

УДК 544.022.341, 544.022.382

РАВНОВЕСНЫЕ И ДИФФУЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОБСТВЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ВАНАДИИ

В.А. Романов¹, А.Б. Сивак², П.А. Сивак², В.М. Чернов³¹ ФГУП ГНЦ РФ «Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского», Обнинск, Россия² НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия³ ОАО «Высокотехнологический НИИ неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (ОАО «ВНИИИМ»), Москва, Россия

Ванадий и его жаропрочные малоактивируемые сплавы являются перспективными конструкционными материалами для термо-ядерных и ядерных реакторов. Разработка таких сплавов сдерживается недостаточностью знаний о механизмах и характеристиках образования и эволюции собственных точечных дефектов (СТД): вакансий (Вак), собственных межузельных атомов (СМА), их кластеров. Существуют альтернативные модели, предсказывающие различные значения характеристик СТД в чистом ванадии и, как следствие, различное поведение микроструктуры под облучением. В настоящей работе для кристалла ванадия с помощью разработанного полуэмпирического потенциала межатомного взаимодействия методами компьютерного моделирования получены равновесные характеристики различных конфигураций СТД и температурные зависимости коэффициентов диффузии СТД в диапазоне 1200—2200 К для вакансии и 300—2000 К для СМА. Проведено сравнение экспериментальных данных с результатами теоретических расчётов. Предложена наиболее предпочтительная концептуальная модель кристалла ванадия, в основе которой лежат базисные свойства его СТД: энергия образования и миграции вакансии находится в пределах $2,6 \pm 0,2$ и $0,45 \pm 0,05$ эВ соответственно, наиболее вероятной стабильной конфигурацией СМА является гантель $\langle 110 \rangle$ с энергией миграции $0,19 \pm 0,03$ эВ.

Ключевые слова: кристалл ванадия, потенциал межатомного взаимодействия, молекулярная статика, молекулярная динамика, собственные точечные дефекты, кристаллографические, энергетические и диффузионные характеристики.

EQUILIBRIUM AND DIFFUSION CHARACTERISTICS OF SELF-POINT DEFECTS IN VANADIUM

V.A. Romanov¹, A.B. Sivak², P.A. Sivak², V.M. Chernov³¹ A.I. Leipunskij Institute of Physics and Power Engineering, Obninsk, Russia² NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia³ JSC "A.A. Bochvar High-technology Research Institute of Inorganic Materials", Moscow, Russia

Vanadium and its heat-resistant low-activation alloys are advanced structural materials for fusion and fission reactors. Development of such alloys is restrained by lack of knowledge of mechanisms and characteristics of formation and evolution of self-point defects (SPD): vacancies, self-interstitial atoms (SIA), their clusters. There are alternate models predicting different values of SPDs characteristics in pure vanadium, and, as a consequence, different microstructure behaviour under irradiation. In this study, equilibrium characteristics of different SPDs configurations and temperature dependences of diffusivities in temperature ranges 1200—2200 K for vacancy and 300—2000 K for SIA have been obtained using computer simulations based on the developed semiempirical interatomic interaction potential in vanadium. Comparison of theoretical results with experimental data has been performed. The most preferred conceptual model of vanadium crystal based on the underlying basic SPDs characteristics has been proposed: vacancy formation and migration energies are within 2.6 ± 0.2 eV and 0.45 ± 0.05 eV, respectively; the most probable stable SIA configuration is $\langle 110 \rangle$ dumbbell with the migration energy 0.19 ± 0.03 eV.

Key words: vanadium crystal; interatomic interaction potential; molecular statics; molecular dynamics; self-point defects; crystallographic, energetic and diffusion characteristics.

ВВЕДЕНИЕ

Ванадий (переходный металл с объёмно-центрированной кубической решёткой) и его жаропрочные и жаростойкие малоактивируемые сплавы являются перспективными конструкционными материалами для ядерных и термоядерных реакторов. Однако разработка таких сплавов сдерживается недостаточностью знания о механизмах и характеристиках образования и эволюции СТД: Вак, СМА, их кластеров в ванадии и его сплавах и зависимости этих механизмов и характеристик от легирующих и примесных атомов (особенно кислорода, углерода и азота). До настоящего времени в отношении энергетических, кристаллографических и диффузионных характеристик СТД в чистом кристалле ванадия V обсуждаются альтернативные модели, предсказывающие существенно различные характеристики вакансий и СМА и, как следствие, различное поведение микроструктуры V под облучением или в термодинамически равновесных условиях [1—5].

В [1—2], основываясь на результатах измерений равновесной концентрации вакансий методом спектроскопии аннигиляции позитронов (САП) и самодиффузии [3—4], обосновывается точка зрения, что энергия образования вакансии в кристалле V равна $E_{\text{Вак}}^{\text{F}} = 2,1 \pm 0,2$ эВ [1] и $E_{\text{Вак}}^{\text{F}} = 2,2 \pm 0,4$ эВ [2], а энергия миграции $E_{\text{Вак}}^{\text{M}}$ находится в пределах $1,2 \pm 0,3$ эВ.

Модель, основанная на анализе измерений самодиффузии [3, 4] и стадий отжига облучённого кристалла V [5], а также на результатах расчёта параметров вакансий в рамках различных приближений теории функционала электронной плотности (ТФЭП) [6—8], предсказывает, что энергия образования вакансий в ванадии будет достигать 2,5—2,6 эВ. В этой модели миграция вакансий имеет место при температуре стадии III отжига облучённых образцов, которая наблюдается в кристалле V в интервале температур 170—200 К и характеризуется энергией активации 0,42—0,5 эВ [5, 9—13].

Ответ на вопрос о симметрии наиболее стабильной конфигурации, энергии и механизмах диффузии СМА в кристалле V оказался также неоднозначным после появления результатов ТФЭП-расчётов [6—8], которые предсказывают стабильность гантельной конфигурации $\langle 111 \rangle$ СМА в кристалле V и других переходных ОЦК-металлах (за исключением Fe и Cr) и аномально низкую энергию миграции СМА (~0,01 эВ). Противоречие заключается в том, что результаты ТФЭП-расчётов, касающиеся симметрии и подвижности СМА в немагнитных тугоплавких ОЦК-металлах (особенно в случае хорошо исследованных Mo и W), не согласуются с экспериментальными наблюдениями, согласно которым на стадии I отжига облучённых образцов имеют место процессы рекомбинации френкелевских пар, связанные с коррелированной и некоррелированной миграцией стабильной гантельной конфигурации $\langle 110 \rangle$ СМА с энергией активации 0,1—0,2 эВ [14]. Возможно, это несоответствие является следствием используемых в ТФЭП-расчётах приближений, приводящих к недостаточно высокой точности описания уравнения состояния и упругих постоянных кристаллов. В рамках любой теоретической модели степень достоверности вычисления характеристик сильно возмущающих решётку дефектов (СМА, другие) в значительной степени зависит от точности описания в рамках рассматриваемой модели экспериментально наблюдаемого уравнения состояния кристалла при высоких давлениях. Не все используемые в расчётах дефектов варианты ТФЭП-моделей удовлетворяют этим требованиям даже при нулевых давлении и температуре. Другой возможной причиной рассогласования вычисленных в рамках *ab initio* подходов характеристик СМА с экспериментом является то, что в этих расчётах используются расчётные ячейки очень малого размера, содержащие обычно не более 250 атомов. При этом процедура релаксации дефектной конфигурации прекращается, как правило, при неприемлемо больших значениях действующей между атомами в кристаллите максимальной силы ~0,5 эВ/нм. Расчёты с разными вариантами более обоснованных эмпирических потенциалов показывают, что существенные перестройки конфигураций СМА могут наблюдаться в случае больших размеров кристаллитов даже после релаксации до величин максимальной силы порядка 10^{-6} эВ/нм. Как показывает опыт расчётов с использованием эмпирических потенциалов (раздел «Методы расчёта характеристик»), размерные поправки теории упругости к энергии образования дефектов не малы (особенно применительно к расчёту анизотропных дефектов на малых кристаллитах) и сильно зависят от кристаллографической симметрии дефектов, поэтому вполне способны существенно изменить результаты ТФЭП-расчётов относительных значений энергии образования различных конфигураций СМА при пересчёте к бесконечным размерам кристаллита.

В меньшей степени отмеченные замечания относительно влияния размерных эффектов касаются точности вычислений характеристик слабо возмущающих решётку равновесных конфигураций вакансий, поэтому результаты ТФЭП-расчётов равновесных значений энергии образования и релаксационного объёма вакансии можно считать относительно более надёжными. Однако, например, в случае седловой конфигурации вакансии различные варианты ТФЭП-моделей дают заметно различающиеся результаты: в частности, для статических барьеров миграции вакансии в кристалле V получены значения 0,33 [6] и 0,62 эВ [7].

В настоящей работе на основе разработанной модели переходных металлов [15] для кристалла V:

- разработан полуэмпирический потенциал межатомного взаимодействия;
- методом молекулярной статики (МС-метод) исследованы равновесные характеристики СТД в стабильных и метастабильных положениях;
- методом молекулярной динамики (МД-метод) исследованы температурные зависимости коэффициентов диффузии СТД в диапазоне 1200—2200 К для вакансии и 300—2000 К для СМА;
- проведено сравнение с экспериментальными данными [1—5, 9—13, 16, 17] и с результатами теоретических расчётов [6—8, 18—27];
- предложена наиболее предпочтительная концептуальная модель кристалла ванадия, в основе которой лежат базисные свойства его собственных точечных дефектов.

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Потенциал межатомного взаимодействия в кристалле ванадия. Моделирующие расчёты проведены в данной работе с использованием полуэмпирической модели переходного металла [15] и полученного потенциала межатомного взаимодействия, форма аналитического представления и алгоритм параметризации которого аналогичны методу расчёта потенциала межатомного взаимодействия в ОЦК Fe [15].

В соответствии с [15] плотность энергии на атом основного состояния кристалла, имеющего объём V_{cr} и состоящего из N атомов, расположение которых в пространстве характеризуется системой радиус-векторов $\{\mathbf{r}_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, N$), записывается в виде суммы трёх аддитивных составляющих:

$$E(\{\mathbf{r}_i\}, \Omega) = E_{pot}(\{\mathbf{r}_i\}) + E_V(\Omega) + E_I(Z_s), \quad (1)$$

где Ω — атомный объём; $E_V(\Omega)$ — энергия некоторой системы имеющих различную природу многочастичных сил межатомного взаимодействия, вклад которых в энергию кристалла может быть представлен в виде функции, зависящей только от деформируемого объёма кристалла; $E_I(Z_s)$ — аддитивная постоянная, связанная с энергией ионизации атома металла при переносе его из свободного состояния в вакууме в объём кристалла; Z_s — число s -электронов проводимости на атом в кристалле; E_{pot} — плотность потенциальной энергии взаимодействия ионной подсистемы металла, описываемая посредством эмпирического парного центрально-симметричного потенциала $\varphi(r)$:

$$E_{pot} = (1/2) \sum_i \varphi(r_i). \quad (2)$$

Суммирование в (2) проводится по всем атомам кристалла, окружающим произвольно выбранный атом, положение которого совпадает с началом кристаллической системы координат. Потенциал $\varphi(r)$ в (2) описывает неучтённые в теории псевдопотенциала взаимодействия и в рамках феноменологической теории зависит от выбора удачной аналитической формы представления $E_V(\Omega)$. Основной вклад в потенциал $\varphi(r)$ в (2) вносят электростатические силы отталкивания ядер атомов, экранированные внутренними электронными оболочками, обменные взаимодействия, связанные с перекрытием электронных конфигураций атомов, и силы притяжения ионных остовов, имеющие дисперсионно-поляризационный характер.

Наиболее теоретически обоснованный вид зависимости $E_V(\Omega)$ следует из теории псевдопотенциала во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу (теория сильной связи) [28, 29]. На основании [28, 29] зависимость $E_V(\Omega)$ может быть записана в виде [15]

$$E_V(\Omega) = A_1 x^{-1/3} + A_2 x^{-2/3} + A_3 x^{-1} + E_C(x) + A_5 x^{-5/3} + A_8 x^{-8/3}, \quad (3)$$

где $x = \Omega/\Omega_0$; Ω_0 — объём, приходящийся на один атом в бездефектном недеформированном кристалле. Аналитические выражения для функции $E_C(x)$ в (3), описывающей корреляционные взаимодействия, и параметров A_k ($k = 1, 2, 3, 5, 8$) в (3) приведены в [15]. Зависимость (3) представляет собой обобщение применительно к переходным металлам теории простых металлов с точностью до членов второго порядка теории возмущений по псевдопотенциалу и включает в себя электростатическую энергию взаимодействия ионных остовов атомов металла с однородным газом электронов проводимости (аналог энергии Маделунга в ионных кристаллах с учётом коррекции на неточность взаимодействия ионов), кинетическую энергию Ферми, обменно-корреляционную энергию валентных электронов и энергию гибридизации s - и d -электронов. Первые четыре слагаемых в правой части (3) описывают энергию решётки в рамках теории простых металлов. Последние два члена в правой части (3) описывают вклады теории возмущений, связанные с наличием $d-d$ - и $s-d$ -взаимодействий.

Окончательно поведение $E_V(\Omega)$ определяется параметрами псевдопотенциала: Z_s , r_s - и r_d -радиусами s - и d -электронных состояний соответственно.

Учитывая термодинамическое соотношение для давления $P(\Omega) = -(\partial E/\partial \Omega)_T$, из (1) следует зависимость полного давления от объёма кристалла при температуре $T = 0$:

$$P(\Omega) = P_{pot}(\Omega) + P_V(\Omega). \quad (4)$$

При нулевом внешнем давлении равновесие кристалла достигается при выполнении условия

$$-\frac{1}{2} \left\{ \frac{d}{d\Omega} \sum_i \varphi(r_i) \right\}_{\Omega=\Omega_0} + P_V(\Omega_0) = 0. \quad (5)$$

В соответствии с формализмом рассматриваемой модели металла [15] параметры $P_V(\Omega_0) = -(\partial E_V/\partial \Omega)_{\Omega=\Omega_0}$ и $B_V(\Omega_0) = -\Omega(\partial P_V/\partial \Omega)_{\Omega=\Omega_0}$ полностью определяют поправки к энергии образования и релаксационному объёму дефектов (или комплексу дефектов), связанные с изменением плотности валентных электронов кристалла при формировании в нём СТД.

При $P = 0$ используемая модель кристалла V точно удовлетворяет экспериментально измеренным значениям упругих постоянных C_{mn} ($m, n = 1—6$) и параметра кристаллической решётки a кристалла V , в качестве которых были выбраны результаты измерений [30]: $C_{11} = 238,2$ ГПа, $C_{12} = 122,04$ ГПа, $C_{44} = 46,8$ ГПа, $a = 0,30204$ нм (температура 4,2 К).

Поведение и свойства сильно возмущающих решётку дефектов (СМА, СМА-кластеры, др.) существенно зависят от формы ветви потенциала в области отталкивания, которая даёт основной вклад в расчётах сильных деформаций кристалла. Поэтому процедура параметризации потенциала включала в себя, кроме требования точного соответствия равновесным свойствам кристалла (экспериментальным значениям постоянной решётки и упругих постоянных), условие удовлетворения измеренному уравнению состояния кристалла при больших давлениях на нулевой изотерме [31, 32] и условие асимптотического перехода при $r \rightarrow 0$ аналитической формы рассчитываемого эмпирического потенциала к универсальному экранированному кулоновскому потенциалу. Для реализации последнего требования область отталкивания потенциала взаимодействия атомов в кристалле рассчитывалась с использованием следующего выражения, которое позволяет на эмпирическом уровне учесть влияние сил притяжения на форму потенциала взаимодействия в области отталкивания при $r \leq r_{S2}$:

$$\Phi(r) = \varphi_{sc}(r) - B(r/r_m)^{-k} \exp(-\alpha[(r_m/r)^n - 1]), \quad (6)$$

где $\varphi_{sc}(r)$ — потенциал экранированного кулоновского взаимодействия, параметры B и α с помощью следующих соотношений связаны с координатами r_m и ϵ минимума потенциала $\Phi(r)$: $B = \varphi_{sc}(r_m) + \epsilon$, $\alpha = [(r_m \varphi'_{sc}(r_m)/B) + k]/n$; n и k — эмпирические константы, в общем случае зависящие от природы составляющей потенциала, описывающей притяжение атомов в рассматриваемом типе кристалла; $r_{S2} < r_1 = 3^{1/2}a/2$ — эмпирический параметр, характеризующий область применимости потенциала (6) в ОЦК-кристаллах (в металлах при увеличении r в области $r > r_{S2}$ дальнедействующий потенциал (6) всё более отличается от потенциала $\varphi(r)$ в (2), который в силу необходимости введения ограничений на область действия приобретает характер модельного короткодействующего потенциала).

При $r \rightarrow 0$ потенциал $\Phi(r)$ асимптотически плавно переходит в функцию $\varphi_{sc}(r)$, которая имеет смысл потенциала экранированного кулоновского взаимодействия двух атомов с порядковыми номерами Z_1, Z_2 и может быть представлена в виде $\varphi_{sc}(r) = Z_1 Z_2 e^2 \Psi(r)/(4\pi\epsilon_0 r)$, где e — заряд электрона, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, константа $e^2/(4\pi\epsilon_0) = 1,44$ эВ·нм, $\Psi(r)$ — функция экранирования кулоновского потенциала взаимодействия ядер с внутренними электронными оболочками атомов. В данной работе использовалась универсальная функция экранирования, предложенная в [33]. При $r \rightarrow \infty$ потенциал (6) в частном случае при $k = 6$ описывает дисперсионно-поляризационные силы притяжения ионных остовов, при этом n может варьироваться от 1 до 6. Для упрощения вычислительного алгоритма на интервале расстояний $[r_{S1}, r_{S2}]$ (r_{S1} — минимальное расстояние между атомами, возможное в условиях рассматриваемой задачи) потенциал (6) аппроксимировался полиномом 5-й степени, удовлетворяющим на концах интервалов разбиения функции (6) с точностью до второй производной. Параметры $r_{S1}, r_{S2}, r_m, \epsilon, n$ и k рассматривались как эмпирические и определялись в соответствии со схемой параметризации потенциала [15].

Для описания парно-потенциальной части взаимодействий атомов в кристалле V в данной работе использовался короткодействующий потенциал взаимодействия $\varphi(r)$, удовлетворяющий условиям $\varphi(r \geq r_c) = \varphi'(r \geq r_c) = \varphi''(r \geq r_c) = 0$, где r_c — радиус «обрезания» потенциала, положение которого в области расстояний между второй (r_2) и третьей (r_3) координационными сферами выбиралось эмпирически. В процессе итеративной подгонки параметров модели к экспериментальным данным на каждой итерации поведение потенциала на интервалах расстояний $[r_{S1}, r_{S2}]$, $[r_{S2}, r_1]$, $[r_1, r_2]$ и $[r_2, r_c]$ аппроксимировалось непрерывными с точностью до второй производной полиномиальными сплайн-функциями (полиномы 5-й степени).

В использованном в данной работе алгоритме параметризации потенциала заложено требование, чтобы после окончания итерационного процесса параметризации потенциала рассчитанная величина среднеквадратичного отклонения группы вычисленных отрелаксированных характеристик СТД от их экспериментально измеренных значений была минимальной.

На основании анализа результатов экспериментальных измерений характеристик СТД в группе тугоплавких ОЦК-металлов было сделано заключение, что для описания поведения СТД в кристалле V

наиболее предпочтительной представляется концептуальная модель, в основании которой лежат следующие базисные свойства СТД (раздел «Обсуждение»):

- наиболее вероятной стабильной конфигурацией СМА в кристалле V является гантель <110>;
- миграция СМА в кристалле V имеет место на стадии I_E отжига при температуре 70—90 К и характеризуется энергией активации $E_{СМА}^M = 0,18 \pm 0,03$ эВ;
- миграция вакансий имеет место на стадии III отжига, наблюдаемой при 170—200 К и характеризуется энергией активации $E_{Вак}^M = 0,45 \pm 0,05$ эВ;
- энергия образования вакансии находится в пределах $E_{Вак}^F = 2,6 \pm 0,2$ эВ.

Окончательно параметры модели и потенциала (табл. 1, 2) определены в соответствии с итерационной методикой [15] так, чтобы вычисленные результаты были максимально близки к сформулированному набору экспериментальных данных о свойствах СТД при условии строгого удовлетворения $\phi(r)$ перечисленным требованиям подгонки к объёмным характеристикам кристалла V. Отметим, что в данной работе при разработке потенциала взаимодействия намеренно не использовались результаты ТФЭП-расчётов характеристик СМА, поскольку имеются сомнения в их адекватности эксперименту.

Т а б л и ц а 1. Оптимальные значения электронных параметров модели и потенциала межатомного взаимодействия (6) в кристалле V

Z_s	r_s , нм	r_d , нм	r_m , нм	ϵ , эВ	k	n	$PV(\Omega_0)$, эВ/нм ³	$BV(\Omega_0)$, эВ/нм ³
2,7	0,069	0,078	0,266	-0,26	6	3	-142,23	185,15

Т а б л и ц а 2. Коэффициенты a_k (эВ/нм^k) ($k=0-5$) полиномов $a_0 + a_1r + a_2r^2 + a_3r^3 + a_4r^4 + a_5r^5$, аппроксимирующих парный потенциал взаимодействия атомов $\phi(r)$ в (2) на разных интервалах расстояний в кристалле V

Диапазон	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
$[r_{S1}, r_{S2}]$	2388,99666	-61 896,4461	661 713,580	-3 599 653,553	9 873 698,93	-10 864 509,3
$[r_{S2}, r_1]$	265,04296	-2224,8648	-4664,851	101 138,965	-354 371,37	395 953,5
$[r_1, r_2]$	1877,59471	-33 422,5082	237 875,161	-845 773,339	1 501 644,15	-1 064 722,5
$[r_2, r_c]$	-516,68081	7910,4712	-48 056,301	144 715,817	-216 026,08	127 925,6

Рассчитанный в рамках изложенного алгоритма парный потенциал взаимодействия $\phi(r)$ атомов в кристалле V изображен на рис. 1, 2, а коэффициенты полиномов, аппроксимирующих зависимость $\phi(r)$, приведены в табл. 2. Отметим, что в соответствии с предложенной в [15] моделью металла статические

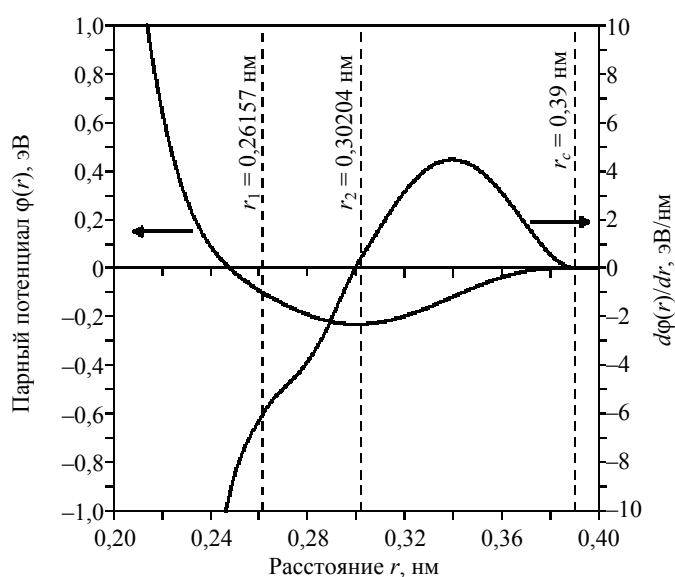


Рис. 1. Зависимость парного потенциала взаимодействия и его первой производной от расстояния в кристалле V

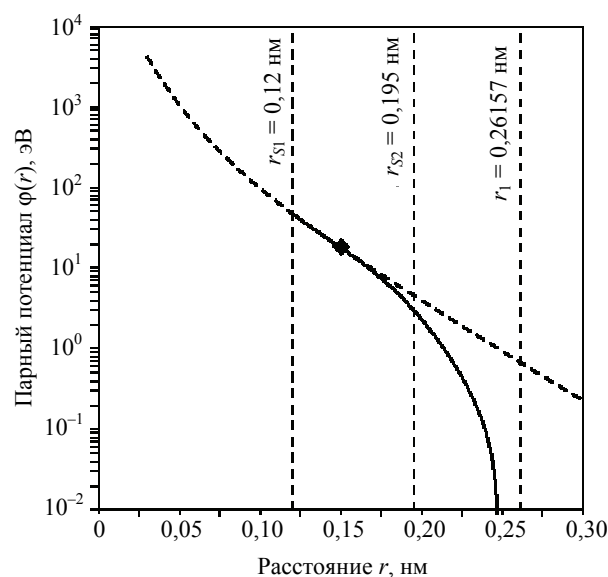


Рис. 2. Зависимость парного потенциала взаимодействия от расстояния в области отталкивания в кристалле V (—); универсальный экранированный кулоновский потенциал (- - -) [33]; значение потенциала взаимодействия двух нейтральных атомов V на расстоянии $r=0,15$ нм, рассчитанное в рамках приближения свободных электронов (◆) [34]

и динамические свойства СТД полностью определяются потенциалом $\phi(r)$ и величиной аддитивных поправок, пропорциональных $P_V(\Omega_0)$ и $B_V(\Omega_0)$.

Методы расчёта характеристик собственных точечных дефектов. Равновесные характеристики дефектов и энергетические барьеры при их перемещении могут быть рассчитаны МС-методом, что позволяет конкретизировать вероятные диффузионные механизмы их миграции в решётке. Все необходимые соотношения, с помощью которых проводились расчёты характеристик СТД в данной работе МС-методом (энергия образования, дипольный тензор и релаксационный объём), приведены в [35]. Расчёты проводились с использованием кристаллитов кубической формы с жёсткими граничными условиями, содержащих 14 859 атомов (из них 10 745 подвижных). С целью исключения влияния жёсткой границы кристаллита на рассчитываемые энергетические характеристики СТД произвольного класса симметрии использовался аналитический метод экстраполяции результатов расчёта к бесконечному размеру кристаллита, разработанный в [35] на основе методов анизотропной теории упругости.

Исследование диффузии СТД проводилось МД-методом с использованием модельного кристаллита с периодическими граничными условиями. Модельный кристаллит представлял собой микроканонический ансамбль (постоянное число атомов N , объём V_{cr} и энергия E). Параметр кристаллической решётки a выбирался из условия, чтобы при заданной температуре T давление P в кристаллите было равно нулю с точностью до $0,1$ эВ/нм³. Интегрирование уравнений движения выполнялось методом Верле [36]. Величина временного шага выбиралась таким образом, чтобы смещение самого быстрого атома за одну итерацию было меньше $\sim 0,007a$. Используемые кристаллиты содержали $4394 + 1$ и $2000 - 1$ атомов при исследовании диффузии СМА и вакансии соответственно. Определение положения СТД проводилось путём анализа числа атомов в ячейках Вигнера—Зейтца по всему кристаллиту. Чтобы минимизировать влияние периодической границы кристаллита на траекторию движения СТД, после каждого скачка СТД периодическая граница переопределялась таким образом, чтобы СТД вновь оказывался в центре кристаллита [37]. Время моделирования траектории составляло ~ 2 — 200 нс в зависимости от температуры и типа СТД. При каждой рассматриваемой температуре число скачков СТД составляло 10^4 (вакансия) и $2 \cdot 10^4$ (СМА).

Коэффициент диффузии D^d дефекта в кристаллите рассчитывался в соответствии с алгоритмом [38], который математически формализован в виде соотношения [37]

$$D^d = \frac{1}{N_S} \sum_{i=1}^{N_S} D_i = \frac{1}{N_S} \sum_{i=1}^{N_S} \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} \frac{R_{i,j}^2}{6\tau_i}, \quad (7)$$

где N_S — полное число серий разбиений траектории на изохронные отрезки длительностью τ_i ; n_i — число отрезков в серии i ; $R_{i,j}$ — модуль вектора смещения дефекта на отрезке j в серии i . Анализ сходимости коэффициента диффузии и его статистической погрешности в зависимости от числа отрезков показал, что оптимальными диапазонами для числа отрезков являются $n_i \in [950, 1050]$ для СМА и $n_i \in [1950, 2050]$ для вакансии.

Коэффициент диффузии меченых атомов при миграции дефекта D^* (коэффициент самодиффузии в расчёте на один дефект) рассчитывался с использованием соотношения Эйнштейна для случая трёхмерной диффузии:

$$D^* = \langle R^2(t) \rangle / (6tC_d), \quad (8)$$

где $\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2$ — среднеквадратичное смещение меченых атомов (в рамках рассматриваемого приближения все N подвижных атомов кристаллита рассматриваются как меченые атомы); $\mathbf{r}(0)$ и $\mathbf{r}(t)$ — начальные и текущие позиции атома i ; $C_d = 1/N$ — концентрация дефектов; время t равно времени моделирования.

В соответствии с теоретическими представлениями экспериментально измеряемым коэффициентам самодиффузии СТД ставятся в соответствие рассчитанные в рамках модельных приближений величины $D^{SD} = D^* C^{eq}$, где C^{eq} — термодинамически равновесная концентрация СТД рассматриваемого типа.

Корреляционный фактор при миграции единичного выделенного дефекта f^d рассчитывался как отношение коэффициента диффузии D^d к коэффициенту диффузии D^{RW} , вычисленному с использованием приближения случайных блужданий [39]:

$$D^{RW}(T) = \sum_i v_i \lambda_i^2 / 6, \quad (9)$$

где v_i — частота скачков дефекта с длиной скачка λ_i .

Корреляционный фактор меченых атомов $f^{tr}(T)$ определялся как отношение рассчитанных МД-методом значений коэффициентов диффузии $D^*(T)$ и $D^d(T)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Рассчитанные МС-методом характеристики стабильных и метастабильных конфигураций вакансий и СМА в кристалле V сведены в табл. 3. Данные, приведённые в табл. 3, публиковались ранее в [18].

Т а б л и ц а 3. Энергия образования E^F (эВ), релаксационный объём V^R (в атомных объёмах) и дипольный тензор P_{ij} (эВ) собственных точечных дефектов в кристалле V

Конфигурация	E^F	V^R	P_{11}	P_{22}	P_{33}	P_{23}	P_{13}	P_{12}
Гантель <110>	3,165	1,505	19,78	19,78	22,83	0	0	3,92
Гантели СТ* <110>	3,333	1,238	17,69	15,96	17,69	2,23	-0,59	2,23
Гантель <100>	3,363	0,852	14,39	10,46	10,46	0	0	0
Октаэдрическая	3,372	0,981	17,19	11,74	11,74	0	0	0
Тетраэдрическая	3,507	1,129	15,82	15,49	15,49	0	0	0
Гантель <111>	3,583	1,248	17,25	17,25	17,25	4,48	4,48	4,48
Краудион	3,596	1,260	17,42	17,42	17,42	4,56	4,56	4,56
Вакансия	2,785	-0,460	-6,36	-6,36	-6,36	0	0	0
СТ-вакансии	3,208	-0,442	-6,11	-6,11	-6,11	-1,20	-1,20	-1,20

* СТ — седловые точки процессов миграции.

МС-расчёты: вакансии. Наиболее энергетически выгодный механизм миграции вакансии реализуется путём термоактивированного скачка одного из ближайших к вакансии атомов кристалла вдоль направления <111> в вакантный узел. Изменение энергии кристаллита при движении ближайшего к вакансии атома кристалла вдоль направления <111> имеет вид гладкой кривой с одним максимумом на середине пути миграции. Этот результат находится в полном качественном соответствии с исследованиями потенциального рельефа при миграции вакансии в рамках методов, использующих ТФЭП [7]. В этой связи представляется важным обратить внимание на то, что полученные в [6, 8] эмпирические потенциалы, алгоритм параметризации которых включал требование подгонки вычисленных энергий образования различных конфигураций СМА к соответствующим величинам, полученным в рамках ТФЭП-методов, дают очень сложные по форме потенциальные рельефы при миграции вакансии, имеющие неаналитические скачки энергии в отдельных точках вдоль траектории (см. рис. 1 в [8]). Такое поведение абсолютно не согласуется с плавной кривой, рассчитанной в [7].

Рассчитанное значение высоты энергетического барьера при миграции вакансии при $T = 0$ К составляет 0,423 эВ (см. табл. 3). Расчётные значения энергии образования $E_{\text{Вак}}^F$ и энергии миграции $E_{\text{Вак}}^M$ вакансии хорошо согласуются с результатами ТФЭП-расчётов ($E_{\text{Вак}}^F = 2,6$ эВ [6], 2,51 эВ [7], 2,48 эВ [8]; $E_{\text{Вак}}^M = 0,33$ эВ [6], 0,62 эВ [7]). Вычисленное по данным табл. 3 значение энергии активации самодиффузии по вакансионному механизму $E_{\text{Вак}}^{SD} = E_{\text{Вак}}^F + E_{\text{Вак}}^M$ равно 3,208 эВ, что хорошо согласуется с результатами экспериментальных измерений [3, 4], которые дают для энергии активации самодиффузии в V по моновакансионному механизму 3,2 эВ.

Компьютерные модели [19—23], основанные на использовании других эмпирических потенциалов взаимодействия в кристалле V, дают более низкие значения для энергии образования вакансии $E_{\text{Вак}}^F$ (2,1 эВ [19], 2,144 эВ [20], 2,06 эВ [21], 2,27 эВ [22], 1,83 эВ [23]) и, как правило, более высокие значения для энергии миграции вакансии $E_{\text{Вак}}^M$ по сравнению с ТФЭП-расчётами. В [19—23] прослеживается стремление к подгонке результатов расчётов $E_{\text{Вак}}^F$ к экспериментальным данным [1, 2].

МС-расчёты: собственные межузельные атомы. Согласно расчётам (см. табл. 3) наиболее энергетически стабильной конфигурацией СМА является гантель $\langle 110 \rangle$, имеющая энергию образования 3,165 эВ. Самой неустойчивой оказалась конфигурация $\langle 111 \rangle$ краудиона с энергией образования 3,596 эВ, которая является седловой точкой при миграции гантели $\langle 111 \rangle$. Эти результаты противоречат ТФЭП-расчётам [6, 8], согласно которым наиболее стабильной конфигурацией СМА в решётке V является гантель $\langle 111 \rangle$. Несмотря на качественно противоположные результаты в отношении относительной энергетической стабильности различных конфигураций СМА по сравнению с ТФЭП-расчётами [6–8], рассчитанные в данной работе абсолютные значения энергий образования симметричных конфигураций СМА находятся в пределах интервала энергий, который дают ТФЭП-расчёты.

Исследование статических энергетических барьеров, характеризующих термически активируемые пути диффузионного перемещения СМА в ОЦК-решётке V, показало, что миграция гантели $\langle 110 \rangle$ может происходить по следующим механизмам:

— механизм I. Наименьшим энергетическим барьером обладает механизм миграции гантели $\langle 110 \rangle$, который происходит путём перемещения центра масс гантели в один из ближайших узлов решётки с поворотом её оси на 60° и характеризуется энергией миграции 0,168 эВ;

— механизм II. Следующим по высоте энергетического барьера (0,207 эВ) оказался механизм миграции гантели $\langle 110 \rangle$ в позицию 2-го ближайшего соседа (БС) через октаэдрическую конфигурацию СМА с промежуточной реориентацией гантели $\langle 110 \rangle$ в гантель $\langle 100 \rangle$;

— механизм III. Миграция происходит путём скачка гантели $\langle 110 \rangle$ в позицию 2-го БС, но в отличие от механизма II скачок идёт через тетраэдрическую конфигурацию СМА без промежуточной реориентации в гантель $\langle 100 \rangle$. Энергия миграции составляет 0,342 эВ.

Кроме того, возможна миграция СМА вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ по краудионному механизму с низкой энергией миграции (0,013 эВ): для реализации этого механизма необходимо, чтобы предварительно произошла реориентация гантели $\langle 110 \rangle$ в гантель $\langle 111 \rangle$ с энергией реориентации 0,418 эВ, что более чем в два раза превышает энергию миграции по механизму I. Таким образом, вклад краудионного механизма в коэффициент диффузии СМА станет заметным лишь при достаточно высоких температурах (как будет показано в разделе «МД-расчёты: собственные межузельные атомы» при $T > 560$ К).

МД-расчёты: вакансии. Температурные зависимости коэффициентов диффузии вакансии $D_{\text{Вак}}^{\text{RW}}$, $D_{\text{Вак}}^{\text{d}}$ и $D_{\text{Вак}}^*$, рассчитанные МД-методом в температурном диапазоне 1200 К $< T < 2200$ К (рис. 3), хорошо описываются соотношениями Аррениуса:

$$D_{\text{Вак}}^{\text{RW}}(T) = 3,89 \cdot 10^{-3} \exp(-0,484 \text{ эВ} / \beta) \text{ см}^2/\text{с}; \quad (10)$$

$$D_{\text{Вак}}^{\text{d}}(T) = 2,49 \cdot 10^{-3} \exp(-0,478 \text{ эВ} / \beta) \text{ см}^2/\text{с}; \quad (11)$$

$$D_{\text{Вак}}^*(T) = 1,34 \cdot 10^{-3} \exp(-0,450 \text{ эВ} / \beta) \text{ см}^2/\text{с}; \quad (12)$$

где $\beta = (k_{\text{B}}T)^{-1}$; k_{B} — постоянная Больцмана.

Анализ распределения длин скачков вакансии в области высоких температур ($T > 1500$ К) показал, что, помимо обычного механизма миграции вакансии в позиции 1-х БС, активируются дополнительные механизмы диффузии, при которых вакансии совершают скачки в позиции 3-х и 5-х БС. Эти два дополнительных механизма схематически изображены на рис. 4.

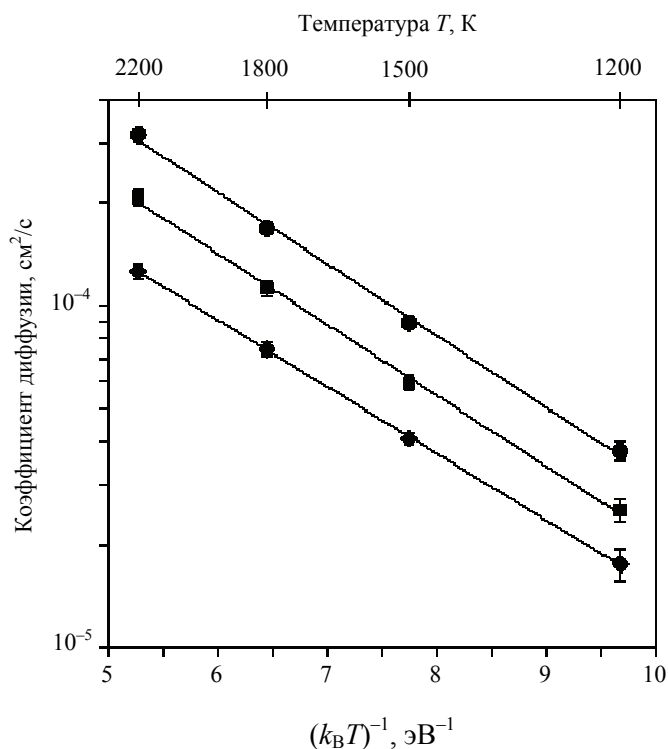


Рис. 3. Коэффициент диффузии вакансии в кристалле V, рассчитанный в рамках приближения случайных блужданий: ● — $D_{\text{Вак}}^{\text{RW}}$; ■ — $D_{\text{Вак}}^{\text{d}}$; ◆ — $D_{\text{Вак}}^*$; — — аналитические аппроксимации выражениями (10), (11), (12) соответственно

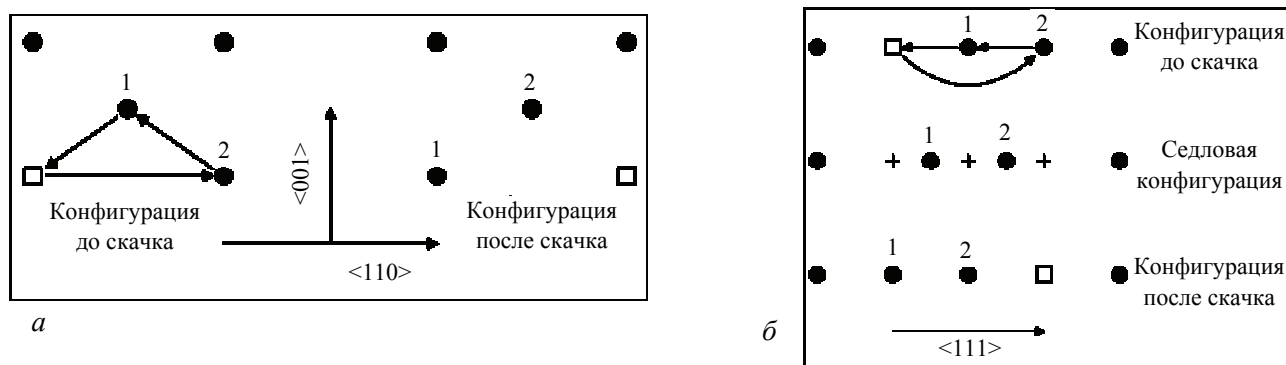


Рис. 4. Механизмы миграции вакансии в кристалле V: скачки в позицию 3-го ближайшего соседа (а), в позицию 5-го ближайшего соседа (б); ● — атомы кристалла; □ — вакансии; + — узлы решётки

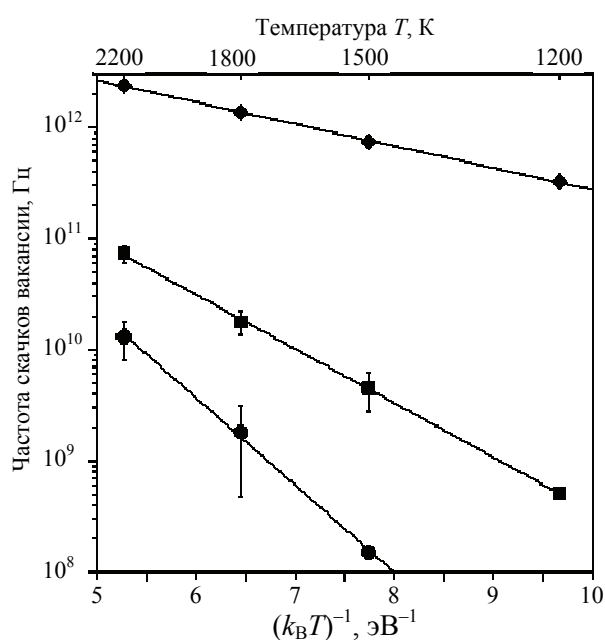


Рис. 5. Частоты скачков вакансии в позиции первых (◆), третьих (●) и пятых (■) ближайших соседей в объёмно-центрированной кубической решётке кристалла V: — — аппроксимации зависимостями Аррениуса

Выделенные из анализа траекторий движения вакансии температурные зависимости частоты скачков, соответствующие по отдельности трём упомянутым наблюдаемым механизмам миграции вакансии, представлены на рис. 5. Аппроксимация этих зависимостей соотношениями Аррениуса даёт значения энергии активации 0,455, 1,123 и 1,809 эВ для скачков вакансии в позиции 1-х, 5-х и 3-х БС соответственно. Величина энергии активации для скачков вакансии в позицию 1-х БС согласуется с соответствующей величиной, полученной МС-методом, — 0,423 эВ. Незначительное различие этих энергий может быть объяснено вкладом при высоких температурах ангармонических эффектов. На рис. 5 видно, что подавляющий вклад в диффузию вакансий вносят скачки в позиции 1-х БС. В [40] показано, что в ОЦК Fe также наблюдаются три рассмотренных механизма миграции вакансии.

Температурные зависимости корреляционных факторов вакансии $f_{\text{Вак}}^d$ и $f_{\text{Вак}}^{\text{tr}}$ представлены на рис. 6. Ве-

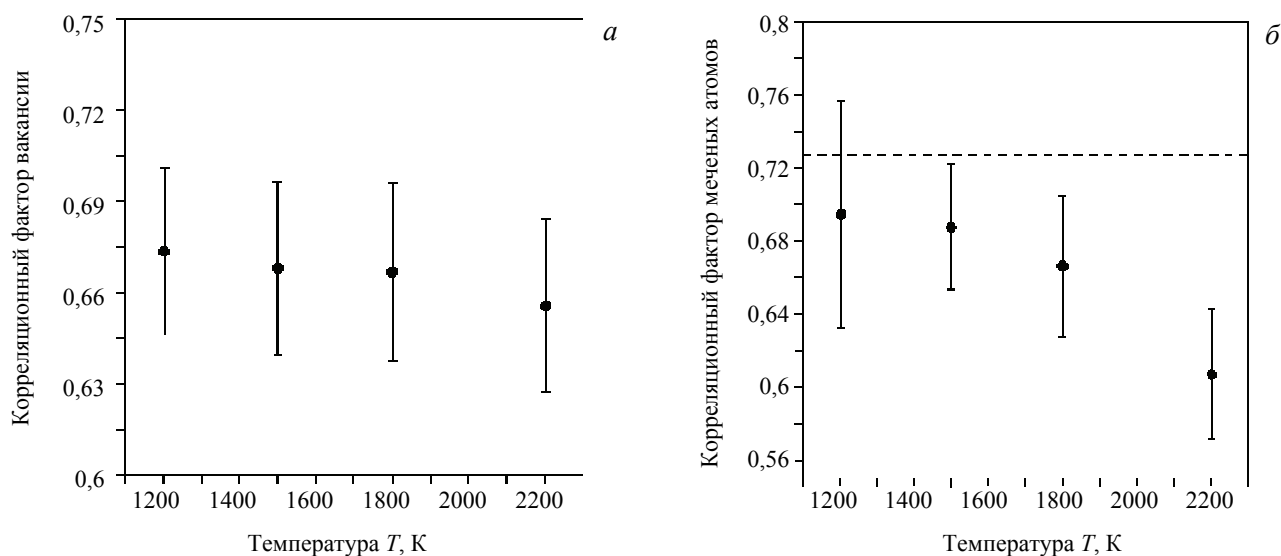


Рис. 6. Корреляционные факторы, характеризующие диффузию вакансии в объёмно-центрированной кубической решётке кристалла V: а — $f_{\text{Вак}}^d$; б — $f_{\text{Вак}}^{\text{tr}}$; - - - теоретическое значение 0,72722, рассчитанное для механизма диффузии вакансии в позиции ближайших соседей [39]

личина $f_{\text{Вак}}^d$ в пределах расчётных погрешностей практически не зависит от температуры. Значения $f_{\text{Вак}}^d$ очень близки к соответствующим значениям в ОЦК Fe [40]. В пределах статистической погрешности вычислений при температуре 1200 К рассчитанное значение $f_{\text{Вак}}^{\text{tr}}$ согласуется с теоретическим значением 0,72722 для ОЦК-решётки [39]. При более высоких температурах наблюдается некоторое слабое систематическое уменьшение $f_{\text{Вак}}^{\text{tr}}$, связанное с активацией рассмотренных менее энергетически выгодных механизмов миграции вакансий в позиции 5-х и 3-х БС.

МД-расчёты: собственные межузельные атомы. Температурные зависимости частоты скачков СМА в позиции 1-х и 2-х БС, рассчитанные МД-методом в температурном интервале $300 \text{ К} < T < 2000 \text{ К}$, представлены на рис. 7. Полученные зависимости значительно отличаются от аррениусовских. Зависимость для частоты скачков в 1-е БС (см. рис. 7, а) можно описать двумя аррениусовскими зависимостями, каждая из которых описывает результаты моделирования в своём температурном диапазоне:

$$v_1(T) = 8,68 \cdot 10^{13} \exp(-0,176 \text{ эВ})\beta \text{ с}^{-1} \text{ для } 300 \text{ К} < T < 550 \text{ К}; \quad (13)$$

$$v_1(T) = 1,62 \cdot 10^{13} \exp(-0,097 \text{ эВ})\beta \text{ с}^{-1} \text{ для } 550 \text{ К} < T < 2000 \text{ К}. \quad (14)$$

Аналогично зависимость для скачков во 2-е БС (см. рис. 7, б) можно представить двумя аррениусовскими зависимостями

$$v_2(T) = 9,01 \cdot 10^{11} \exp(-0,212 \text{ эВ})\beta \text{ с}^{-1} \text{ для } 300 \text{ К} < T < 1200 \text{ К}; \quad (15)$$

$$v_2(T) = 3,00 \cdot 10^{12} \exp(-0,339 \text{ эВ})\beta \text{ с}^{-1} \text{ для } 1200 \text{ К} < T < 2000 \text{ К}. \quad (16)$$

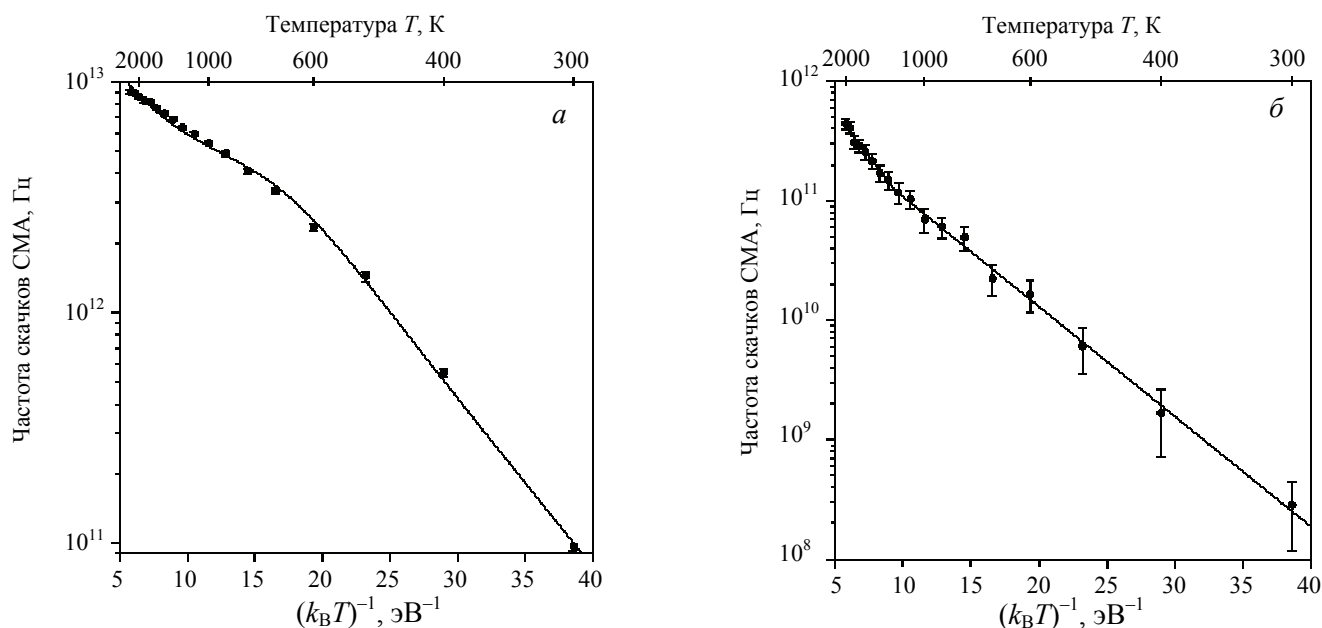


Рис. 7. Частота скачков СМА в кристаллической решётке V: а — в позиции первых ближайших соседей, — — аппроксимация (20); б — в позиции вторых ближайших соседей, — — аппроксимация зависимостями Аррениуса (15) и (16)

Рассчитанные МД-методом эффективные энергии миграции СМА в позиции 1-х и 2-х БС при низких температурах составляют 0,176 эВ (13) и 0,212 эВ (15) соответственно. Эти величины практически совпадают с рассчитанными значениями статических энергетических барьеров для процессов миграции СМА по механизму I (0,168 эВ) и механизму II (0,207 эВ) соответственно. При более высоких температурах реализуются процессы реориентации гантели $\langle 110 \rangle$ в гантель $\langle 111 \rangle$ с последующей быстрой миграцией по направлениям $\langle 111 \rangle$ (краудионный механизм). В результате вклада этого механизма миграции эффективная энергия активации диффузии СМА уменьшается до $\sim 0,1$ эВ при $T > 600 \text{ К}$.

При $T > 1200 \text{ К}$ эффективная энергия миграции СМА в позиции 2-х БС (см. рис. 7, б) растёт до величины 0,339 эВ (16). Это значение близко к величине статического энергетического барьера для миграции СМА по механизму III (0,342 эВ).

Во всём рассмотренном температурном интервале частота скачков в 1-е БС примерно на два порядка выше частоты скачков во 2-е БС (см. рис. 7), поэтому вклад последних в общий коэффициент диффузии СМА несущественен.

В случае реализации основных четырёх типов событий, которые дают подавляющий вклад в диффузию СМА:

- миграция гантельной конфигурации $\langle 110 \rangle$ по механизму I;
- реориентация СМА из гантельной конфигурации $\langle 110 \rangle$ в $\langle 111 \rangle$;
- миграция гантельной конфигурации $\langle 111 \rangle$ по краудионному механизму;
- реориентация СМА из гантельной конфигурации $\langle 111 \rangle$ в $\langle 110 \rangle$;

температурная зависимость частоты скачков СМА может быть записана в виде [40]

$$v_1 = (v_{\langle 110 \rangle}^M v_{\langle 111 \rangle}^R + v_{\langle 111 \rangle}^M v_{\langle 110 \rangle}^R) / (v_{\langle 110 \rangle}^R + v_{\langle 111 \rangle}^R), \quad (17)$$

где $v_{\langle 110 \rangle}^M$ и $v_{\langle 111 \rangle}^M$ — частоты миграции по механизму I и краудионному механизму соответственно; $v_{\langle 110 \rangle}^R$ и $v_{\langle 111 \rangle}^R$ — частоты реориентаций из гантельной конфигурации $\langle 110 \rangle$ в $\langle 111 \rangle$ и обратно. С учётом того, что рассчитанные МС-методом значения $E_{\langle 110 \rangle}^M$ и $E_{\langle 110 \rangle}^R$ (0,168 и 0,418 эВ соответственно) больше величины $k_B T$ (~0,15 эВ при температуре плавления), температурные зависимости для $v_{\langle 110 \rangle}^M$ и $v_{\langle 110 \rangle}^R$ можно представить в виде аррениусовских зависимостей

$$v_{\langle 110 \rangle}^M = v_{\langle 110 \rangle, 0}^M \exp(-\beta E_{\langle 110 \rangle}^M); \quad v_{\langle 110 \rangle}^R = v_{\langle 110 \rangle, 0}^R \exp(-\beta E_{\langle 110 \rangle}^R), \quad (18)$$

где $v_{\langle 110 \rangle, 0}^M$ и $v_{\langle 110 \rangle, 0}^R$ — соответствующие предэкспоненциальные множители.

Рассчитанные МС-методом значения миграционных барьеров $E_{\langle 111 \rangle}^M$ и $E_{\langle 111 \rangle}^R$ оказались незначительными (существенно меньше величины $k_B T$ при $T > 300$ К), поэтому в соответствии с результатами предложенного в [24] анализа механизмов диффузии, характеризующихся экстремально низкими энергиями активации, зависимости $v_{\langle 111 \rangle}^M$ и $v_{\langle 111 \rangle}^R$ более обоснованно могут быть представлены следующими линейными по температуре функциями:

$$v_{\langle 111 \rangle}^M = (A^M / \beta) + B^M; \quad v_{\langle 111 \rangle}^R = (A^R / \beta) + B^R. \quad (19)$$

Полагая $B^M = B^R = 0$ (в случае некантовой диффузии это предположение обосновано), соотношение (17) с учётом (18), (19) можно переписать в виде

$$v_1 = c_1 \exp(-\beta E_{\langle 110 \rangle}^M) \frac{1 + c_2 \exp(-\beta (E_{\langle 110 \rangle}^R - E_{\langle 110 \rangle}^M))}{1 + c_3 \beta \exp(-\beta E_{\langle 110 \rangle}^R)}, \quad (20)$$

где параметры $c_1 = v_{\langle 110 \rangle, 0}^M$, $c_2 = A^M v_{\langle 110 \rangle, 0}^R / (A^R v_{\langle 110 \rangle, 0}^M)$, $c_3 = v_{\langle 110 \rangle, 0}^R / A^R$, $E_{\langle 110 \rangle}^M$ и $E_{\langle 110 \rangle}^R$ можно определить путём подгонки к результатам МД-расчётов методом наименьших квадратов. Выражение (20) с минимальным отклонением описывает расчётные данные во всём рассмотренном температурном интервале (см. рис. 7, а) при значениях подгоночных параметров $c_1 = 6,018 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $c_2 = 42,60$, $c_3 = 48,63 \text{ эВ}$, $E_{\langle 110 \rangle}^M = 0,166 \text{ эВ}$, $E_{\langle 110 \rangle}^R = 0,406 \text{ эВ}$. Важным результатом этого анализа является то, что наблюдается превосходное согласие величин $E_{\langle 110 \rangle}^M$ и $E_{\langle 110 \rangle}^R$, вычисленных МС-методом ($E_{\langle 110 \rangle}^M = 0,168 \text{ эВ}$ и $E_{\langle 110 \rangle}^R = 0,418 \text{ эВ}$), с результатами аппроксимации выражением (20) данных, полученных МД-методом ($E_{\langle 110 \rangle}^M = 0,166 \text{ эВ}$, $E_{\langle 110 \rangle}^R = 0,406 \text{ эВ}$). Это свидетельствует о физической обоснованности положенной в основу получения зависимости (20) диффузионной модели. Кроме того, важно отметить, что попытка подстановки аррениусовских зависимостей вместо выражений (19) в формулу (17) приводит к неудовлетворительному описанию полученных МД-методом температурных зависимостей частоты скачков и коэффициента диффузии СМА. Эти результаты можно рассматривать как прямое подтверждение положенных в основу теории [24] предположений, в соответствии с которыми термически активируемые надбарьерные диффузионные процессы при миграции дефектов в кристаллах (потенциальный барьер меньше энергии термических флуктуаций) более точно описываются линейной зависимостью от темпе-

ратуры по сравнению с аррениусовской зависимостью. Качественно аналогичные результаты были получены ранее в [40] при изучении диффузии СМА в Fe.

Рассчитанные МД-методом температурные зависимости коэффициентов диффузии СМА $D_{\text{СМА}}^{\text{RW}}$, $D_{\text{СМА}}^{\text{d}}$ и $D_{\text{СМА}}^*$ в температурном интервале $300 \text{ K} < T < 2000 \text{ K}$ представлены на рис. 8, а. Зависимость $D_{\text{СМА}}^{\text{RW}}(T)$ в аналитическом виде можно получить с помощью соотношений (9), (20). Чтобы получить зависимости $D_{\text{СМА}}^{\text{d}}(T)$ и $D_{\text{СМА}}^*(T)$ в аналитическом виде, достаточно воспользоваться соотношениями $D_{\text{СМА}}^{\text{d}} = D_{\text{СМА}}^{\text{RW}} f_{\text{СМА}}^{\text{d}}$ и $D_{\text{СМА}}^* = D_{\text{СМА}}^{\text{RW}} f_{\text{СМА}}^{\text{tr}}$. Для этого необходимо представить зависящие от температуры величины $f_{\text{СМА}}^{\text{d}}$ и $f_{\text{СМА}}^{\text{tr}}$ (см. рис. 8, б) в виде некоторых аналитических функций, аппроксимирующих расчётные данные.

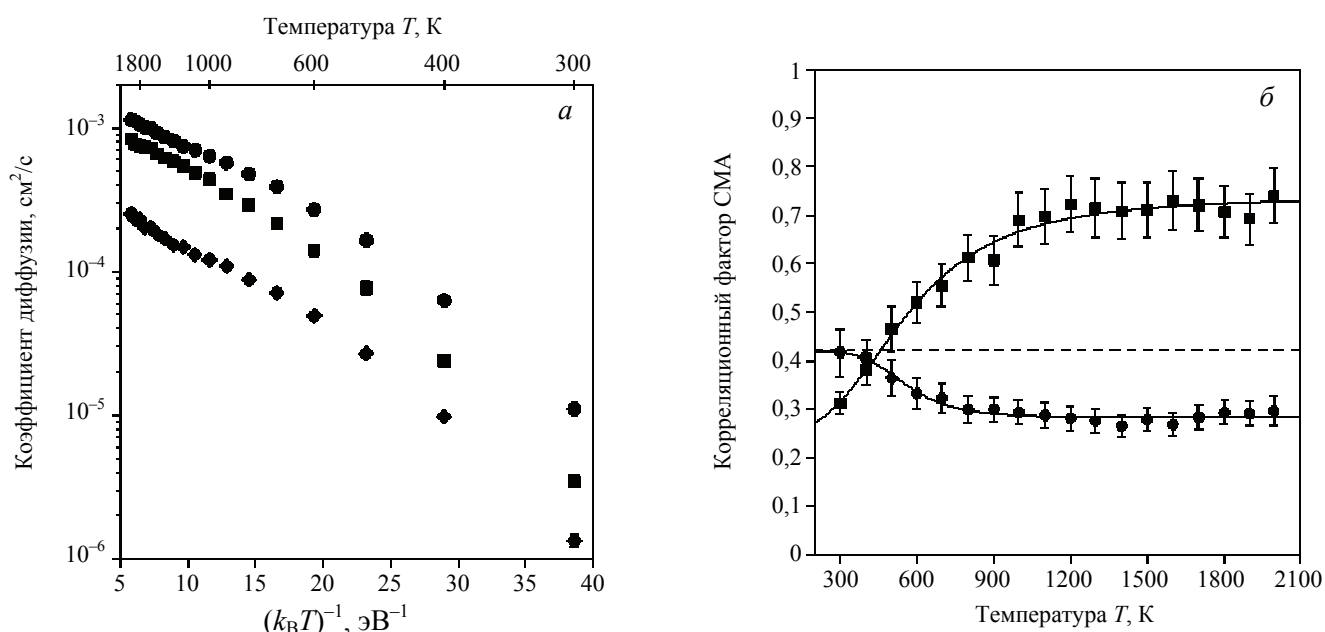


Рис. 8. Характеристики СМА в кристалле V: коэффициенты диффузии $D_{\text{СМА}}^{\text{RW}}$ (●), $D_{\text{СМА}}^{\text{d}}$ (■), коэффициент самодиффузии $D_{\text{СМА}}^*$ (◆) в расчёте на один СМА (а); корреляционные факторы для диффузии $f_{\text{СМА}}^{\text{d}}$ (■), $f_{\text{СМА}}^{\text{tr}}$ (●), их аналитические аппроксимации (—) (21), (22), теоретическое значение $f_{\text{СМА}}^{\text{tr}} = 0,42$ (- - -), рассчитанное для механизма диффузии СМА по гантельному механизму $\langle 110 \rangle$ [41] (б)

Следующая аппроксимация хорошо описывает зависимость $f_{\text{СМА}}^{\text{d}}(T)$ во всём рассмотренном температурном диапазоне (см. рис. 8, б)

$$f_{\text{СМА}}^{\text{d}}(T) = A + B / \left[1 + (T/T_d)^3 \right], \quad (21)$$

где параметры $A = 0,739$, $B = -0,498$ и $T_d = 561 \text{ K}$ определены методом наименьших квадратов путём подгонки (21) к результатам МД-расчёта $f_{\text{СМА}}^{\text{d}}(T)$.

Зависимость $f_{\text{СМА}}^{\text{tr}}(T)$ описывается во всём рассмотренном температурном диапазоне (см. рис. 8, б) выражением

$$f_{\text{СМА}}^{\text{tr}}(T) = a + b / \left[1 + (T/T_{\text{tr}})^6 \right], \quad (22)$$

в котором параметры $a = 0,283$, $b = 0,136$ и $T_{\text{tr}} = 559 \text{ K}$ определены методом наименьших квадратов путём подгонки (22) к результатам МД-расчёта $f_{\text{СМА}}^{\text{tr}}(T)$.

Величина $f_{\text{СМА}}^{\text{tr}}$ чувствительна к особенностям механизма миграции СМА. Как видно на рис. 8, б, зависимость $f_{\text{СМА}}^{\text{tr}}(T)$ при низких температурах стремится к теоретически рассчитанной величине 0,42 [41],

которая получена для случая реализации трёхмерного механизма миграции гантельной конфигурации $\langle 110 \rangle$ СМА в ОЦК-решётке (механизм I). С увеличением температуры величина $f_{\text{СМА}}^{\text{tr}}$ снижается до 0,283, что свидетельствует о возрастающем с температурой вкладе краудионного механизма диффузии СМА (в пределе чисто одномерного краудионного механизма диффузии $f_{\text{СМА}}^{\text{tr}} = 0$). В отличие от V величина $f_{\text{СМА}}^{\text{tr}}$ для Fe в [40] равна $0,271 \pm 0,008$ во всём рассмотренном температурном интервале 250—1800 К. Это объясняется тем, что величины энергии миграции по механизму I и энергии реориентации из гантели $\langle 110 \rangle$ в $\langle 111 \rangle$ в Fe по результатам [40] практически одинаковы и, следовательно, краудионный механизм даёт значимый вклад в диффузию СМА во всём температурном интервале. В кристалле V, как уже отмечалось в разделе «МС-расчёты: собственные межузельные атомы», энергия реориентации из гантели $\langle 110 \rangle$ в $\langle 111 \rangle$ более чем в два раза превышает энергию миграции по механизму I. Поэтому краудионный механизм начинает давать заметный вклад в диффузию СМА в кристалле V лишь при достаточно высоких температурах ($T > T_{\text{tr}}$).

На рис. 8, б видно, что температурные зависимости $f_{\text{СМА}}^{\text{d}}(T)$ и $f_{\text{СМА}}^{\text{tr}}(T)$ коррелируют между собой (обе зависимости при $T = T_{\text{tr}} = T_{\text{d}}$ имеют перегиб). Это свидетельствует о том, что корреляционный фактор $f_{\text{СМА}}^{\text{d}}$ также чувствителен к изменению механизма диффузии. При низких температурах, где основной вклад в диффузию СМА даёт механизм I, $f_{\text{СМА}}^{\text{d}}$ стремится к 0,241, с ростом температуры увеличивается до 0,74. В [40] показано, что для Fe во всём рассмотренном температурном интервале реализуется смешанный механизм диффузии, поэтому $f_{\text{СМА}}^{\text{d}}$ в пределах погрешностей расчёта не зависит от температуры и равен $\sim 0,68$, что близко к полученным в данной работе величинам $f_{\text{СМА}}^{\text{d}}$ при $T > 1000$ К.

ОБСУЖДЕНИЕ

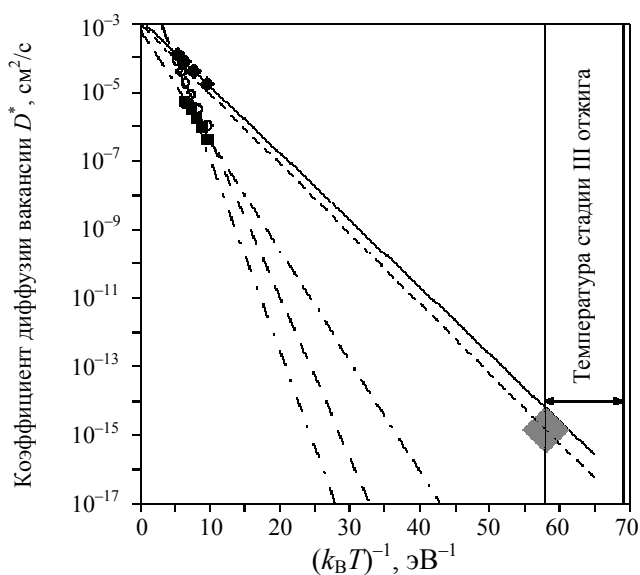


Рис. 9. Результаты теоретических расчётов и экспериментальных измерений температурной зависимости коэффициента диффузии вакансий в кристалле V: \blacklozenge — результаты данной работы; — — аппроксимация (12); - - - — зависимость (24), построенная по результатам теоретического моделирования экспериментальных измерений [13]; \blacklozenge — область ошибок измерений [13]; - · - · — зависимость (23), построенная по результатам проведённого в [1, 2] анализа экспериментальных измерений; \circ , \blacksquare — результаты расчётов [8] и [25] соответственно; - - - , - · - · — аррениусовские аппроксимации данных [8] и [25] соответственно

По результатам измерений [1, 2] сделан вывод, что минимальная температура, при которой должна наблюдаться миграция вакансий в кристаллах V, Nb и Ta, находится вблизи 430, 480, 380 К соответ-

Вакансии. На рис. 9 представлены результаты МД-расчётов в рамках различных моделей и потенциалов межатомных взаимодействий и экспериментальных измерений температурных зависимостей коэффициента диффузии вакансий в V.

Систематические экспериментальные исследования характеристик вакансий в переходных ОЦК-металлах были проведены в [1, 2].

Комбинируя результаты измерений энергии образования вакансий и энергии активации самодиффузии, в [1] для описания коэффициента диффузии вакансий в кристалле V рекомендовано выражение

$$D_{\text{Вак}}(T) = 5,4 \cdot 10^{-2} \exp(-1,3 \pm 0,3 \text{ эВ}) \beta \text{ см}^2/\text{с}, \quad (23)$$

из которого для энергии миграции вакансий в V следует $E_{\text{Вак}}^{\text{M}} = 1,3 \pm 0,3$ эВ. Достаточно лишь отметить, что эта величина противоречит ТФЭП-расчётам [6—8] и не согласуется с наблюдениями подвижности вакансий на стадии III отжига облучённых образцов [5]. Зависимость (23) изображена на рис. 9 штрихпунктирной линией.

венно. Впоследствии появились прямые экспериментальные измерения температуры, при которой вакансии становятся подвижными в кристаллах Nb и Ta, методом возмущённых угловых γ — γ -корреляций (ВУК) [42, 43] и методом измерения времени жизни позитронов в процессе отжига облучённых образцов [44]. В соответствии с этими независимыми измерениями свободная миграция вакансий в кристаллах Nb и Ta имеет место при температурах 220—250 и ~270 К соответственно. В рамках кинетической теории этим температурам должны соответствовать температуры стадий отжига дефектов, отвечающие миграции вакансий с энергиями активации ~0,6 эВ (Nb) и ~0,7 эВ (Ta). В [5] систематизированы результаты изучения температуры стадии III отжига облучённых образцов в группе ОЦК-металлов, которые не согласуются с выводами [1, 2], однако дают прекрасное согласие с измерениями методами ВУК и позитронной аннигиляции [42—44].

В кристалле V измерения методом ВУК не проводились. Однако, учитывая известные корреляции активационных параметров вакансий с такими величинами, характеризующими энергетику межатомных связей в металлах, как температура плавления, энергия сублимации, упругие постоянные и др. (которые особенно хорошо выполняются в пределах групп родственных металлов), можно достаточно обоснованно предположить, что на основании результатов ВУК и позитронных экспериментов для Nb и Ta [42—44] миграция вакансий в кристалле V должна иметь место при температуре около 200 К (вероятная ошибка оценки 50 К). Эта температура хорошо согласуется с температурой стадии III отжига дефектов в кристалле V, которая наблюдается в экспериментах по отжигу облучённых образцов V [9—13] в температурном интервале 170—200 К и соответствует энергии активации ~0,5 эВ [5].

В [13] было проведено моделирование кинетики термодесорбции He из облучённых ионами He⁺ образцов V и Nb с использованием теоретической модели, учитывающей влияние примесей кислорода на кинетику диффузии вакансий и атомов He. В результате обработки экспериментальных данных было найдено, что миграция вакансий в кристаллах V и Nb имеет место при температурах 200 и 280 К и характеризуется энергиями активации 0,47 и 0,55 эВ соответственно. Эти результаты находятся в полном согласии с измерениями стадий отжига облучённых образцов [5] и в очередной раз подтверждают вывод, согласно которому миграция вакансий в кристалле V (Nb, Ta) имеет место на стадии III отжига [5].

По результатам аппроксимации экспериментальных измерений в [13] для коэффициента диффузии вакансий в кристалле V при температуре в интервале 150—300 К было найдено

$$D_{\text{Вак}}(T) = 10^{-3} \exp(-0,47 \pm 0,03 \text{ эВ}) \beta \text{ см}^2/\text{с}. \quad (24)$$

Зависимость (24) при $E_{\text{Вак}}^{\text{М}} = 0,47$ эВ изображена на рис. 9 пунктирной линией. Область ошибок функции (24) при $T = 200$ К находится в пределах затенённого ромба в правом нижнем углу рис. 9. Результаты МД-расчёта коэффициента диффузии вакансий данной работы и аппроксимирующая их кривая (12) прекрасно согласуются с экспериментальной кривой (24) в пределах погрешностей обоих методов (см. рис. 9).

В рамках дискуссии о величине энергии миграции вакансий в кристалле V нельзя не отметить результаты [26], где были проведены расчёты энергии миграции вакансий в группе переходных ОЦК-металлов в рамках метода статистики решётки с использованием формализма функций Грина. Результаты этой работы оказались в хорошем согласии с экспериментальными оценками энергии миграции вакансий на стадии III отжига [5] по всей группе исследованных переходных металлов. Последнее обстоятельство даёт серьёзные основания в пользу достоверности рассчитанных в [26] величин. В частности, для кристалла V было получено $E_{\text{Вак}}^{\text{М}} = 0,47$ эВ, что почти в точности совпадает с рассчитанной в данной работе величиной и результатами экспериментальных измерений [5, 13].

На основании результатов проведённого анализа можно сделать вывод, что рекомендуемые в [1, 2] оценки для энергии миграции вакансий в группе V(a) переходных ОЦК-металлов являются завышенными, по крайней мере, вдвое по сравнению с измерениями, выполненными с использованием рассмотренных независимых методов исследования.

Одной из наиболее вероятных причин рассогласования предложенной в [1, 2] модели с экспериментом [5, 13, 42—44] и результатами ТФЭП-расчётов [6—8] является то, что при анализе результатов экспериментальных измерений недостаточно полно учитывалось влияние на измеряемые методом САП равновесные концентрации вакансий высокорастворимых в кристалле V примесных атомов внедрения (в основном O, C, N), образующих стабильные комплексы с вакансиями. Эффект заключается в том, что атомы примесей внедрения не занимают вакантные узлы решётки, а располагаются в ближайших к вакансии октаэдрических позициях. В рамках метода САП такие комплексы почти неотличимы от свободных вакансий. В результате измеряемые температурные зависимости равновесной концентрации вакансий оказываются завышенными по сравнению с их истинным значением в беспримесном кристалле. Здесь уместно отметить аналогию с влиянием примесей C на измеряемые параметры вакансий в кристалле Fe [45]. В [45] был разработан метод обработки результатов экспериментальных измерений равновесной концентрации вакансий в Fe методом САП с учётом образования углерод-вакансионных C—Вак-пар. Для энергии образования вакансий в ферромагнитной фазе Fe было найдено $2,0 \pm 0,2$ эВ, что приблизительно на 0,5 эВ расходится с результатами ряда предыдущих измерений методом САП [45]. Наблюдаемая разница теоретически может быть связана [45] с энергией связи C—Вак-комплексов, которая по разным оценкам составляет 0,4—1,0 эВ в Fe [45].

В случае металлов V (Nb, Ta) роль атомов углерода (C), имеющего доминантную роль в формировании свойств сталей, играют высоко растворимые в металлах V(a) группы примеси кислорода (O) (возможно, при участии атомов C, N, H), которые так же, как и в случае твёрдых Fe—C-растворов, образуют устойчивые комплексы с вакансиями. Эта аналогия даёт серьёзные основания полагать, что результаты измерений энергии образования вакансий в [1, 2] занижены примерно на величину энергии связи O—Вак-комплексов. Продолжая эти рассуждения, можно получить оценку энергии связи O—Вак-комплексов в V. Принимая (по результатам ТФЭП-расчётов [6—8]) для энергии образования вакансии 2,55 эВ и сравнивая с измерениями [1] энергии образования вакансий 1,9—2,3 эВ, получим оценку 0,25—0,65 эВ для энергии связи O—Вак-комплексов в кристалле V.

К сожалению, никаких экспериментальных или теоретических оценок характеристик O—Вак-комплексов в кристалле V в литературе пока не удалось найти. Однако в рамках предложенной в данной работе концепции, определяющей поведение STD в кристалле V, некоторые сведения о свойствах O—Вак-комплексов можно получить из анализа спектров отжига облучённых образцов V, содержащих варьируемые количества примесей O, N. В интервале температур между температурой стадии III отжига (~180 K) и температурой стадий, отвечающих свободной миграции примесей внедрения C, O, N [10] 450—650 K, при температурах 290 и 350 K отчётливо наблюдаются пики отжига, интенсивность которых растёт с увеличением концентрации примесей внедрения [9—12]. Такое поведение с большой вероятностью можно объяснить процессами термической диссоциации образовавшихся на стадии III различных пространственных конфигураций O—Вак-комплексов в соответствии с реакцией $(O—Вак)^i \rightarrow O + Вак^{свободная}$, где i — индекс, нумерующий пространственные конфигурации O—Вак-комплексов в порядке уменьшения их энергии связи ($i = 1$ для наиболее устойчивой конфигурации). Учитывая, что при рассматриваемых температурах 290 и 350 K примеси внедрения практически неподвижны, энергия диссоциации O—Вак-комплексов определяется соотношением $E_{(O—Вак)^i}^{Diss} = E_{(O—Вак)^i}^B + E_{Вак}^M$. Принимая для энергии миграции вакансий величину 0,45 эВ и используя обоснованное в [46] полуэмпирическое соотношение, связывающее температуру стадии отжига с энергией активации процесса, для энергии связи O—Вак-комплексов, диссоциирующих на стадиях отжига при 290 и 350 K, получим 0,28 и 0,44 эВ соответственно. Последняя величина, вероятно, отвечает диссоциации наиболее устойчивых комплексов. Эти результаты на количественном уровне подтверждают сделанные предположения о влиянии примесей внедрения на равновесную концентрацию вакансий в кристалле V и, как следствие, на измеряемые величины энергии образования вакансии методом САП.

Для сравнения с результатами данной работы и экспериментом на рис. 9 представлены результаты МД-расчётов в данной работе и расчётов [8, 25] температурных зависимостей $D_{Вак}^*(T)$. В правой части рис. 9 показано положение на температурной оси экспериментально наблюдаемой температуры T_{III} стадии отжига III в кристалле V [5, 9—13], ширина рамки, ограничивающей надпись, соответствует экспе-

риментальной погрешности определения T_{III} . В [8, 25] использовались потенциалы, разработанные в рамках модифицированного формализма Финниса—Синклера [47]. При определении параметров потенциала [8] проводилась процедура подгонки к результатам ТФЭП-расчётов ряда характеристик СМА и вакансий в кристалле V. Для энергии образования вакансии в этой работе было получено 2,49 эВ, а для статического миграционного барьера $\sim 0,78$ эВ. На рис. 9 штриховой линией показана зависимость Аррениуса, аппроксимирующая результаты МД-расчётов [8], в соответствии с которой энергия миграции вакансии равна 1,12 эВ [8], т.е. наблюдается значительная разница между рассчитанными значениями статического и динамического барьеров для энергии миграции вакансии. Кроме того, рассчитанное по данным [8] значение энергии активации самодиффузии в кристалле V по моновакансиям $E_{\text{Вак}}^{\text{SD}} = E_{\text{Вак}}^{\text{F}} + E_{\text{Вак}}^{\text{M}} = 3,71$ эВ не согласуется с экспериментальным значением этой величины 3,1—3,2 эВ [3, 4]. Эти результаты заставляют сомневаться в адекватности описания межатомных взаимодействий в кристалле V потенциалом [8], в котором одним из основных условий его разработки являлось требование минимальности энергии образования гантели $\langle 111 \rangle$ среди всех возможных конфигураций СМА (ср. раздел «Потенциал межатомного взаимодействия в кристалле ванадия»).

Собственные межузельные атомы. В экспериментах с отжигом облучённых образцов обнаруживается сложная структура стадии I отжига (наличие подстадий I_A, I_B, I_C, I_D, I_E) в тугоплавких ОЦК-металлах (V [9—13], Nb [9, 10, 13, 48, 49], Ta [10, 48, 49], Cr [50, 51], W [10, 52—55], Mo [12, 56—60]), качественно очень подобная наблюдаемой структуре стадии I в хорошо исследованном ОЦК Fe [56, 61—65]. В соответствии с общепринятой интерпретацией стадии I отжига наличие стадий I_{A-D} объясняется коррелированной миграцией СМА с последующей рекомбинацией близких пар «вакансия—СМА» и некоррелированной миграцией стабильной конфигурации СМА на стадии I_E . В отличие от результатов этих наблюдений ТФЭП-расчёты предсказывают поглощение на стоках большинства СМА при очень низкой температуре (ниже 5—10 К). Однако согласно перечисленным экспериментам отжиг 50—80% дефектной структуры облучённых при низкой температуре металлов наблюдается только при достижении температуры отжига в интервале около 70—120 К. На основании этих данных результаты ТФЭП-расчётов в отношении относительной стабильности различных конфигураций СМА в переходных немагнитных ОЦК-металлах требуют критического анализа причин несоответствия с экспериментом.

На рис. 10 систематизированы полученные в данной работе и имеющиеся в литературе [8, 25, 27] результаты расчёта температурных зависимостей коэффициентов диффузии $D_{\text{СМА}}^{\text{d}}$ и $D_{\text{СМА}}^*$ на графике, охватывающем интервал температур от температуры активации стадии I_E отжига облучённых образцов V до температуры плавления V. В правой части рис. 10 указано положение стадии I_E отжига в V, которая в соответствии с принятой в данной работе моделью, основанной на экспериментальных данных [5, 2—9], отвечает свободной миграции СМА в V. Ширина рамки, ограничивающей надпись на рис. 10, соответствует экспериментальной погрешности определения температуры стадии I_E .

Полученная МД-методом в данной работе зависимость $D_{\text{СМА}}^*(T)$ испытывает перегиб при температуре $T_{tr} \cong 550$ К и с достаточной для практических целей точностью на интервалах 0 К — T_{tr} и $T_{tr} - 2000$ К может быть представлена зависимостями Аррениуса:

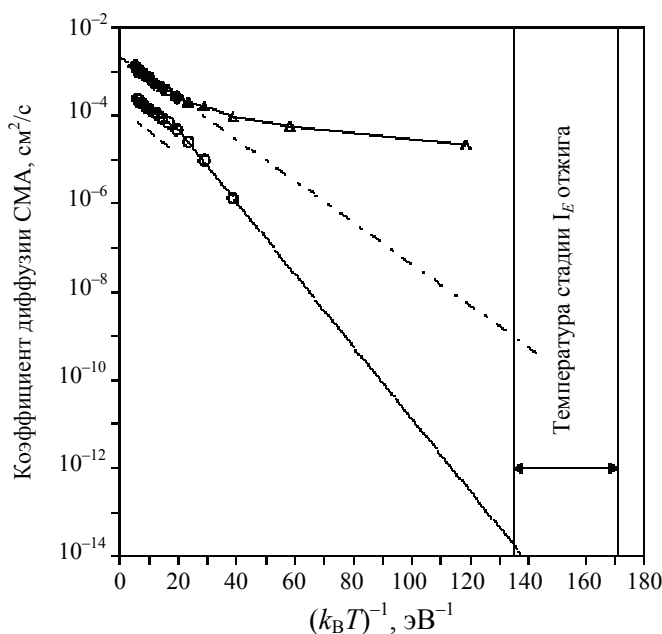


Рис. 10. Компиляция результатов МД-расчётов температурной зависимости коэффициента диффузии СМА в кристалле V: \circ — результаты расчёта коэффициента диффузии $D_{\text{СМА}}^*$ данной работы; — — аппроксимации (25) и (26); $\blacklozenge, \blacktriangle$ — результаты расчётов $D_{\text{СМА}}^{\text{d}}$ [8] и [27] соответственно; $-\cdot-\cdot-$ — аррениусовская аппроксимация данных [8] и [27] при $T > 600$ К; $-\cdot-\cdot-$ — результаты расчёта $D_{\text{СМА}}^*$ [25]

$$D_{\text{СМА}}^*(T) = 2,66 \cdot 10^{-3} \exp(-0,196 \text{ эВ})\beta \text{ см}^2/\text{с} \text{ при } 0 < T < T_{\text{tr}}; \quad (25)$$

$$D_{\text{СМА}}^*(T) = 4,59 \cdot 10^{-4} \exp(-0,115 \text{ эВ})\beta \text{ см}^2/\text{с} \text{ при } T_{\text{tr}} < T < 2000 \text{ К}. \quad (26)$$

Первый интервал (25) отвечает характерным температурам, при которых проводятся измерения стадий отжига микроструктуры закалённых и облучённых образцов, обусловленных протеканием процессов диффузии, кластерообразования и диссоциации комплексов дефектов с участием СТД и примесных атомов. Второй интервал (26) соотносится с температурами, при которых проводятся исследования самодиффузии, термической ползучести, равновесной концентрации дефектов методом САП, сегрегации компонентов сплавов на межфазовых границах, кинетики зарождения фазовых выделений и последующей их коалесценции по механизму Оствальда и др.

В [25] изучался коэффициент диффузии $D_{\text{СМА}}^d$ в температурном интервале 500—2000 К с использованием модифицированного в отталкивательной области потенциала типа Финниса—Синклера [47], предсказывающего стабильность гантели $\langle 110 \rangle$. Результаты расчёта аппроксимированы в [25] зависимостью (пунктир на рис. 10) $D_{\text{СМА}}^*(T) = 1,423 \cdot 10^{-4} \exp(-0,116 \text{ эВ})\beta \text{ см}^2/\text{с}$. В пределах рассмотренного в [25] интервала температур этот результат согласуется с данной работой по величине энергии активации, однако предэкспоненциальный фактор в 3 раза меньше. Принципиально иное поведение температурной зависимости коэффициента диффузии СМА $D_{\text{СМА}}^d$ по сравнению с рассчитанной в данной работе зависимостью демонстрируют МД-расчёты [8, 27], в которых моделирование диффузии СМА проводилось с использованием модифицированных потенциалов типа Финниса—Синклера, параметры которых определялись из условия подгонки к результатам ТФЭП-расчётов [8, 27], предсказывающих стабильность гантели $\langle 111 \rangle$. Результаты этих работ демонстрируют сильную нелинейность температурных зависимостей $D_{\text{СМА}}^d$ в координатах Аррениуса, однако знак кривизны противоположен кривизне рассчитанной в данной работе зависимости для $D_{\text{СМА}}^*$ (см. рис. 10). Причины такого кардинального различия можно понять на основе следующих соображений. Все потенциалы в области температур $T > 600 \text{ К}$ дают примерно одну и ту же энергию активации в пределах 0,10—0,13 эВ (см. рис. 10). При более низких температурах, как теоретически показано в [66], наклон кривых определяется разностью энергий образования $\Delta E = E_{\langle 111 \rangle \text{СМА}}^F - E_{\langle 110 \rangle \text{СМА}}^F$ гантельных конфигураций $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ СМА. При $\Delta E < 0$ миграция СМА в подавляющей степени определяется диффузией по краудионному механизму вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ и характеризуется величиной энергетического барьера меньше энергии термических флуктуаций. Коэффициент диффузии в этом случае не описывается законом Аррениуса и, как показано в [24], может быть представлен в виде линейной зависимости от температуры. Типичным примером такого поведения $D_{\text{СМА}}^d$ являются представленные на рис. 10 температурные зависимости, построенные по результатам МД-расчётов [8, 27], для которых $\Delta E = -0,28 \text{ эВ}$ и $\Delta E = -0,46 \text{ эВ}$ соответственно [8]. Эффективные энергии миграции СМА в этом случае приблизительно равны энергии миграции гантели $\langle 111 \rangle \sim 0,02 \text{ эВ}$. Рассчитанный в данной работе потенциал предсказывает стабильность гантели $\langle 110 \rangle$, при этом $\Delta E = 0,43 \text{ эВ}$ и, как следствие, доминирующим механизмом диффузии СМА при низких температурах является рассмотренный в разделе «МС-расчёты: собственные межузельные атомы» механизм I перемещения гантели $\langle 110 \rangle$ с энергией активации около 0,2 эВ (25).

Известным экспериментальным методом оценки энергии миграции СМА в металлах при высоких температурах является метод измерения температурной зависимости предельной концентрации дислокационных петель, образующихся при облучении в высоковольтном электронном микроскопе [16, 67]. В [16] для энергии миграции СМА в чистом кристалле V в температурном интервале 300—500 К этим методом было получено $E_{\text{СМА}}^M = 0,21 \text{ эВ}$. Нельзя не отметить, что эта величина очень близка к результатам экспериментальных оценок энергии миграции дефектов на стадии I_E отжига облучённых образцов V. Такое согласие было бы весьма удивительным, если бы результаты измерений [16] не подтверждались измерениями для других металлов. Для сравнения в [68, 69] тем же методом для кристаллов Fe и высококислотного W было найдено $E_{\text{СМА}}^M = 0,26 \pm 0,02 \text{ эВ}$ и $E_{\text{СМА}}^M = 0,15 \text{ эВ}$ соответственно. В отличие от кри-

сталла V поведение СМА в кристаллах Fe и W на стадии I отжига облучённых образцов исследовано значительно более подробно. В случае Fe нет никаких сомнений в том, что энергия миграции СМА в этом металле находится в пределах $0,28 \pm 0,03$ эВ [56, 61—65]. В [52—55] было установлено, что стадия I_E в W локализуется в интервале температур 40—80 К, которому отвечает миграция гантели $\langle 110 \rangle$ с энергией активации 0,1—0,2 эВ. Таким образом, результаты измерений [16] дают дополнительное свидетельство в пользу рассчитанного в данной работе МД-методом значения для энергии миграции СМА в кристалле V 0,196 эВ при температуре $T \leq T_{tr}$ (25).

Представляется важным отметить также следующее обстоятельство. Для энергии образования стабильной конфигурации СМА в кристалле V в данной работе получено $E_{СМА}^F = 3,165$ эВ. При этом для энергии миграции СМА при $T > T_{tr}$ МД-методом получено $E_{СМА}^M = 0,115$ эВ (26). Энергия активации самодиффузии по механизму миграции СМА определяется суммой $E_{СМА}^{SD} = E_{СМА}^F + E_{СМА}^M$. По результатам данной работы $E_{СМА}^{SD} = 3,280$ эВ в кристалле V. Сравнивая эту величину с экспериментально измеренным значением энергии активации самодиффузии в кристалле V, которая согласно измерениям [3, 4] находится вблизи 3,1—3,2 эВ, можно предположить, что СМА способны давать заметный вклад в самодиффузию в кристалле V. Однако окончательно этот вопрос может быть решён только после дополнительной оценки энтропии образования и миграции СМА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в данной работе результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Наиболее предпочтительной представляется концептуальная модель кристалла V, в основании которой лежат базисные свойства его собственных точечных дефектов (СТД):

— миграция вакансий имеет место на стадии III отжига облучённых образцов, экспериментально наблюдаемой при 170—200 К, и характеризуется энергией активации $E_{Вак}^M = 0,45 \pm 0,05$ эВ;

— энергия образования вакансии находится в пределах $E_{Вак}^F = 2,6 \pm 0,2$ эВ;

— свободная миграция наиболее стабильной конфигурации собственного межузельного атома (СМА) имеет место на стадии I_E отжига, наблюдаемой при температуре 70—90 К, и характеризуется энергией активации $E_{СМА}^M = 0,19 \pm 0,03$ эВ;

— наиболее вероятной стабильной конфигурацией СМА является гантель $\langle 110 \rangle$.

2. В рамках полуэмпирической модели переходных металлов [15] получен потенциал взаимодействия атомов в кристалле V, параметры которого рассчитаны с учётом требования максимально точной подгонки вычисленных МС-методом характеристик СТД к сформулированному в п. 1 данного раздела набору их экспериментально измеренных значений. МС-методом получены характеристики СТД в кристалле V при $T = 0$: $E_{Вак}^F = 2,785$ эВ, $E_{Вак}^M = 0,423$ эВ, $E_{СМА}^F = 3,165$ эВ, $E_{СМА}^M = 0,168$ эВ.

3. МД-методом рассчитаны температурные зависимости частоты скачков и коэффициентов диффузии СТД в температурных диапазонах 1200—2200 К для вакансии и 300—2000 К для СМА. Получены аналитические выражения (10)—(16), (20)—(22), аппроксимирующие расчётные значения температурных зависимостей коэффициентов диффузии, частот скачков и корреляционных факторов СТД.

4. Рассчитанные для вакансии энергии образования и миграции хорошо согласуются с результатами анализа значительного массива экспериментальных данных и ТФЭП-расчётов. Рассчитанная МД-методом энергия миграции вакансии в V 0,45 эВ близка к величине 0,423 эВ, рассчитанной МС-методом.

5. Температурная зависимость коэффициента диффузии СМА в кристалле V не является линейной в координатах Аррениуса. При температуре выше 550 К механизм диффузии СМА является смешанным и характеризуется наложением краудионного механизма и трёхмерного механизма миграции гантельной конфигурации $\langle 110 \rangle$ СМА в позиции ближайших соседей. С уменьшением температуры от точки плавления до 300 К эффективная энергия миграции СМА возрастает от 0,1 до 0,2 эВ. При температуре ниже 550 К доминирующим является механизм трёхмерной диффузии гантельной конфигурации $\langle 110 \rangle$ СМА. Вычисленная энергия миграции СМА при низкой температуре (0,2 эВ) согласуется с энергией активации

миграции СМА, оцененной по температуре стадии отжига I_E в кристалле V (~ 80 К) [9—12], и с результатами измерений [16]. На основании полученных расчётных данных подтверждается основанный на экспериментальных наблюдениях вывод, что на стадии I_E имеет место миграция стабильной гантельной конфигурации $\langle 110 \rangle$ СМА, а метастабильные гантели $\langle 100 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$ мигрируют при низкой температуре ($T < 10$ К) с низкой энергией активации (меньше $\sim 0,02$ эВ) в согласии с экспериментальными наблюдениями [17].

б. Полученные в данной работе результаты относительно энергии миграции и симметрии стабильной конфигурации СМА в кристалле V качественно не согласуются с результатами ТФЭП-расчётов [6—8]. Результаты расчётов, выполненных в рамках различных приближений ТФЭП, не могут рассматриваться как достоверные в отношении диффузионных и кристаллографических характеристик различных конфигураций СМА (сильно возмущающих решётку и электронную структуру) в немагнитных переходных ОЦК-металлах.

Работа выполнена при частичной (АБС и ПАС) поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственных контрактов № 14.740.11.0162 и № 02.740.11.0468.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Maier K., Peo M., Saile B., Schaefer H.E., Seeger A.** High-temperature positron annihilation and vacancy formation in refractory metals. — *Philos. Mag. A*, 1979, vol. 40, p. 701—728.
2. **Janot C., George B., Delcroix P.** Point defects in vanadium investigated by Mössbauer spectroscopy and positron annihilation. — *J. Phys. F*, 1982, vol. 12, p. 47—58.
3. **Peart R.F.** Diffusion of V^{48} and Fe^{59} in vanadium. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, vol. 26, p. 1853—1861.
4. **Pelleg J.** Self diffusion in vanadium single crystals. — *Philos. Mag.*, 1974, vol. 29, p. 383—393.
5. **Schultz H.** — In: H. Ullmaier (Ed.). *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III. Crystal and Solid State Physics, vol. 25, Atomic Defects in Metals.* — Berlin: Springer-Verlag, 1991.
6. **Han S., Zepeda-Ruiz L.A., Ackland G.J., Car R., Srolovitz D.J.** Interatomic potential for vanadium suitable for radiation damage simulations. — *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 93, p. 3328—3335.
7. **Nguyen-Manh D., Dudarev S.L., Horsfield A.P.** Systematic group-specific trends for point defects in bcc transition metals: an ab initio study. — *J. Nucl. Mater.*, 2007, vol. 367—370, p. 257—262.
8. **Mendelev M.I., Han S., Son W., Ackland G.J., Srolovitz D.J.** Simulation of the interaction between Fe impurities and point defects in V. — *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 76, p. 214105.
9. **Takamura S., Okuda S.** Recovery of fast neutron irradiated niobium and vanadium at low temperature. — *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1973, vol. 35, p. 750.
10. **Brown B.S., Blewitt T.H., Scott T.L., Klank A.C.** Low-temperature fast-neutron radiation damage studies in superconducting materials. — *J. Nucl. Mater.*, 1974, vol. 52, p. 215—228.
11. **Klabunde C.E., Redman J.K., Southern A.L., Coltman R.R. Jr.** Thermal and fission neutron damage in vanadium. — *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1974, vol. 21, p. 303—307.
12. **Vajda P., Biget M.** Low-temperature fission neutron damage in vanadium and molybdenum. — *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1974, vol. 23, p. 251—260.
13. **Van Veen A., Eleveld H., Clement M.** Helium impurity interactions in vanadium and niobium. — *J. Nucl. Mater.*, 1994, vol. 212—215, p. 287—292.
14. **Evans J.H.** — EURATOM/UKAEA Fusion Report № 499, 2003.
15. **Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М.** Кристаллографические, энергетические и кинетические характеристики собственных точечных дефектов и их кластеров в ОЦК железе. 1. Полуэмпирическая модель ОЦК железа и потенциал межатомного взаимодействия. — *ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы*, 2006, т. 1(66), с. 129—150.
16. **Hayashi T., Fukumoto K., Matsui H.** Study of point defect behaviors in vanadium and its alloys by using HVEM. — *J. Nucl. Mater.*, 2000, vol. 283—287, p. 234—238.
17. **Coltman R.R. Jr., Klabunde C.E., Redman J.K., Williams J.M.** Damage recovery in vanadium between 3.8—6.0 K. — *Radiat. Eff.*, 1975, vol. 24, p. 69—70.
18. **Sivak A.B., Chernov V.M., Romanov V.A., Sivak P.A.** Kinetic Monte-Carlo simulation of self-point defect diffusion in dislocation elastic fields in bcc iron and vanadium. — *J. Nucl. Mater.*, 2011, vol. 417, p. 1067—1070.
19. **Bangwei Z., Yifang O., Shuzhi L., Zhanpeng J.** An analytic MEAM model for all BCC transition metals. — *Physica B*, 1999, vol. 262, p. 218—225.
20. **Zhang J.-M., Chen G.-X., Xu K.-W.** Self-diffusion of BCC transition metals calculated with MAEAM. — *Physica B*, 2007, vol. 390, p. 320—324.
21. **Hu W., Shu X., Zhang B.** Point defect properties in body-centered cubic transition metals with analytic EAM interatomic potentials. — *Comp. Mater. Sci.*, 2002, vol. 23, p. 175—189.

22. **Guellil A.M., Adams J.B.** The application of the analytic embedded atom method to bcc metals and alloys. — *J. Mater. Res.*, 1992, vol. 7, p. 639—652.
23. **Harder J.M., Bacon D.J.** Point-defect and stacking-fault properties in body-centred-cubic metals with n -body interatomic potentials. — *Philos. Mag. A*, 1986, vol. 54, p. 651—661.
24. **Dudarev S.L.** The non-Arrhenius migration of interstitial defects in bcc transition metals. — *C. R. Physique*, 2008, vol. 9, p. 409—417.
25. **Morishita K., Diaz de la Rubia T., Alonso E., Sekimura N., Yoshida N.** A molecular dynamic simulation study of small cluster formation and migration in metals. — *J. Nucl. Mater.*, 2000, vol. 283—287, p. 753—757.
26. **Schober H.R., Petry W., Trampenau J.** Migration enthalpies in FCC and BCC metals. — *J. Phys.: Condens. Mater.*, 1992, vol. 4, p. 9321—9338.
27. **Zepeda-Ruiz L.A., Rotter J., Wirth B.D., Car R., Srolovitz D.J.** Self-interstitial transport in vanadium. — *Acta Mater.*, 2005, vol. 53, p. 1985—1994.
28. **Wills J.M., Harrison W.A.** Interatomic interactions in transition metals. — *Phys. Rev. B*, 1983, vol. 28, p. 4363—4373.
29. **Харрисон У.** Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. Пер. с англ. Т. 2. — М.: Мир, 1983.
30. **Bolef D.I., Smith R.E., Miller J.G.** Elastic properties of vanadium. I. Temperature dependence of the elastic constants and the thermal expansion. — *Phys. Rev. B*, 1971, vol. 3, p. 4100—4108.
31. **Жарков В.Н., Калинин В.А.** Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. — М.: Наука, 1968.
32. **High-velocity impact phenomena.** Ed. by Kinslow R. — New York and London: Academic Press, 1970, p. 538.
33. **Biersack J.P., Ziegler J.F.** Refined universal potentials in atomic collisions. — *Nucl. Instr. and Meth.*, 1982, vol. 194, p. 93—100.
34. **Johnson R.A., Wilson W.D.** — In: *Proc. of Intern. Conf. on Lattice Defects*. Ed. by P.C. Gehlen, J.R. Beeler, R.J. Jaffee. — New York: Plenum Press, 1972, p. 301.
35. **Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М.** Кристаллографические, энергетические и кинетические характеристики собственных точечных дефектов и их кластеров в ОЦК железе. 2. Основные соотношения для расчета характеристик дефектов и результаты тестирования используемой модели. — *ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы*, 2006, т. 1(66), с. 151—171.
36. **Verlet L.** Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. — *Phys. Rev.*, 1967, vol. 159, p. 98—103.
37. **Osetsky Yu.N.** Atomistic study of diffusional mass transport in metals. — *Defect and Diffusion Forum*, 2001, vol. 188—190, p. 71—92.
38. **Guinan M.W., Stuart R.N., Borg R.J.** Fully dynamic computer simulation of self-interstitial diffusion in tungsten. — *Phys. Rev. B*, 1977, vol. 15, p. 699—710.
39. **Manning J.R.** Diffusion kinetics for atoms in crystals. — Toronto, Canada: D. Van Nostrand Company, 1968.
40. **Сивак А.Б., Романов В.А., Чернов В.М.** Диффузионные характеристики собственных точечных дефектов в ОЦК-железе. — *Перспективные материалы*, 2009, вып. 6, с. 5—11.
41. **Allnatt A.R., Lidiard A.B.** Atomic Transport in Solids. — Cambridge University Press, 1993.
42. **Sielemann R., Metzner H., Butt R., Klaumunzer S., Haas H., Vogl G.** Free migration of vacancies in niobium at 250 K. — *Phys. Rev. B*, 1982, vol. 25, p. 5555—5558.
43. **Sielemann R., Metzner H., Hunger E., Klaumunzer S.** Migration of vacancies in tantalum and stage III recovery in refractory bcc metals observed by PAC. — *Physics Letters A*, 1986, vol. 117, p. 87—91.
44. **Hautojarvi P., Huomo H., Puska M., Vehanen A.** Vacancy recovery and vacancy-hydrogen interaction in niobium and tantalum studied by positrons. — *Phys. Rev. B*, 1985, vol. 32, p. 4326—4331.
45. **De Schepper L., Segers D., Dorikens-Vanpraet L., Dorikens M., Knuyt G., Stals L.M., Moser P.** Positron annihilation on pure and carbon-doped α -iron in thermal equilibrium. — *Phys. Rev. B*, 1983, vol. 27, p. 5257—5269.
46. **Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М.** Кристаллографические, энергетические и кинетические характеристики собственных точечных дефектов и их кластеров в ОЦК железе. 3. Вакансии. — *ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы*, 2006, т. 1(66), с. 172—187.
47. **Finnis M.W., Sinclair J.E.** A simple empirical N -body potential for transition metals. — *Philos. Mag. A*, 1984, vol. 50, p. 45—55 (Erratum, *Philos. Mag. A*, 1986, vol. 53, p. 161); **Prönnecke S., Caro A., Victoria M., Diaz de la Rubia T., Guinan M.W.** The effect of electronic energy loss on the dynamic of thermal spikes in Cu. — *J. Mater. Res.*, 1991, vol. 6, p. 483—491.
48. **Schwirtlich I.A., Petzold J., Schultz H.** Resistivity recovery in niobium and tantalum following electron irradiation near 5 and 8 K. — *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1987, vol. 104, p. 297—314.
49. **Dausinger F., Fuss J., Schweikhardt J., Schultz H.** Free migration of self-interstitials in BCC refractory metals. — *J. Nucl. Mater.*, 1978, vol. 69&70, p. 689—692.
50. **Takamura S., Kobiyama M.** Internal friction of chromium single crystal after neutron irradiation at low temperature. — *Rad. Effects Def. Sol.*, 1984, vol. 81, iss. 3 & 4, p. 231—242.
51. **Biget M., Maury F., Vajda P., Lucasson A., Lucasson P.** Atomic displacements in low temperature irradiated chromium crystals. — *Le Journal de Physique*, 1979, vol. 40, p. 293—298.
52. **Neely H.H., Keefer D.W., Sosin A.** Electron irradiation and recovery of tungsten. — *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1968, vol. 28, p. 675—682.
53. **DiCarlo J.A., Snead C.L., Jr., Goland A.N.** Stage-I interstitials in electron-irradiated tungsten. — *Phys. Rev.*, 1969, vol. 178, p. 1059—1072.
54. **Nihoul J.** — In: *Radiation Damage in Reactor Materials*. — Vienna: International Atomic Energy Agency, 1969, vol. 1, p. 3.
55. **Takamura S., Hanada R., Okuda S., Kimura H.** Recovery of low-temperature fast neutron irradiated tungsten. — *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1971, vol. 30, p. 1091—1095.

56. **Hivert V., Pichon R., Bilder H., Bichon P., Verdone J., Dautreppe D., Moser P.** Internal friction in low temperature irradiated bcc metals. — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1970, vol. 31, p. 1843—1855.
57. **De Jong M., Wensink B.L.** On the anelastic after-effect in electron-irradiated molybdenum. — *Phys. Lett. A*, 1965, vol. 17, p. 200—202.
58. **Coltman R.R., Klabunde C.E., Redman J.K.** Recovery in stages I and II of thermal and fission irradiated molybdenum. — In: *Proc. Intern. Conf. on Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals. Gatlinburg, 1975.* Eds. M.T. Robinson and F.W. Young Jr. (CONF-751006. Natl. Techn. Inf. Service, Springfield, VA, 22161), p. 445.
59. **Takamura S., Maeta H., Okuda S.** Recovery of fast neutron irradiated molybdenum at low-temperature. — *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1968, vol. 25, p. 418—420.
60. **Hanada R., Takamura S., Okuda S., Kimura H.** Recovery of fast neutron irradiated molybdenum. — *Mater. Trans.*, 1970, vol. 11, p. 434—439.
61. **Sato A., Mitsuji M.** Recovery of irradiation induced defects in high-purity iron and iron-carbon solid solutions. — *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1974, vol. 22, p. 253—260.
62. **Neely H.H., Keefer D.W.** Resistivity studies of electron irradiated iron. — *Phys. Stat. Sol.*, 1967, vol. 24, p. 217—220.
63. **Schaffer H.E., Butteweg D., Dander W.** Defects in high purity iron after 27 K electron irradiation. — In: *Proc. Intern. Conf. on Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals. Gatlinburg, 1975.* Eds. M.T. Robinson and F.W. Young Jr. (CONF-751006. Natl. Techn. Inf. Service, Springfield, VA, 22161), p. 463.
64. **Wells J.M., Russell K.C.** Stage I recovery in electron irradiated iron. — *Rad. Effects*, 1976, vol. 28, p. 157—167.
65. **Takaki S., Fuss J., Kugler H., Dedek U., Shultz H.** The resistivity recovery of high purity and carbon doped iron following low temperature electron irradiation. — *Rad. Effects*, 1983, vol. 79, p. 87—122.
66. **Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М.** Кристаллографические, энергетические и кинетические характеристики собственных точечных дефектов и их кластеров в ОЦК железе. 5. Собственные межузельные атомы. — *ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы*, 2006, т. 1(66), с. 202—222.
67. **Yoshida N., Kiritani M., Fujita F.E.** Electron radiation damage of iron in high voltage electron microscope. — *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1975, vol. 39, p. 170—179.
68. **Kiritani M., Yoshida N.** Free migration of interstitial atoms in metals. — *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1974, vol. 36, p. 613.
69. **Fukuzumi S., Yoshiie T., Satoh Y., Xu Q., Mori H., Kawai M.** Defect structural evolution in high purity tungsten irradiated with electrons using high voltage electron microscope. — *J. Nucl. Mater.*, 2005, vol. 343, p. 308—312.



Владимир Александрович Романов, с.н.с., к.ф.-м.н.; ГИЦ РФ «Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского», 249033, Обнинск, пл. Бондаренко, д. 1, Россия



Александр Борисович Сивак, с.н.с., к.ф.-м.н.; Институт физики токамаков НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия
Sivak_ab@nfi.riae.ru



Полина Александровна Сивак, инженер; Институт физики токамаков НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия



Вячеслав Михайлович Чернов, г.н.с., д.ф.-м.н., профессор; ОАО «Высокотехнологический НИИ неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», 123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а, Россия
chernov@bochvar.ru

Статья поступила в редакцию 11 марта 2012 г.
Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Термоядерный синтез, 2012, вып. 2, с. 60—80.