</sup>

чатковий стан, тобто має незворотний характер.

Знімки відхилення зсувної деформації  $\delta e_3$  у середніх ( $\gamma = 0,2$ ) і кінцевих ( $\gamma = 0$ ) точках перших двох циклів наведено на рис. 39. Спостерігаємо, що у середині першого циклу ( $\gamma = 0,2$ ), тобто після прикладання зсуву зі швидкістю  $\dot{\gamma} = 10^{-3}$ , у системі з'явилась

значна кількість ліній проковзування, у яких відхилення зсувної деформації  $\delta e_3$  приймає максимальні значення. Наприкінці першого циклу ( $\gamma = 0$ ), тобто після прикладання деформації протилежного напрямку зі швидкістю  $\dot{\gamma} = -10^{-3}$ , розміри деяких ліній проковзування зменшуються, у порівнянні з серединою першого циклу ( $\gamma = 0,2$ ), тобто відбувається зворотний рух дислокацій при зміні напрямку зсуву. Деякі лінії проковзування зникли. Крім того, з'явилося декілька ліній проковзування з протилежним напрямком зміщення, в яких значення відхилення зсувної деформації  $\delta e_3$  від'ємні. Знімки  $\delta e_3$  для другого циклу зсуву показують, що у середині циклу ( $\gamma = 0,2$ ) кількість ліній проковзування у системі, так само, як і в першому циклі, збільшилася, а у кінці другого циклу ( $\gamma = 0$ ) — зменшилася. Слід відмітити, що абсолютні значення відхилення зсувної деформації  $\delta e_3$  зростають від початку циклічного зсуву.



**Рис. 39.** Знімки відхилення зсувної деформації  $\delta e_3$  при циклічному зсуві: (а) перший цикл; (б) другий цикл.<sup>42</sup>

## 6. ВИСНОВКИ

У цій роботі нами представлено результати формування мікроструктури дефектів у чистому  $\alpha$ -цирконію, використовуючи схему багатомасштабного моделювання. Досліджено структурні та електронні властивості кристалу цирконію з різною концентрацією ізольованих вакансій та енергетичні властивості кристалу з вакансійними комплексами за допомогою квантово-механічного формалізму (*ab initio* розрахунки). Досліджено динаміку розвитку каскадів у чистому цирконії, змінюючи енергію первинно вибитого атому, напрямок його руху і температуру з використанням методів молекулярної динаміки. Проведено статистичну аналізу структурного безладу, спричиненого процесами зіткнень. Досліджено динаміку реорганізації точкових дефектів у чистому  $\alpha$ -цирконію, що піддається впливові сталого опромінення. Встановлено умови самоорганізації вакансій у кластери в рамках використання теорії реакційних швидкостей і моделювання Монте-Карло.

В рамках розрахунків з перших принципів досліджено структурні та електронні властивості чистого  $\alpha$ -цирконію з різною концентрацією ізольованих вакансій та невеликих кластерів вакансій. Виявлено, що при збільшенні концентрації ізольованих вакансій оптимальне значення параметра ґратниці зменшується. Вивчаючи залежності параметрів ґратниці кристалу  $\alpha$ -цирконію з двома вакансіями, розділеними різними відстанями та залежності енергії формування двох вакансій, розділених різними відстанями, від відстані між вакансіями показано, що дві вакансії перестають відчувати одна одну, якщо відстань між ними стає більшою за подвійне значення параметра ґратниці. Досліджуючи енергії формування ізольованої вакансій та невеликих кластерів вакансій в чистому цирконії встановлено, що бівакансія є стійкою лише в тому випадку, якщо відстань між двома вакансіями не перевищує радіуса першої координаційної сфери; тривакансія є стійкою, коли всі три вакансії є найближчими сусідами. Встановлено, що енергія Фермі кристалу  $\alpha$ -цирконію з кластерами вакансій зменшується зі збільшенням кількості вакансій у кластері, що добре відповідає відомій теоретичній оцінці.

В рамках використання методів молекулярної динаміки вивчаються процеси генерації та анігіляції дефектів в каскадах зміщень опромінюваного  $\alpha$ -цирконію. Встановлено, що на початкових стадіях формування каскадів спостерігаються процеси каналювання, які приводять до виникнення каскадних зміщень атомів у віддалених одна від одної областях кристалу. Показано, що після початку виникнення каскаду він досягає найбільших розмірів через час  $t \approx 0,4$  пс незалежно від температури криста-

лу, енергії та напрямку початкового руху первинно вибитого атома. Встановлено, що зі збільшенням енергії ПВА об'єм області кристалу, де виникає каскад, зростає. Показано, що об'єм каскаду та кількість атомів, які його формують, залежать від початкового напрямку руху ПВА за однакових усіх інших параметрів. Цей ефект пояснюється різною поверхневою густиною атомів у різних кристалографічних площинах, в яких відбувається рух ПВА. Досліджено стабільність дефектів, утворених в процесі проходження каскаду. Встановлено, що параметри ґратниці цирконію з вакансіями збільшуються зі зростанням температури зразка, а енергія формування кластерів вакансій спадає з температурою.

Із застосуванням швидкісної теорії розроблено кінетичний модель еволюції дефектної структури чистого цирконію, що враховує динаміку стоків. Виявлено основні механізми, що керують динамікою системи точкових дефектів в умовах опромінення нейтронами та встановлено стадії еволюції системи точкових дефектів. Виявлено вплив стоків на характер росту/спадання концентрації точкових дефектів та з'ясовано основні механізми перебудови вакансійної підсистеми при формуванні кластерів вакансій (агломерації). Показано, що зростання енергії нейтронів в інтервалі 0,5–2 MeV при 500–800 K приводить до збільшення концентрації вакансій на декілька порядків при незначному збільшенні швидкості пошкоджень ( $5 \cdot 10^{-7}$ – $3,2 \cdot 10^{-6}$  з.н.а./с). Шляхом числового моделювання встановлено, що внаслідок генерації великої кількості нерівноважних дефектів та процесів взаємодії та нелінійних ефектів вакансії збираються у кластери при перевищенні критичного значення концентрацією вакансій внаслідок взаємодії з пружними полями кристалу. Вивчено вплив утворених вакансійних комплексів на пружні поля деформацій у кристалі. Показано, що найнижчі значення пружних деформацій локалізовано у місцях формування вакансійних кластерів, а найвищі — навколо них. Цей факт свідчить про те, що вакансійні кластери намагаються стягнути ґратницю навколо себе, тобто сусідні атоми зміщуються у напрямку до вакансійного кластеру. Дослідження циклічної деформації показало наявність залишкової деформації, що підтверджує факт пластичної течії за розглядуваних параметрів опромінення та зовнішніх механічних навантажень.

Одержані результати загалом узгоджуються з більшістю експериментальних спостережень, що стосуються утворення вакансійних кластерів у опроміненому цирконії та ГЦП-металах та теоретичних прогнозах формування вакансійних кластерів. Їх може бути використано для описування та прогнозування реорганізації розподілених випадково вакансій, їх самоорганізації в нано- й

мікроструктуру залежно від швидкості дефектоутворення та температури опромінення у чистому Zr.

## ПОДЯКИ

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантом Президента України в рамках конкурсного проекту (Ф70/118-2017), Державного фонду фундаментальних досліджень за підтримки Міжнародної програми науково-технічної співпраці провінції Сичуань і програми обміну дослідженнями (2016НН0014), а також Китайського докторського наукового фонду (2015М 582575).

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. G. S. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2007).
2. D. Walgraef, *Spatio-Temporal Pattern Formation* (New York–Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 1996).
3. A. Jostobns and K. Farrell, Structural Damage and its Annealing Response in Neutron Irradiated Magnesium, *Rad. Effects*, **15**: 217 (1972).
4. J. O. Steigler and K. Farrell, Alignment of Dislocation Loops in Irradiated Metals, *Scr. Metall.*, **8**: 651 (1974).
5. J. H. Evans, Observation of a Regular Void Array in High Purity Molybdenum Irradiated with 2 MeV Nitrogen Ions, *Nature*, **229**: 403 (1971).
6. N. M. Ghoniem, D. Walgraef, and S. Zinkle, Theory and Experiment of Nanostructure Self-Organization in Irradiated Materials, *J. Comput. Aided Mater. Des.*, **8**: 1 (2001).
7. D. J. Mazey and J. E. Evans, Bubble Lattice Formation in Titanium Injected with Krypton Ions, *J. Nucl. Mater.*, **138**: 16 (1986).
8. W. Jäger, P. Ehrhart, and W. Shilling, Dislocation Patterning under Irradiation, *Solid State Phenomena*, **3–4**: 297 (1988).
9. W. Jäger and H. Trinkaus, Defect Ordering in Metals under Irradiation, *J. Nucl. Mater.*, **205**: 394 (1993).
10. J. E. Evans and D. J. Mazey, Solid Bubble Formation in Titanium Injected with Krypton Ions, *J. Nucl. Mater.*, **138**: 176 (1986).
11. B. A. Loomis, S. B. Gerber, and A. Taylor, Void Ordering in Ion-Irradiated Nb and Nb–1% Zr, *J. Nucl. Mater.*, **68**: 19 (1977).
12. Ф. Х. Мирзоев, В. Я. Панченко, Л. А. Шелепин, Лазерное управление процессами в твёрдом теле, *Успехи физ. наук*, **166**: 3 (1996).
13. D. Walgraef, J. Lauzeral, and N. M. Ghoniem, Theory and Numerical Simulations of Defect Ordering in Irradiated Materials, *Phys. Rev. B*, **53**: 14782 (1996).
14. M. H. Yoo, Growth Kinetics of Dislocation Loops and Voids—the Role of Divacancies, *Philosophical Magazine*, **40**: 193 (1979).
15. D. Walgraef and N. M. Ghoniem, Effects of Glissile Interstitial Clusters on Microstructure Self-Organization in Irradiated Materials, *Phys. Rev. B*, **67**: 064103 (2003).

16. D. Douglas, *Metallurgy of Zirconium* (Moscow: Atomizdat: 1976) (Russian translation).
17. C. Yan, R. Wang, Y. Wang, X. Wang, and G. Bai, Effects of Ion Irradiation on Microstructure and Properties of Zirconium Alloys—A Review, *Nucl. Eng. Technol.*, **47**: 323 (2015).
18. M. Griffiths, D. Gilbon, C. Regnard, and C. Lemaignan, HVEM Study of the Effects of Alloying Elements and Impurities on Radiation Damage in Zr-Alloys, *J. Nucl. Mater.*, **205**: 273 (1993).
19. M. Griffiths, R. C. Styles, C. H. Woo, F. Phillipp, and W. Frank, Study of Point Defect Mobilities in Zirconium during Electron Irradiation in a High-Voltage Electron Microscope, *J. Nucl. Mater.*, **208**: 324 (1994).
20. G. J. C. Carpenter, Void Formation in Zirconium under Irradiation in the High-Voltage Electron Microscope, *Rad. Eff.*, **19**: 189 (1973).
21. D. Faulkner and C. H. Woo, Void Swelling in Zirconium, *J. Nucl. Mater.*, **90**: 3073 (1980).
22. D. J. Bacon, A Review of Computer Models of Point Defects in HCP Metals, *J. Nucl. Mater.*, **159**: 176 (1988).
23. C. Varvenne, O. Mackain, and E. Clouet, Vacancy Clustering in Zirconium: An Atomic-Scale Study, *Acta Mater.*, **78**: 65 (2014).
24. G. Verite, F. Willaime, and C. C. Fu, Anisotropy of the Vacancy Migration in Ti, Zr and Hf Hexagonal Close-Packed Metals from First Principles, *Solid State Phenom.*, **129**, 75 (2007).
25. V. O. Kharchenko and D. O. Kharchenko, *Ab-initio* Calculations for the Structural Properties of Zr–Nb Alloys, *Cond. Mat. Phys.*, **16**: 13801 (2013).
26. V. G. Kapinos, Yu. N. Osetsky, and P. A. Platonov, Simulation of Defect Cascade Collapse in HCP Zirconium, *J. Nucl. Mater.*, **184**: 125 (1991).
27. S. J. Wooding, L. M. Howe, F. Gao, A. F. Calder, and D. J. Bacon, A Molecular Dynamics Study of High-Energy Displacement Cascades in  $\alpha$ -Zirconium, *J. Nucl. Mater.*, **254**: 191 (1998).
28. F. Gao, D. J. Bacon, L. M. Howe, and C. B. So, Temperature-Dependence of Defect Creation and Clustering by Displacement Cascades in  $\alpha$ -Zirconium, *J. Nucl. Mater.*, **294**: 288 (2001).
29. R. E. Voskoboinikov, Yu. N. Osetsky, and D. J. Bacon, Identification and Morphology of Point Defect Clusters Created in Displacement Cascades in  $\alpha$ -Zirconium, *Nucl. Instrum. and Meth. B*, **242**: 530 (2006).
30. N. de Diego, Yu. N. Osetsky, and D. J. Bacon, Structure and Properties of Vacancy and Interstitial Clusters in  $\alpha$ -Zirconium, *J. Nucl. Mater.*, **374**: 87 (2008).
31. A. V. Barashev, S. I. Golubov, and R. E. Stoller, Corrigendum to ‘Theoretical Investigation of Microstructure Evolution and Deformation of Zirconium under Neutron Irradiation’ [*J. Nucl. Mater.* 461 (2015) 85–94], *J. Nucl. Mater.*, **461**: 85 (2015).
32. D. Walgraef and N. M. Ghoniem, Spatial Instabilities and Dislocation-Loop Ordering in Irradiated Materials, *Phys. Rev. B*, **39**: 8867 (1989).
33. D. Walgraef and N. M. Ghoniem, Nonlinear Dynamics of Self-Organized Microstructure under Irradiation, *Phys. Rev. B*, **52**: 3951 (1995).
34. D. O. Kharchenko and V. O. Kharchenko, Noise-Induced Pattern Formation in System of Point Defects Subjected to Irradiation, *Eur. Phys. J. B*, **85**: 383 (2012).

35. Д. О. Харченко, В. О. Харченко, А. І. Баштова, Моделювання просторової організації точкових дефектів в опромінюваних системах, *Укр. фіз. журнал*, **58**, № 10: 994 (2013).
36. D. O. Kharchenko and V. O. Kharchenko, Properties of Spatial Arrangement of V-Type Defects in Irradiated Materials: 3D-Modelling, *Cond. Mat. Phys.*, **16**: 33001 (2013).
37. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, and A. I. Bashtova, Modeling Self-Organization of Nano-Size Vacancy Clusters in Stochastic Systems Subjected to Irradiation, *Rad. Eff. Def. Sol.*, **169**: 418 (2014).
38. D. O. Kharchenko and V. O. Kharchenko, Abnormal Grain Growth in Non-equilibrium Systems: Effects of Point Defect Patterning, *Phys. Rev. E*, **89**: 042133 (2014).
39. N. M. Ghoniem and G. L. Kulcinski, The Effect of Damage Rate on Void Growth in Metals, *J. Nucl. Mater.*, **82**: 392 (1979).
40. V. I. Dubinko, A. V. Tur, A. A. Turkin, and V. V. Yanovskij, A Mechanism of Formation and Properties of the Void Lattice in Metals under Irradiation, *J. Nucl. Mater.*, **161**: 57 (1989).
41. S. Rokkam, A. El-Azab, P. Millett, and D. Wolf, Phase Field Modeling of Void Nucleation and Growth in Irradiated Metals, *Modelling Simul. Matter. Sci. Eng.*, **17**: 064002 (2009).
42. S. Y. Hu and C. H. Henager, Phase-Field Simulation of Void Migration in a Temperature Gradient, *Acta Mater.*, **58**: 3230 (2010).
43. A. A. Semenov and C. H. Woo, Phase-Field Modeling of Void Formation and Growth under Irradiation, *Acta Mater.*, **60**: 6112 (2012).
44. D. O. Kharchenko and V. O. Kharchenko, A study of Void Size Growth in Nonequilibrium Stochastic Systems of Point Defects, *Eur. Phys. J. B*, **89**: 123 (2016).
45. F. Leonard and M. Haataja, Alloy Destabilization by Dislocations, *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 181909 (2005).
46. D. O. Kharchenko and V. O. Kharchenko, Modeling Phase Decomposition and Patterning in Binary Alloy Systems Subjected to Neutron Irradiation, *Rad. Eff. Def. Sol.*, **171**: 819 (2016).
47. Д. О. Харченко, В. О. Харченко, А. І. Баштова, Самоорганізація вакансійного ансамблю при спінодальному розпаді бінарних систем, підданих сталій дії радіаційного опромінення, *Укр. фіз. журнал*, **61**, № 3: 276 (2016).
48. E. Weinan, *Principles of Multiscale Modeling* (Cambridge: Cambridge University Press: 2011).
49. Д. О. Харченко, І. О. Лисенко, В. О. Харченко, Моделювання мікроструктурних перетворень у системах, підданих радіаційному впливу, *Успехи физ. мет.*, **13**, № 2: 101 (2012).
50. M. I. Mendeleev and G. J. Ackland, Development of an Interatomic Potential for the Simulation of Phase Transformations in Zirconium, *Phil. Mag. Lett.*, **87**: 349 (2007).
51. D. H. Ruiza, L. M. Gribaudo, and A. M. Montic, *Materials Research*, **8**: 431 (2005).
52. R. A. Enrique and P. Bellon, Compositional Patterning in Systems Driven by Competing Dynamics of Different Length Scale, *Phys. Rev. Lett.*, **84**: 2885 (2000).



53. R. A. Enrique and P. Bellon, Compositional Patterning in Immiscible Alloys Driven by Irradiation, *Phys. Rev. B*, **63**: 134111 (2001).
54. J.-M. Roussel and P. Bellon, Vacancy-Assisted Phase Separation with Asymmetric Atomic Mobility: Coarsening Rates, Precipitate Composition, and Morphology, *Phys. Rev. B*, **63**: 184114 (2001).
55. D. Kharchenko, I. Lysenko, and V. Kharchenko, Noise Induced Patterning in Periodic Systems with Conserved Dynamics, *Physica A*, **389**: 3356 (2010).
56. D. Kharchenko, V. Kharchenko, and I. Lysenko, Pattern Selection Processes and Noise Induced Pattern-Forming Transitions in Periodic Systems with Transient Dynamics, *Cent. Eur. J. Phys.*, **9**: 698 (2011).
57. Д. О. Харченко, В. О. Харченко, С. В. Кохан, І. О. Лисенко, Моделювання зміни мікроструктури опромінюваних систем методом фазового поля кристала, *Укр. фіз. журнал*, **57**, № 10: 1069 (2012).
58. K. R. Elder, M. Katakowski, M. Haataja, and M. Grant, Modeling Elasticity in Crystal Growth, *Phys. Rev. Lett.*, **88**: 245701 (2002).
59. A. Jaatinen, C. V. Achim, K. R. Elder, and T. Ala-Nissila, *Phys. Rev. E*, **80**: 031602 (2009).
60. J. Berry, M. Garnt, and K. R. Elder, Diffusive Atomistic Dynamics of Edge Dislocations in Two Dimensions, *Phys. Rev. E*, **73**: 031609 (2006).
61. K. R. Elder, N. Provatas, J. Berry, P. Stefanovich, and M. Grant, *Phys. Rev. B*, **75**: 064107 (2007).
62. A. Onuki, *Phase Transition Dynamics* (Cambridge: Cambridge University Press: 2002).
63. A. Minami and A. Onuki, Dislocation Formation in Two-Phase Alloys, *Phys. Rev. B*, **70**: 184114 (2004).
64. A. Onuki, Plastic Flow in Two-Dimensional Solids, *Phys. Rev. E*, **68**: 061502 (2003).
65. A. Minami and A. Onuki, Dislocation Formation and Plastic Flow in Binary Alloys in Three Dimensions, *Phys. Rev. B*, **72**: 100101 (2005).
66. A. Onuki, A. Furukawa, and A. Minami, *Pramana J. Phys.*, **64**: 661 (2005).
67. D. O. Kharchenko, O. M. Shchokotova, I. O. Lysenko, and V. O. Kharchenko, Modeling Microstructure Evolution of Binary Systems Subjected to Irradiation and Mechanical Loading, *Rad. Eff. Def. Sol.*, **170**: 584 (2015).
68. D. O. Kharchenko, O. M. Schokotova, A. I. Bashtova, and I. O. Lysenko, A Study of Phase Separation Processes in Presence of Dislocations in Binary Systems Subjected to Irradiation, *Cond. Mat. Phys.*, **18**: 23003 (2015).
69. M. Haataja, J. Muller, A. D. Rutenberg, and M. Grant, Dislocations and Morphological Instabilities: Continuum Modeling of Misfitting Heteroepitaxial Films, *Phys. Rev. B*, **65**: 165414 (2002).
70. M. Haataja and F. Leonard, Influence of Mobile Dislocations on Phase Separation in Binary Alloys, *Phys. Rev. B*, **69**: 081201 (2004).
71. M. Haataja, J. Mahon, N. Provatas, and F. Leonard, Scaling of Domain Size during Spinodal Decomposition: Dislocation Discreteness and Mobility Effects, *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 251901 (2005).
72. A. D. Becke, Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange, *J. Chem. Phys.*, **98**: 5648 (1993).
73. K. Burke, J. Werschnik, and E. K. U. Gross, Thime-Dependent Density Functional Theory: Past, Present, and Future, *J. Chem. Phys.*, **123**: 062206 (2005).

74. D. C. Langreth and M. J. Mehl, Beyond the Local-Density Approximation in Calculations of Ground-State Electronic Properties, *Phys. Rev. B*, **28**: 1809 (1983).
75. A. D. Becke, Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior, *Phys. Rev. A*, **38**: 3098 (1988).
76. O. K. Andersen, Linear Methods in Band Theory, *Phys. Rev. B*, **12**: 3060 (1975).
77. J. Slater and H. C. Verma, The Theory of Complex Spectra, *Phys. Rev.*, **34**: 1293 (1929).
78. P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics Parts I and II: An Introduction to Quantum Chemistry* (Oxford: Oxford University Press: 1977).
79. J. C. Slater, A Simplification of the Hartree–Fock Method, *Phys. Rev.*, **81**: 385 (1951).
80. J. C. Slater, A Generalized Self-Consistent Field Method, *Phys. Rev.*, **91**: 528 (1953).
81. W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, **140**: A1133 (1965).
82. P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, **136**: B864 (1964).
83. O. Gunnarsson and B. I. Lundquist, Exchange and Correlation in Atoms, Molecules, and Solids by the Spin-Density-Functional Formalism, *Phys. Rev. B*, **13**: 4274 (1976).
84. R. O. Jones and O. Gunnarsson, The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects, *Rev. Mod. Phys.*, **61**: 689 (1989).
85. S. D. Murray and M. I. Baskes, Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals, *Phys. Rev. B*, **29**: 4436453 (1984).
86. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (New York–London–Sydney–Toronto: Wiley: 2004).
87. K. Krishan, Kinetics of Void-Lattice Formation in Metals, *Nature*, **287**: 420 (1980).
88. K. Krishan, Self-Organization and Stability of Rate Processes during Irradiation, *Solid State Phenom.*, **3–4**: 267 (1988).
89. S. M. Murphy, Spatial Instability in Dislocation Structure under Irradiation, *Europhys. Lett.*, **3**: 1267 (1987).
90. E. A. Koptelov and A. A. Semenov, The Fluctuation Instability of the Homogeneous Void Distribution, *J. Nucl. Mater.*, **160**: 253 (1988).
91. N. M. Ghoniem and D. Walgraef, Evolution Dynamics of 3D Periodic Microstructures in Irradiated Materials, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **1**: 569 (1993).
92. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity* (New York: Pergamon: 1973).
93. N. de Diego, N. Mirn, and M. Ruhl, Transmission Electron Microscopy Studies of the Ordering of Nitrogen in Tantalum, *Acta Metall.*, **27**: 1445 (1979).
94. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna: Vienna University of Technology: 2001).

95. Інформація на вебсайті <http://www.wien2k.at>.
96. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
97. В. О. Харченко, С. В. Кохан, Електронні властивості кристалу цирконію з вакансіями та динаміка вакансій: *ab-initio* розрахунки та молекулярна динаміка, *Журнал нано- та електронної фізики*, **7**, № 2: 02014 (2015).
98. Інформація на вебсайті <http://lammmps.sandia.gov>.
99. J. D. Honeycutt and H. C. Andersen, Molecular Dynamics Study of Melting and Freezing of Small Lennard-Jones Clusters, *J. Phys. Chem.*, **91**: 4950 (1987).
100. D. Faken and H. Jonsson, Systematic Analysis of Local Atomic Structure Combined with 3D Computer Graphics, *Comput. Mater. Sci.*, **2**: 279 (1994).
101. A. Stukowski, Structure Identification Methods for Atomistic Simulations of Crystalline Materials, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **20**: 045021 (2012).
102. J. H. Li, X. D. Dai, S. H. Liang, K. P. Tai, Y. Kong, and B. X. Liu, Interatomic Potentials of the Binary Transition Metal Systems and Some Applications in Materials Physics, *Physics Reports*, **455**: 1134 (2008).

## REFERENCES

1. G. S. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2007).
2. D. Walgraef, *Spatio-Temporal Pattern Formation* (New York–Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 1996).
3. A. Jostobns and K. Farrell, Structural Damage and its Annealing Response in Neutron Irradiated Magnesium, *Rad. Effects*, **15**: 217 (1972).
4. J. O. Steigler and K. Farrell, Alignment of Dislocation Loops in Irradiated Metals, *Scr. Metall.*, **8**: 651 (1974).
5. J. H. Evans, Observation of a Regular Void Array in High Purity Molybdenum Irradiated with 2 MeV Nitrogen Ions, *Nature*, **229**: 403 (1971).
6. N. M. Ghoniem, D. Walgraef, and S. Zinkle, Theory and Experiment of Nanostructure Self-Organization in Irradiated Materials, *J. Comput. Aided Mater. Des.*, **8**: 1 (2001).
7. D. J. Mazey and J. E. Evans, Bubble Lattice Formation in Titanium Injected with Krypton Ions, *J. Nucl. Mater.*, **138**: 16 (1986).
8. W. Jäger, P. Ehrhart, and W. Shilling, Dislocation Patterning under Irradiation, *Solid State Phenomena*, **3–4**: 297 (1988).
9. W. Jäger and H. Trinkaus, Defect Ordering in Metals under Irradiation, *J. Nucl. Mater.*, **205**: 394 (1993).
10. J. E. Evans and D. J. Mazey, Solid Bubble Formation in Titanium Injected with Krypton Ions, *J. Nucl. Mater.*, **138**: 176 (1986).
11. B. A. Loomis, S. B. Gerber, and A. Taylor, Void Ordering in Ion-Irradiated Nb and Nb–1% Zr, *J. Nucl. Mater.*, **68**: 19 (1977).
12. F. Kh. Mirzoev, V. Ya. Panchenko, and L. A. Shelepin, Laser Control Processes in Solids, *Physics-Uspokhi*, **39**: 1 (1996).
13. D. Walgraef, J. Lauzeral, and N. M. Ghoniem, Theory and Numerical Simulations of Defect Ordering in Irradiated Materials, *Phys. Rev. B*, **53**: 14782 (1996).

14. M. H. Yoo, Growth Kinetics of Dislocation Loops and Voids—the Role of Divacancies, *Philosophical Magazine*, **40**: 193 (1979).
15. D. Walgraef and N. M. Ghoniem, Effects of Glissile Interstitial Clusters on Microstructure Self-Organization in Irradiated Materials, *Phys. Rev. B*, **67**: 064103 (2003).
16. D. Douglas, *Metallurgy of Zirconium* (Moscow: Atomizdat: 1976) (Russian translation).
17. C. Yan, R. Wang, Y. Wang, X. Wang, and G. Bai, Effects of Ion Irradiation on Microstructure and Properties of Zirconium Alloys—A Review, *Nucl. Eng. Technol.*, **47**: 323 (2015).
18. M. Griffiths, D. Gilbon, C. Regnard, and C. Lemaignan, HVEM Study of the Effects of Alloying Elements and Impurities on Radiation Damage in Zr-Alloys, *J. Nucl. Mater.*, **205**: 273 (1993).
19. M. Griffiths, R. C. Styles, C. H. Woo, F. Phillipp, and W. Frank, Study of Point Defect Mobilities in Zirconium during Electron Irradiation in a High-Voltage Electron Microscope, *J. Nucl. Mater.*, **208**: 324 (1994).
20. G. J. C. Carpenter, Void Formation in Zirconium under Irradiation in the High-Voltage Electron Microscope, *Rad. Eff.*, **19**: 189 (1973).
21. D. Faulkner and C. H. Woo, Void Swelling in Zirconium, *J. Nucl. Mater.*, **90**: 3073 (1980).
22. D. J. Bacon, A Review of Computer Models of Point Ddefects in HCP Metals, *J. Nucl. Mater.*, **159**: 176 (1988).
23. C. Varvenne, O. Mackain, and E. Clouet, Vacancy Clustering in Zirconium: An Atomic-Scale Study, *Acta Mater.*, **78**: 65 (2014).
24. G. Verite, F. Willaime, and C. C. Fu, Anisotropy of the Vacancy Migration in Ti, Zr and Hf Hexagonal Close-Packed Metals from First Principles, *Solid State Phenom.*, **129**, 75 (2007).
25. V. O. Kharchenko and D. O. Kharchenko, *Ab-initio* Calculations for the Structural Properties of Zr–Nb Alloys, *Cond. Mat. Phys.*, **16**: 13801 (2013).
26. V. G. Kapinos, Yu. N. Osetsky, and P. A. Platonov, Simulation of Defect Cascade Collapse in HCP Zirconium, *J. Nucl. Mater.*, **184**: 125 (1991).
27. S. J. Wooding, L. M. Howe, F. Gao, A. F. Calder, and D. J. Bacon, A Molecular Dynamics Study of High-Energy Displacement Cascades in  $\alpha$ -Zirconium, *J. Nucl. Mater.*, **254**: 191 (1998).
28. F. Gao, D. J. Bacon, L. M. Howe, and C. B. So, Temperature-Dependence of Defect Creation and Clustering by Displacement Cascades in  $\alpha$ -Zirconium, *J. Nucl. Mater.*, **294**: 288 (2001).
29. R. E. Voskoboinikov, Yu. N. Osetsky, and D. J. Bacon, Identification and Morphology of Point Defect Clusters Created in Displacement Cascades in  $\alpha$ -Zirconium, *Nucl. Instrum. and Meth. B*, **242**: 530 (2006).
30. N. de Diego, Yu. N. Osetsky, and D. J. Bacon, Structure and Properties of Vacancy and Interstitial Clusters in  $\alpha$ -Zirconium, *J. Nucl. Mater.*, **374**: 87 (2008).
31. A. V. Barashev, S. I. Golubov, and R. E. Stoller, Corrigendum to ‘Theoretical Investigation of Microstructure Evolution and Deformation of Zirconium under Neutron Irradiation’ [J. Nucl. Mater. 461 (2015) 85–94], *J. Nucl. Mater.*, **461**: 85 (2015).
32. D. Walgraef and N. M. Ghoniem, Spatial Instabilities and Dislocation-Loop Ordering in Irradiated Materials, *Phys. Rev. B*, **39**: 8867 (1989).

33. D. Walgraef and N. M. Ghoniem, Nonlinear Dynamics of Self-Organized Microstructure under Irradiation, *Phys. Rev. B*, **52**: 3951 (1995).
34. D. O. Kharchenko and V. O. Kharchenko, Noise-Induced Pattern Formation in System of Point Defects Subjected to Irradiation, *Eur. Phys. J. B*, **85**: 383 (2012).
35. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, and A. I. Bashtova, Simulation of a Spatial Organization of Point Defects in Irradiated Systems, *Ukr. J. Phys.*, **58**: 993 (2013).
36. D. O. Kharchenko and V. O. Kharchenko, Properties of Spatial Arrangement of V-Type Defects in Irradiated Materials: 3D-Modelling, *Cond. Mat. Phys.*, **16**: 33001 (2013).
37. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, and A. I. Bashtova, Modeling Self-Organization of Nano-Size Vacancy Clusters in Stochastic Systems Subjected to Irradiation, *Rad. Eff. Def. Sol.*, **169**: 418 (2014).
38. D. O. Kharchenko and V. O. Kharchenko, Abnormal Grain Growth in Nonequilibrium Systems: Effects of Point Defect Patterning, *Phys. Rev. E*, **89**: 042133 (2014).
39. N. M. Ghoniem and G. L. Kulcinski, The Effect of Damage Rate on Void Growth in Metals, *J. Nucl. Mater.*, **82**: 392 (1979).
40. V. I. Dubinko, A. V. Tur, A. A. Turkin, and V. V. Yanovskij, A Mechanism of Formation and Properties of the Void Lattice in Metals under Irradiation, *J. Nucl. Mater.*, **161**: 57 (1989).
41. S. Rokkam, A. El-Azab, P. Millett, and D. Wolf, Phase Field Modeling of Void Nucleation and Growth in Irradiated Metals, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **17**: 064002 (2009).
42. S. Y. Hu and C. H. Henager, Phase-Field Simulation of Void Migration in a Temperature Gradient, *Acta Mater.*, **58**: 3230 (2010).
43. A. A. Semenov and C. H. Woo, Phase-Field Modeling of Void Formation and Growth under Irradiation, *Acta Mater.*, **60**: 6112 (2012).
44. D. O. Kharchenko and V. O. Kharchenko, A study of Void Size Growth in Nonequilibrium Stochastic Systems of Point Defects, *Eur. Phys. J. B*, **89**: 123 (2016).
45. F. Leonard and M. Haataja, Alloy Destabilization by Dislocations, *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 181909 (2005).
46. D. O. Kharchenko and V. O. Kharchenko, Modeling Phase Decomposition and Patterning in Binary Alloy Systems Subjected to Neutron Irradiation, *Rad. Eff. Def. Sol.*, **171**: 819 (2016).
47. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, and A. I. Bashtova, Self-Organization of an Ensemble of Vacancies under the Spinodal Decomposition of Binary Systems at Continuous Irradiation, *Ukr. J. Phys.*, **61**, No. 3: 265 (2016).
48. E. Weinan, *Principles of Multiscale Modeling* (Cambridge: Cambridge University Press: 2011).
49. D. O. Kharchenko, I. O. Lysenko, and V. O. Kharchenko, Modelling of Microstructural Transformations in the Systems Subject to Radiation, *Usp. Fiz. Met.*, **13**, No. 2: 101 (2012).
50. M. I. Mendeleev and G. J. Ackland, Development of an Interatomic Potential for the Simulation of Phase Transformations in Zirconium, *Phil. Mag. Lett.*, **87**: 349 (2007).
51. D. H. Ruiza, L. M. Gribaudo, and A. M. Montic, *Materials Research*, **8**: 431

- (2005).
52. R. A. Enrique and P. Bellon, Compositional Patterning in Systems Driven by Competing Dynamics Of Different Length Scale, *Phys. Rev. Lett.*, **84**: 2885 (2000).
  53. R. A. Enrique and P. Bellon, Compositional Patterning in Immiscible Alloys Driven by Irradiation, *Phys. Rev. B*, **63**: 134111 (2001).
  54. J.-M. Roussel and P. Bellon, Vacancy-Assisted Phase Separation with Asymmetric Atomic Mobility: Coarsening Rates, Precipitate Composition, and Morphology, *Phys. Rev. B*, **63**: 184114 (2001).
  55. D. Kharchenko, I. Lysenko, and V. Kharchenko, Noise Induced Patterning in Periodic Systems with Conserved Dynamics, *Physica A*, **389**: 3356 (2010).
  56. D. Kharchenko, V. Kharchenko, and I. Lysenko, Pattern Selection Processes and Noise Induced Pattern-Forming Transitions in Periodic Systems with Transient Dynamics, *Cent. Eur. J. Phys.*, **9**: 698 (2011).
  57. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, S. V. Kokhan, and I. O. Lysenko, Modeling of Microstructural Changes in Irradiated Systems Using the Phase Field Crystal Method, *Ukr. J. Phys.*, **57**, No. 10: 1069 (2012).
  58. K. R. Elder, M. Katakowski, M. Haataja, and M. Grant, Modeling Elasticity in Crystal Growth, *Phys. Rev. Lett.*, **88**: 245701 (2002).
  59. A. Jaatinen, C. V. Achim, K. R. Elder, and T. Ala-Nissila, *Phys. Rev. E*, **80**: 031602 (2009).
  60. J. Berry, M. Garnt, and K. R. Elder, Diffusive Atomistic Dynamics of Edge Dislocations in Two Dimensions, *Phys. Rev. E*, **73**: 031609 (2006).
  61. K. R. Elder, N. Provatas, J. Berry, P. Stefanovich, and M. Grant, *Phys. Rev. B*, **75**: 064107 (2007).
  62. A. Onuki, *Phase Transition Dynamics* (Cambridge: Cambridge University Press: 2002).
  63. A. Minami and A. Onuki, Dislocation Formation in Two-Phase Alloys, *Phys. Rev. B*, **70**: 184114 (2004).
  64. A. Onuki, Plastic Flow in Two-dimensional Solids, *Phys. Rev. E*, **68**: 061502 (2003).
  65. A. Minami and A. Onuki, Dislocation Formation and Plastic Flow in Binary Alloys in Three Dimensions, *Phys. Rev. B*, **72**: 100101 (2005).
  66. A. Onuki, A. Furukawa, and A. Minami, *Pramana J. Phys.*, **64**: 661 (2005).
  67. D. O. Kharchenko, O. M. Shchokotova, I. O. Lysenko, and V. O. Kharchenko, Modeling Microstructure Evolution of Binary Systems Subjected to Irradiation and Mechanical Loading, *Rad. Eff. Def. Sol.*, **170**: 584 (2015).
  68. D. O. Kharchenko, O. M. Schokotova, A. I. Bashtova, and I. O. Lysenko, A Study of Phase Separation Processes in Presence of Dislocations in Binary Systems Subjected to Irradiation, *Cond. Mat. Phys.*, **18**: 23003 (2015).
  69. M. Haataja, J. Muller, A. D. Rutenberg, and M. Grant, Dislocations and Morphological Instabilities: Continuum Modeling of Misfitting Heteroepitaxial Films, *Phys. Rev. B*, **65**: 165414 (2002).
  70. M. Haataja and F. Leonard, Influence of Mobile Dislocations on Phase Separation in Binary Alloys, *Phys. Rev. B*, **69**: 081201 (2004).
  71. M. Haataja, J. Mahon, N. Provatas, and F. Leonard, Scaling of Domain Size during Spinodal Decomposition: Dislocation Discreteness and Mobility Effects, *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 251901 (2005).
  72. A. D. Becke, Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact



- Exchange, *J. Chem. Phys.*, **98**: 5648 (1993).
73. K. Burke, J. Werschnik, and E. K. U. Gross, Time-Dependent Density Functional Theory: Past, Present, and Future, *J. Chem. Phys.*, **123**: 062206 (2005).
  74. D. C. Langreth and M. J. Mehl, Beyond the Local-Density Approximation in Calculations of Ground-State Electronic Properties, *Phys. Rev. B*, **28**: 1809 (1983).
  75. A. D. Becke, Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior, *Phys. Rev. A*, **38**: 3098 (1988).
  76. O. K. Andersen, Linear Methods in Band Theory, *Phys. Rev. B*, **12**: 3060 (1975).
  77. J. Slater and H. C. Verma, The Theory of Complex Spectra, *Phys. Rev.*, **34**: 1293 (1929).
  78. P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics Parts I and II: An Introduction to Quantum Chemistry* (Oxford: Oxford University Press: 1977).
  79. J. C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys. Rev.*, **81**: 385 (1951).
  80. J. C. Slater, A Generalized Self-Consistent Field Method, *Phys. Rev.*, **91**: 528 (1953).
  81. W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, **140**: A1133 (1965).
  82. P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, **136**: B864 (1964).
  83. O. Gunnarsson and B. I. Lundquist, Exchange and Correlation in Atoms, Molecules, and Solids by the Spin-Density-Functional Formalism, *Phys. Rev. B*, **13**: 4274 (1976).
  84. R. O. Jones and O. Gunnarsson, The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects, *Rev. Mod. Phys.*, **61**: 689 (1989).
  85. S. D. Murray and M. I. Baskes, Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals, *Phys. Rev. B*, **29**: 4436453 (1984).
  86. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (New York-London-Sydney-Toronto: Wiley: 2004).
  87. K. Krishan, Kinetics of Void-Lattice Formation in Metals, *Nature*, **287**: 420 (1980).
  88. K. Krishan, Self-Organization and Stability of Rate Processes during Irradiation, *Solid State Phenom.*, **3-4**: 267 (1988).
  89. S. M. Murphy, Spatial Instability in Dislocation Structure under Irradiation, *Europhys. Lett.*, **3**: 1267 (1987).
  90. E. A. Koptelov and A. A. Semenov, The Fluctuation Instability of the Homogeneous Void Distribution, *J. Nucl. Mater.*, **160**: 253 (1988).
  91. N. M. Ghoniem and D. Walgraef, Evolution Dynamics of 3D Periodic Microstructures in Irradiated Materials, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **1**: 569 (1993).
  92. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity* (New York: Pergamon: 1973).
  93. N. de Diego, N. Mirn, and M. Ruhl, Transmission Electron Microscopy Studies of the Ordering of Nitrogen in Tantalum, *Acta Metall.*, **27**: 1445 (1979).

94. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna: Vienna University of Technology: 2001).
95. See website <http://www.wien2k.at>.
96. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
97. V. O. Kharchenko and S. V. Kokhan, Electronic Properties of the Zirconium Crystal with Vacancies and Dynamics of Vacancies: *ab-initio* Calculations and Molecular Dynamics, *J. Nano- Electron. Phys.*, **7**, No. 2: 02014 (2015).
98. See website <http://lammmps.sandia.gov>.
99. J. D. Honeycutt and H. C. Andersen, Molecular Dynamics Study of Melting and Freezing of Small Lennard-Jones Clusters, *J. Phys. Chem.*, **91**: 4950 (1987).
100. D. Faken and H. Jonsson, Systematic Analysis of Local Atomic Structure Combined with 3D Computer Graphics, *Comput. Mater. Sci.*, **2**: 279 (1994).
101. A. Stukowski, Structure Identification Methods for Atomistic Simulations of Crystalline Materials, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **20**: 045021 (2012).
102. J. H. Li, X. D. Dai, S. H. Liang, K. P. Tai, Y. Kong, and B. X. Liu, Interatomic Potentials of the Binary Transition Metal Systems and Some Applications in Materials Physics, *Physics Reports*, **455**: 1134 (2008).

---

<sup>3</sup>*Institute of Applied Physics, N.A.S. of Ukraine,  
58 Petropavlivska Str.,  
40000 Sumy, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. Irradiation conditions for zirconium alloys. The figure is adopted from Ref. [17].

<sup>2</sup> Fig. 2. Formation of *c*-loops (*a*) and voids of *a*-type and *b*-type in irradiated zirconium. The figure is taken from Ref. [18].

<sup>3</sup> Fig. 3. General multiscale scheme for material modelling. The figure is taken from Ref. [49].

<sup>4</sup> Fig. 4. Structures of h.c.p. unit cell of pure  $\alpha$ -zirconium with 1 vacancy and 15, 35, and 49 zirconium atoms inside.

<sup>5</sup> Fig. 5. Dependence of the optimal value of lattice constant *a* on the concentration of isolated vacancies in the pure  $\alpha$ -zirconium.

<sup>6</sup> Fig. 6. Distributions of electron density for (*a*) pure  $\alpha$ -zirconium without vacancies and (*b*) pure  $\alpha$ -zirconium with 1 vacancy and 35 atoms inside the unit cell.

<sup>7</sup> Fig. 7. Schematic representation of the reciprocal lattice for the h.c.p. structure with the direction of pathway order for corresponding *k*-points (*a*). Band structure (*b*) and Fermi surface (*c*) for  $\alpha$ -zirconium structure characterized by unit cell with 1 vacancy and 35 Zr atoms in the cell.

<sup>8</sup> Fig. 8. The schematic presentation of the configuration of two separated vacancies in the h.c.p. lattice (*a*). Dependence of the optimal lattice constant value on the distance between two vacancies in pure  $\alpha$ -zirconium (*b*).

<sup>9</sup> TABLE 1. Vacancy formation energy in the pure zirconium

<sup>10</sup> Fig. 9. The dependence of the formation energy for two separated vacancies on a distance between them.

<sup>11</sup> Fig. 10. The dependence of the binding energy for divacancies characterized by different distances between two vacancies.

<sup>12</sup> Fig. 11. Four types of trivacancies in the pure  $\alpha$ -zirconium (*a*). Binding energies



for differently configured trivacancies ( $\delta$ ).

<sup>13</sup> Fig. 12. The dependence of the Fermi energy for zirconium crystal containing vacancy cluster on the number of vacancies within the cluster.

<sup>14</sup> TABLE 2. Parameters for cascade modelling in  $\alpha$ -zirconium crystals.

<sup>15</sup> Fig. 13. A cascade area in  $\alpha$ -zirconium crystal at  $T = 300$  K,  $E_{pha} = 10$  keV, direction of the primary knocked-on atom (PKA) is  $\langle 0001 \rangle$  at the time  $t = 5.4$  ps (cross-section of the crystal with a cascade): (a) an identification by energy only:  $N_c = 8314$ ,  $S_c = 43119 \text{ \AA}^2$ ,  $V_c = 232821 \text{ \AA}^3$ ; ( $\delta$ ) an identification by phase compound only:  $N_c = 15292$ ,  $S_c = 48084 \text{ \AA}^2$ ,  $V_c = 353782 \text{ \AA}^3$ ; ( $\epsilon$ ) a combined identification by energy and phase compound:  $N_c = 15763$ ,  $S_c = 47925 \text{ \AA}^2$ ,  $V_c = 364078 \text{ \AA}^3$ .

<sup>16</sup> Fig. 14. Snapshots of cascade development in  $\alpha$ -zirconium crystal containing  $N = 180000$  atoms at  $T = 300$  K and PKA energy  $E_{pha} = 10$  keV: (a)  $t = 0.1$  ps; ( $\delta$ )  $t = 0.3$  ps; ( $\epsilon$ )  $t = 0.5$  ps; ( $\zeta$ )  $t = 3.3$  ps; ( $\partial$ )  $t = 5.3$  ps; ( $e$ )  $t = 605$  ps.

<sup>17</sup> Fig. 15. Channelling (a,  $\delta$ ) and crowdion formation ( $\epsilon$ ,  $\zeta$ ) in the  $\alpha$ -zirconium crystal during the cascade development.

<sup>18</sup> Fig. 16. Time dependencies of statistical parameters of cascades in the  $\alpha$ -zirconium crystal containing  $N = 180000$  atoms at the temperatures  $T = 300$  K and  $T = 500$  K, PKA direction is  $\langle 0001 \rangle$ : (a) internal energy; ( $\delta$ ) cascade volume; ( $\epsilon$ ) volume of the sample; ( $\zeta$ ) cascade surface; ( $\partial$ ) density of the sample; ( $e$ ) number of atoms in cascades.

<sup>19</sup> Fig. 17. The same as in the previous figure, but for  $\langle 01\bar{1}0 \rangle$  PKA direction.

<sup>20</sup> TABLE 4. Maximal geometric sizes of cascades in  $\alpha$ -zirconium crystals depending on energy  $E_{pha}$  and PKA direction for different temperatures.

<sup>21</sup> Fig. 18. Protocols for temperature  $T$  and potential energy  $E_p$  in  $\alpha$ -zirconium crystal ( $N = 180000$  atoms) during cascade passage; PKA direction is  $\langle 0001 \rangle$ .

<sup>22</sup> Fig. 19. Protocols for temperature  $T$  and potential energy  $E_p$  in  $\alpha$ -zirconium crystal ( $N = 180000$  atoms) during cascade passage; PKA direction is  $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ .

<sup>23</sup> Fig. 20. Formation energy for a vacancy, an interstitial and a Frenkel pair versus temperature.

<sup>24</sup> Fig. 21. Energy needed to create two vacancies versus distance between them at different temperatures.

<sup>25</sup> Fig. 22. Formation energy for vacancy clusters versus temperature.

<sup>26</sup> Fig. 23. Diffusion coefficients of vacancies in basal and perpendicular to basal planes (a) and partition anisotropy vacancy diffusivities ( $\delta$ ).

<sup>27</sup> Fig. 24. Vacancy concentration dependencies at dislocation density  $S_v \equiv \rho_N = 10^8 \text{ cm}^{-2}$  and neutron flux  $\varphi = 10^{16} \text{ (cm}^2\text{s)}^{-1}$ .

<sup>28</sup> Fig. 25. Typical dependencies of  $\omega$  for the fixed dose rates, where  $K = 10^{-6}$  dpa/s (a) and  $K = 10^{-5}$  dpa/s ( $\delta$ ), and fixed temperatures, where  $T = 500$  K ( $\epsilon$ ) and  $T = 600$  K ( $\zeta$ );  $\mu = 1.3$ .

<sup>29</sup> Fig. 26. Dependence of the wave-number relevant for the most unstable mode related to location period of vacancy clusters in the anisotropic system at  $K = 10^{-6}$  dpa/s and different sink densities: (a)  $\mu = 1.3$ ; ( $\delta$ )  $\mu = 2.0$ .

<sup>30</sup> Fig. 27. Dependence of  $\omega$  at different sinks intensity: (a)  $T = 500$  K,  $K = 10^{-6}$  dpa/s; ( $\delta$ )  $T = 600$  K,  $K = 10^{-6}$  dpa/s; ( $\epsilon$ )  $T = 600$  K,  $K = 10^{-5}$  dpa/s.

<sup>31</sup> Fig. 28. Snapshots for evolution of the vacancy concentration at  $T = 500$  K,  $K = 10^{-6}$  dpa/s,  $\sigma^2 = 0.1$ .

<sup>32</sup> Fig. 29. Snapshots of the vacancy concentration  $x$ , components of elastic displacements  $u_x$ ,  $u_y$  and continuum deformation  $e$  evolution at  $T = 500$  K and  $K = 10^{-6}$  dpa/s.

- 
- <sup>33</sup> Fig. 30. Evolution of the elastic deformation field  $e$  at different temperatures.
- <sup>34</sup> Fig. 31. Dynamics of the mean shear stress  $\langle\sigma_{xy}\rangle$  at different irradiation conditions.
- <sup>35</sup> Fig. 32. Snapshots of evolution for the shear stress ( $\sigma_{xy}$ ) at different irradiation conditions.
- <sup>36</sup> Fig. 33. Free energy  $F$  evolution at different irradiation conditions.
- <sup>37</sup> Fig. 34. Snapshots vacancy concentration  $x$ , continuum deformation  $e$ , and deviation of shear deformation  $\delta e_3$ .
- <sup>38</sup> Fig. 35. Evolution of the deviation of shear deformation  $\delta e_3$ .
- <sup>39</sup> Fig. 36. Shift diagram at different irradiation conditions.
- <sup>40</sup> Fig. 37. Free energy  $F$  evolution at shear deformation.
- <sup>41</sup> Fig. 38. Diagram of the cyclic shift at  $T = 500$  K and  $K = 10^{-6}$  dpa/s.
- <sup>42</sup> Fig. 39. Snapshots of shear deformation deviation  $\delta e_3$  at the cyclic shift: (a) first cycle; (b) second cycle.