Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова»

Новоселов Иван Игоревич

Исследование диффузионных свойств материалов с помощью метода параллельных реплик

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: к.ф.-м.н. А. В. Янилкин

Москва – 2018

Общая характеристика работы

На протяжении последних десятилетий роль атомистического моделирования в материаловедении постоянно возрастает. Отчасти это обусловлено ростом доступных вычислительных мощностей, но во многом - и развитием методов моделирования. Благодаря активному развитию, в наши дни, атомистическое моделирование - это уже не просто вспомогательный инструмент, дополняющий эксперимент и облегчающий его интерпретацию, но полноценный метод исследования, опережающий экспериментальные работы во многих областях, например, в задаче поиска новых материалов или при исследовании свойств вещества в экстремальных условиях.

Одним из наиболее точных методов атомистического моделирования является молекулярная динамика. Она позволяет рассчитывать траектории движения отдельных атомов и молекул исследуемой системы. Платой за точность является высокая вычислительная сложность метода. Даже при текущем уровне развития вычислительных систем характерное время моделируемого процесса не превышает десятков пико- или десятков наносекунд, в зависимости от точности используемых моделей.

Высокая информативность и достоверность делает молекулярную динамику идеальным инструментом для исследования диффузионных процессов. Однако из-за высокой вычислительной сложности молекулярно-динамических расчетов прямое моделирование диффузионных процессов возможно только при достаточно высоких температурах, зачастую, существенно выше тех, что доступны эксперименту.

Для моделирования диффузии при более низких температурах могут быть использованы алгоритмы ускоренной молекулярной динамики. Наиболее точным из них является метод параллельных реплик (МПР). Поэтому данная работа посвящена развитию МПР и его использованию для исследования диффузионных свойств материалов.

Актуальность. Исследование диффузионных процессов актуально, поскольку диффузия является основным механизмом транспорта на атомных масштабах и, как следствие, определяет скорость многих физико-химических процессов. Информация о диффузионных свойствах, например, необходима для описания термически- и радиационно-индуцированной деградации материалов, сорбционных процессов, ионной проводимости.

Однако использование метода параллельных реплик для расчета диффузионных свойств материалов сопряжено с рядом сложностей. В частности, неизвестна ошибка метода и ее зависимость от внутренних параметров алгоритма. Также не исследована применимость метода для ускорения квантово-механических расчетов. Более того, отсутствует программная реализация метода, которая позволила бы провести соответствующее исследование.

Целью данной работы является развитие метода параллельных реплик, его адаптация для ускорения квантовой молекулярной динамики и применение для исследования процессов самодиффузии на примере алюминия, молибдена и гидрида титана. Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Исследовать влияние параметров метода параллельных реплик (МПР) на точность его работы. На основе полученной информации разработать методику подбора оптимального набора параметров.

2. Создать программную реализацию алгоритма МПР для ускорения квантово-механических расчетов. Провести ее апробацию путем расчета коэффициентов самодиффузии алюминия.

3. Определить механизмы и рассчитать коэффициенты диффузии водорода в гидридах титана различной стехиометрии.

4. Определить механизмы и рассчитать коэффициенты зереннограничной диффузии молибдена. На основе полученной информации рассчитать эффективные коэффициенты самодиффузии в поликристаллах.

5. Исследовать взаимодействие собственных междоузлий с межзеренными границами в молибдене, определить насыщаемость межзеренных границ как стока собственных дефектов.

Научная новизна. В ходе выполнения диссертационной работы получен ряд новых научных результатов. В частности, в первые показано, что:

1. Алгоритм детектирования событий, используемый в методе Параллельных Реплик, систематически недооценивает частоту их совершения. Предложена методика корректировки этой ошибки.

2. Для корректного описания кинетики самодиффузии алюминия в широком диапазоне температур необходимо учитывать зависимость энтальпии и энтропии образования вакансий от температуры, обусловленную эффектами ангармонизма.

3. Водород в стехиометрическом дигидриде титана диффундирует не только только за счет образования термических пар Френкеля, но и по механизму прямого обмена.

4. Ключевым этапом образования термических пар Френкеля является возбуждение водорода в октаэдрическое положение. В стехиометрическом дигидриде это состояние нестабильно, но может быть временно стабилизировано за счет тепловых колебаний решетки титана. Наличие структурных вакансий также стабилизирует водород в октаэдрическом состоянии.

5. Структура межзеренных границ может восстанавливаться при сегрегации собственных междоузлий. Причем симметричные границы восстанавливаются периодически по мере достижения определенной поверхностной плотности сегрегированных дефектов, в то время как восстановление асимметричных границ происходит нерегулярно.

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в в следующем:

- Продемонстрирована важность учета ангармонических поправок к энергии образования вакансий для корректного описания самодиффузии в алюминии.
- Установлены механизмы диффузии водорода в гидриде титана, а также их зависимость от температуры.
- Рассчитаны структуры собственных междоузлий на межзеренных границах различной структуры в молибдене, а также механизмы их диффузии вдоль границ.
- Показано, что межзеренные границы способны восстанавливать свою структуру при сегрегации собственных междоузлий. Как следствие, их можно считать ненасыщаемым стоком собственных точечных дефектов.

В то же время, результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы имеют и **практическую значимость**:

- Разработан вычислительный код, который может использоваться для ускорения квантовой молекулярной динамики методом параллельных реплик.
- Предложена и верифицирована методика корректировки ошибок, обусловленных использованием метода параллельных реплик. Она может использоваться для повышения точности результатов МПР расчетов.
- Рассчитаны коэффициенты диффузии водорода в гидриде титана, а также коэффициенты самодиффузии в поликристаллическом молибдене, которые могут использоваться для описания кинетики диффузионно-контролируемых процессов, протекающих в этих материалах.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Предложенное корректировочное выражение позволяет устранить систематическую ошибку, обусловленную дискретностью алгоритма детектирования событий используемого в методе параллельных реплик.

2. Разработана программная реализация метода параллельных реплик для ускорения квантовой молекулярной динамики. На примере самодиффузии алюминия и диффузии водорода в гидридах титана показано, что ее использование позволило существенно расширить область температур, доступных для моделирования диффузионных процессов.

3. В стехиометрическом дигидриде титана октаэдрическое состояние водорода нестабильно, но может быть временно стабилизировано за счет тепловых колебаний решетки титана. В субстехиометрическом дигидриде это состояние стабилизируется за счет взаимодействия со структурными вакансиями.

4. Межзеренные границы наклона способны восстанавливать свою структуру в результате сегрегации собственных междоузлий. Восстановление симметричных границ происходит по мере накопления значительной поверхностной плотности сегрегированных дефектов и сопровождается смещением плоскости границы. Восстановление асимметричных границ не требует высокой концентрации дефектов, поскольку происходит локально. Это может приводить не только к смещению, но и искривлению плоскости границы.

Личный вклад соискателя. Все результаты, приведенные в работе, получены автором лично.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы изложены в 5 статьях [1–5], все они опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК. Результаты настоящей работы также были доложены на 5 всероссийских и 9 международных конференциях. Список международных конференций: Фазовые превращения и прочность кристаллов, Черноголовка, Россия, 2012; X, XI, XII Международный уральский семинар “Радиационная физика металлов и сплавов”, Кыштым, Россия, 2013, 2015, 2017; Забабахинские Научные Чтения, Снежинск, Россия, 2014; Diffusion in Materials (DIMAT), Мюнстер, Германия, 2014; Electronic Structure Theory for the Accelerated Design of Structural Materials (ESTADSM), Москва, Россия, 2015; Multiscale Materials Modeling, Дижон, Франция, 2016; The Nuclear Materials Conference (NuMat), Монпелье, Франция, 2016.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, пяти глав, и Заключения. Работа изложена на 121 странице, включая 39 рисунков и 1 таблицу. Список

литературы содержит 126 наименований.

Краткое содержание диссертации

Во **введении** подробно обсуждается актуальность диссертационной работы, сформулирована цель исследования и задачи, которые необходимо решить для ее достижения. Также во введении отражена теоретическая и практическая значимость исследования, личный вклад соискателя и степень апробации результатов исследования.

В **первой главе** изложены основные положения континуальной и атомистической теории диффузии. Обсуждаются законы Фика, соотношение Эйнштейна-Смолуховского, а также связь коэффициента диффузии с частотой и длиной диффузионных скачков.

Во **второй главе** приведен обзор экспериментальных и теоретических методов исследования диффузионных свойств материалов. Экспериментальные методы включают анализ диффузии меченных атомов и различные техники спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Эксперименты по диффузии меченных атомов, как правило, проводятся при достаточно высоких температурах, поскольку восстановление концентрационного профиля метки атомов возможно только при достаточно большой диффузионной длине.

ЯМР измерения, напротив, проводится при более низких температурах, что обусловлено техническими особенностями спектрометров. Среди множества методик ЯМР существуют две наиболее распространенные: измерения в импульсном градиенте магнитного поля, либо спектроскопия времен релаксации (как правило, спин-решеточной). Первая техника позволяет оценить коэффициент диффузии напрямую, в то время как вторая использует дополнительные модели и предположения, что сказывается на точности получаемых результатов.

Теоретические методы исследования диффузионных процессов можно условно разделить на статические и динамические. Статические методы основываются на теории переходного состояния и исследуют процесс единичного диффузионного скачка. Одним из наиболее распространенных статических методов является метод упругой ленты. Он позволяет рассчитать энтальпию миграции, если известно положение атомов до и после скачка.

Идея динамических методов состоит в том, чтобы создать условия для естественного протекания диффузии. Например, создать вакансию в решетке алюминия и рассчитать траектории движения атомов системы. Тогда коэффициент диффузии можно рассчитать из скорости роста среднеквадратичного смещения атомов системы. Однако этот подход естественным образом наследует временные ограничения метода моделирования. Соответ-

ственно, динамический расчет коэффициентов диффузии возможен только выше некоторой температуры, при которой удастся пронаблюдать достаточное число диффузионных скачков.

Для моделирования диффузии при более низких температурах используют методы ускоренной молекулярной динамики: гипердинамику, метадинамику, температурно-ускоренную динамику и метод параллельных реплик (МПР). МПР является наиболее точным из этих методов, поскольку не требует построения потенциала смещения (в отличие от гипердинамики), правильно воспроизводит последовательность состояний, посещаемых системой, (в отличие от метадинамики), а также учитывает скоррелированные события и эффекты ангармонизма (в отличие от температурно-ускоренной динамики). Поэтому для исследования диффузионных процессов будет использован именно метод параллельных реплик.

Третья глава посвящена разработке и оптимизации метода параллельных реплик для ускорения квантовой молекулярной динамики (КМД). Поскольку КМД является одним из наиболее точных методов вычислительного материаловедения, прежде, чем ускорять ее с помощью МПР, необходимо удостовериться, что это не внесет существенных ошибок в результаты расчета. Для этого было проведено исследование влияния внутренних параметров МПР на результаты его работы.

Среди параметров алгоритма МПР можно выделить три основных: величину порогового смещения (Δ), точность сходимости алгоритма минимизации энергии системы (E_{diff}) и интервал между проверками на наличие событий (t_c). На примере диффузии вакансий в алюминии показано, что оптимальные значения Δ составляют $0.7-0.9$ от радиуса первой координационной сферы, а E_{diff} должен быть $< 10^{-4}$. Причем, неоптимальный выбор этих параметров ведет к ошибке в частоте регистрации событий ν_j величиной всего в несколько процентов.

Зависимость ν_j от t_c представлена на рис.1. Из графика видно, что в этом случае ошибка может составлять десятки процентов. Из рассмотрения диффузии как Пуассоновского процесса следует, что зависимость $\nu_j(t_c)$ должна иметь вид:

$$\nu_j(t_c) = \frac{1}{t_c}\left[1 - exp(-t_c\nu_d)\right] \tag{1}$$

где ν_d - частота реально совершенных диффузионных скачков. Из рис.1 следует, что, имея всего один свободный параметр (ν_d), выражение (1) отлично описывает результаты прямых расчетов. Следовательно, наблюдаемая зависимость $\nu_j(t_c)$ обусловлена дискретностью процедуры проверки на наличие событий. Выражая ν_d из (1), получим корректировочное выражение для частоты диффузионных скачков:

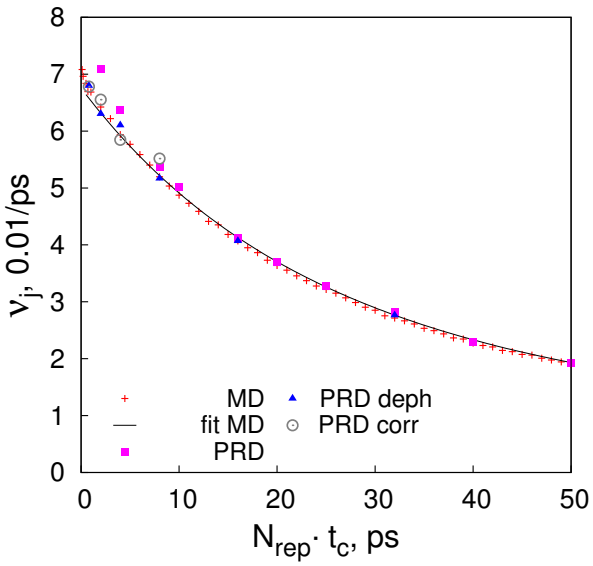

Рис. 1: Зависимость средней частоты регистрации событий от периода проверки на наличие событий. "MD" - обработка одной траектории; сплошная линия - интерполяция серии "MD" согласно выражению (1); "PRD" - МПР расчеты.

$$\nu_d = \frac{-\ln\left(1 - t_c \cdot \nu_j\right)}{t_c} \tag{2}$$

Обратите внимание, что, в случае МПР расчета на N_{rep} репликах, t_c в выражении (2) необходимо заменить на $t_c \cdot N_{rep}$.

Далее в главе 3 обсуждаются детали создания программной реализации МПР для ускорения квантовой молекулярной динамики. Описано применение различных способов организации программы, из них выбрана реализация, обладающая наибольшей отказоустойчивостью в условиях нестабильного функционирования вычислительного поля.

В **четвертой главе** разработанная реализация МПР используется для ускорения квантовой молекулярной динамики. Верификация вычислительного кода и метода в целом проводится на примере расчета коэффициентов самодиффузии алюминия. Затем исследуются механизмы и рассчитываются коэффициенты диффузии водорода в гидридах титана.

Выбор алюминия для верификации метода продиктован тем, что этот материал хорошо исследован. Однако, несмотря на это, в экспериментальных данных все же присутствуют некоторые противоречия. В частности, эксперименты по диффузии радиоактивной метки [6, 7] предсказывают бóльшие значения энергии активации самодиффузии, чем ЯМР измерения [8–10]. В литературе обсуждается, что наблюдаемое разногласие может быть вызвано вкладом дивакансий в самодиффузию [11] или неточностью экспериментов из-за задержки радиоактивной метки на поверхностном оксидном слое образца [12].

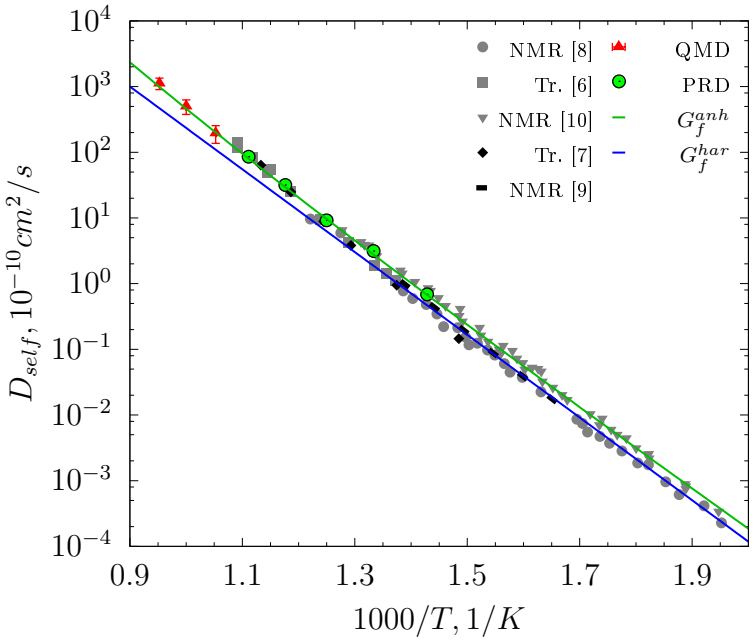

Рис. 2: Коэффициенты самодиффузии алюминия. Экспериментальные данные показаны серым и черным “Tr.” - эксперименты по диффузии радиоактивной метки, “NMR” - результаты ЯМР измерений. Красные и зеленые точки - данные полученные из стандартного и МПР ускоренного QMD соответственно. Синие и зеленые линии - экстраполяция серии “PRD” для энергии образования вакансий из работ [13] и [14] соответственно.

На первом этапе работы был проведен расчет коэффициентов диффузии вакансий методами стандартной и МПР-ускоренной КМД. Было показано, что результаты расчетов разными методами хорошо согласуются друг с другом.

Полученная информация впоследствии использовалась при расчете коэффициентов самодиффузии. При этом энергия образования вакансий бралась из литературных данных [13, 14]. В работе [13] энтальпия и энтропия образования вакансий рассчитывалась в гармоническом приближении, а в [14] учитывались и ангармонические эффекты.

Полученные значения коэффициентов самодиффузии наряду с экспериментальными данными представлены на рис.2. Из графика видно, что, в целом, согласие с экспериментом достаточно хорошее. Тем не менее, заметно, что при использовании концентрации вакансий, рассчитанной в гармоническом приближении, не удается воспроизвести результаты высокотемпературных экспериментов по диффузии метки. В то же время, учет ангармонических поправок приводит к тому, что расчетные данные прекрасно согласуются с экспериментальными во всем диапазоне температур.

После успешной апробации подхода, МПР-ускоренная КМД используется для исследо-

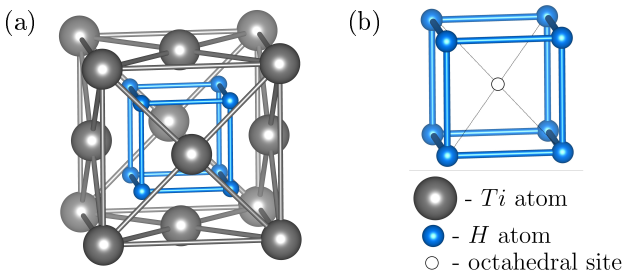

Рис. 3: Структура стехиометрического дигидрида титана. На рис.a показаны атомы водорода и металла, на рис.b - только водорода.

вания механизмов и расчета коэффициентов диффузии водорода в дельта-фазе гидридов титана. Этот материал имеет флюоритную структуру, изображенную на рис.3. Атомы титана образуют гранецентрированную кубическую решетку в тетраэдрических пустотах которой находится водород (рис.3a). Таким образом атомы водорода образуют кубическую подрешетку (рис.3b), причем в центре кубов находится поочередно или атом титана или октаэдрическая пустота. На рис.3 показан стехиометрический дигидрид, однако аналогичная структура стабильна также и при уменьшении концентрации водорода вплоть до $TiH_{1.5}$, в этом случае в подрешетке водорода образуются структурные вакансии.

Результаты расчета коэффициентов диффузии водорода в $TiH_{1.75}$ и TiH_2 представлены на рис.4. Из рисунка видно, что для нестехиометрического дигидрида наблюдаются значительные отклонения от кинетики Аррениуса. Это обусловлено сменой доминирующего механизма диффузии при температуре около 900 K. Важно отметить, что именно использование метода параллельных реплик позволило исследовать диффузию в низкотемпературном режиме, поскольку сделать это методами стандартной КМД было бы невозможно.

Из проведенных расчетов следует, что в субстехиометрическом дигидриде при низких температурах (ниже 900 K для $TiH_{1.75}$) водород диффундирует преимущественно посредством миграции структурных вакансий. Соответствующая энергия активации, определенная из динамических расчетов, составляет $E_a = 0.49$ эВ, предэкспоненциальный фактор $D_0 = 6.2 \cdot 10^{-8}$ м^2/с.

При повышении температуры в подрешетке водорода возрастает вероятность образования термических пар Френкеля. Вклад этих дефектов в диффузию становится определяющим при достаточно высоких температурах, или при низких концентрациях структурных вакансий как, например, в TiH_2. Параметры диффузии по этому механизму: $E_a = 0.94$ эВ, $D_0 = 8.2 \cdot 10^{-6}$ м^2/с.

Обратите внимание, что полученные значения коэффициентов диффузии, в целом, хорошо согласуются с экспериментальными данными, представленными на рис.4. Прак-

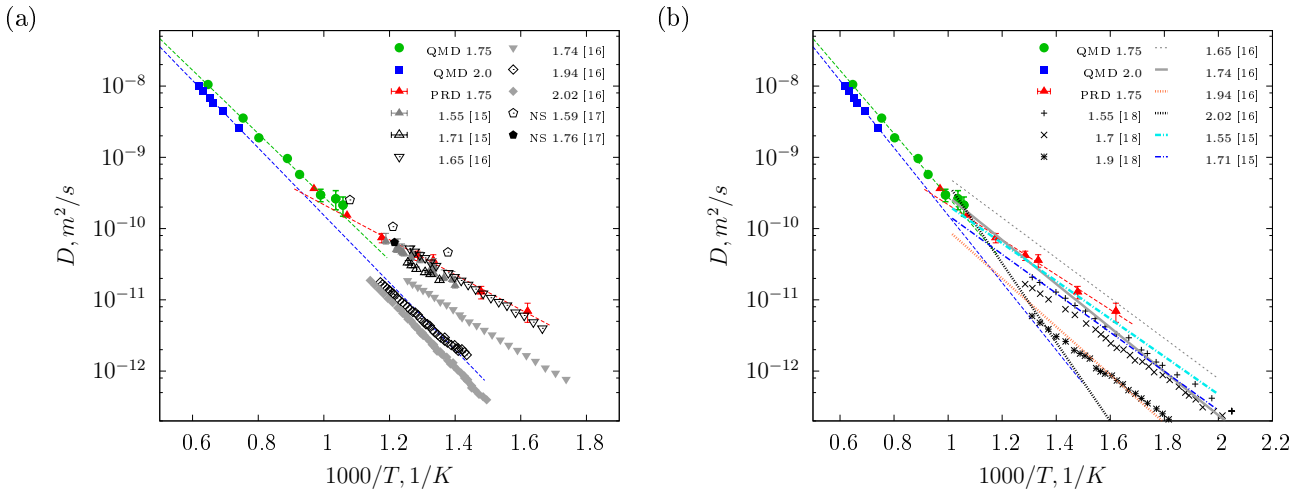

Рис. 4: Экспериментальные и расчетные значения коэффициентов диффузии водорода в $\delta - TiH_x$. Число в легенде соответствует молярному отношению водород/металл. QMD и PRD - расчеты методом стандартной и МПР-ускоренной КМД. Для удобства, экспериментальные данные построены раздельно: на рис.a - результаты ЯМР в импульсном градиенте магнитного поля и нейтронного рассеяния (помечены префиксом “NS”), на рис.b - ЯМР спин-решеточной релаксации.

тически точное совпадение наблюдается с результатами измерений методом нейтронного рассеяния [17]. Согласие с результатами ЯМР измерений несколько хуже. Так, расчетные значения в полтора раза выше, чем результаты работы [15] и примерно в 3.5 раза - чем данные [16]. Тем не менее, учитывая противоречивость экспериментальных данных, полученных разными авторами или в рамках разных методик, наблюдаемое согласие вполне также можно считать удовлетворительным.

Для более детального исследования механизмов диффузии водорода в TiH_x была проведена серия расчетов барьеров миграции методом упругой ленты, их результаты представлены на рис.5. В каждом из этих расчетов атом водорода смещался из тетраэдрического положения в октаэдрическое.

При исследовании диффузии в субстехиометрическом дигидриде в первой, второй или третьей координационной сфере смещаемого атома находилась вакансия ("A","B" или "C" на врезке рис.5). Из полученных данных следует, что наименьший барьер - 0.5 эВ наблюдается при миграции в первую координационную сферу. Это значение хорошо согласуется с энергией активации, полученной для $TiH_{1.75}$ из динамических расчетов (0.49 эВ).

Аналогичным образом был исследован механизм образования термических пар Френкеля в TiH_2. В этом случае система не содержала структурных вакансий. Из энергетического профиля на рис.5 (серия "No VAC") следует, что водород в октаэдрическом положе-

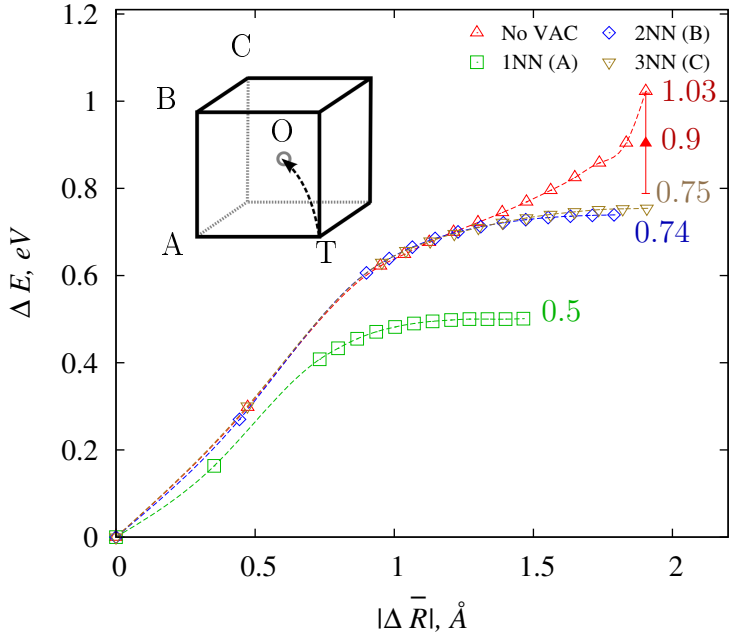

Рис. 5: Энергетический профиль системы при смещении атома водорода из Т-положения (отмечен буквой Т на врезке) в ближайшее О-положение (Буква О на врезке). Буквами “А” ,“В” и “С” в легенде и на врезке отмечено положение вакансии. Закрашенный треугольник с планкой ошибки обозначает разницу энергий системы в присутствии возмущении титановой подрешетки. Цифры возле кривых соответствуют значению энергии в конечной точке.

нии оказывается нестабилен и "скатывается" обратно в тетраэдрическую пору. Однако, дальнейшие исследования показали, что термические колебания атомов титана могут изменять распределение электронной плотности в системе таким образом, что водород на время "запирается" в октаэдрическом положении. Характерная энергия возбуждения в это состояние составляет 0.9 эВ, что также хорошо согласуется с результатами динамических расчетов (0.94 эВ).

Таким образом, в главе 4 было продемонстрировано, что использование метода параллельных реплик для ускорения квантовой молекулярной динамики позволяет существенно расширить область температур, доступных для моделирования диффузионных процессов. При исследовании самодиффузии алюминия это позволило показать, что для корректного описания экспериментальных данных необходимо учитывать ангармонические поправки к энергии образования вакансий. Применительно к гидриду титана, использование МПР позволило выявить и охарактеризовать низкотемпературный механизм диффузии водорода. Помимо этого была исследована и диффузия при высоких температурах. Показано,

что термические колебания решетки титана играют важную роль в процессе образования термических пар Френкеля в стехиометрическом дигидриде.

В **пятой главе** обсуждаются результаты исследования зереннограничной диффузии дефектов и самодиффузии в молибдене. Молибден выбран в качестве объекта исследования, поскольку он рассматривается в качестве перспективного конструкционного материала для ядерной энергетики, а также используется в качестве одного из компонентов металлического ядерного топлива.

Следует отметить, что использовать КМД для решения этой задачи не удастся из-за высокой вычислительной сложности метода, поэтому результаты, обсуждающиеся в данной главе, получены в рамках классической молекулярной динамики. Для описания межчастичного взаимодействия используется хорошо верифицированный многочастичный потенциал погруженного атома [19].

В первой части главы проводится исследование самодиффузии в поликристаллическом молибдене. Подробно обсуждается методика построения молекулярно-динамической модели симметричной межзеренной границы (МЗГ) наклона, проводится сопоставление расчетной структуры МЗГ с экспериментально наблюдаемой. Кроме того, рассчитывается зависимость энергии образования границы от угла разориентации кристаллитов, проводится сопоставление полученных результатов с литературными данными.

Далее рассчитываются характеристики изолированных точечных дефектов на границах зерен: структура дефектов, энергии их образования, механизмы и энергии миграции. Впоследствии полученная информация используется для расчета коэффициентов зереннограничной диффузии, а также эффективных коэффициентов самодиффузии в поликристаллах. Проводится сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными, а также с результатами прямого расчета коэффициентов самодиффузии в модельных поликристаллах.

Показано, что результаты расчетов различными методами хорошо согласуются друг с другом. Кроме того, сопоставление полученных значений с результатами работ [20–23] указывает на то, что значения коэффициентов самодиффузии вдоль межзеренных границ, полученные из экспериментов по спеканию, на несколько порядков выше значений, наблюдаемых в реальных поликристаллических материалах. Это может быть обусловлено различием структур стабильных МЗГ в поликристалле и границ, образующихся между частицами спекаемого порошка.

В следующей части главы исследуются вопросы взаимодействия собственных междоузлий с межзеренными границами. Для этого в процессе расчета в объеме зерна (достаточно далеко от МЗГ) генерируются дефекты. Они имеют возможность выходить на границу в диффузионном режиме, либо могут оставаться в объеме и, например, образовывать ком-

плексы друг с другом.

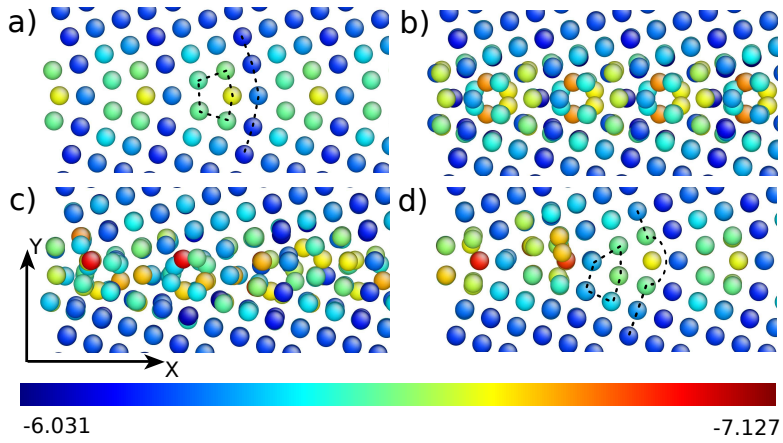

Рис. 6: Эволюция структуры Σ5(210) в ходе сегрегации междоузлий. Пунктиром на рис.a и d соединены одинаковые цепочки атомов. Цвет атомов соответствует их потенциальной энергии, цветовая шкала приведена в электронвольтах.

Молекулярно-динамические расчеты показали, что скопления дефектов в объеме зерна не происходит, все добавленные междоузлия сегрегируются на границе. Эволюция МЗГ в процессе сегрегации проиллюстрирована на рис.6.

Исходная структура границы приведена на рис.6a. Сначала междоузлия сегрегируются на границе в виде изолированных дефектов. Затем происходит образование кластеров или, как показано на рис.6b, даже регулярных структур. Дальнейшее добавление дефектов приводит к разупорядочению этих структур (см. рис.6c). Затем, когда концентрация дефектов на границе превосходит некоторое пороговое значение, междоузлия перестраиваются и продлевают решетку одного из кристаллитов. Структура границы после перестройки показана на рис.6d. Из рисунка видно, что междоузлий не хватило для образования полной кристаллографической плоскости, поэтому итоговая МЗГ содержит вакансии. Однако дальнейшая сегрегация междоузлий приводит к их рекомбинации и полному восстановлению исходной структуры (см. рис.6a).

Для количественного описания наблюдаемого явления была рассчитана зависимость энергии образования МЗГ от числа сегрегированных дефектов, она приведена на рис.7. Из графика видно, что для симметричных МЗГ энергия образования меняется периодически. Так происходит из-за того, что при сегрегации около 4.5 междоузлий на нм^2 площади границы происходит полное восстановление ее исходной структуры.

Динамика энергии асимметричных границ качественно другая. На рис.7 хорошо заметно, что колебания энергии таких границ не периодичны, а их амплитуда значительно меньше, чем для симметричных МЗГ. Анализ эволюции структуры асиммтеричных МЗГ

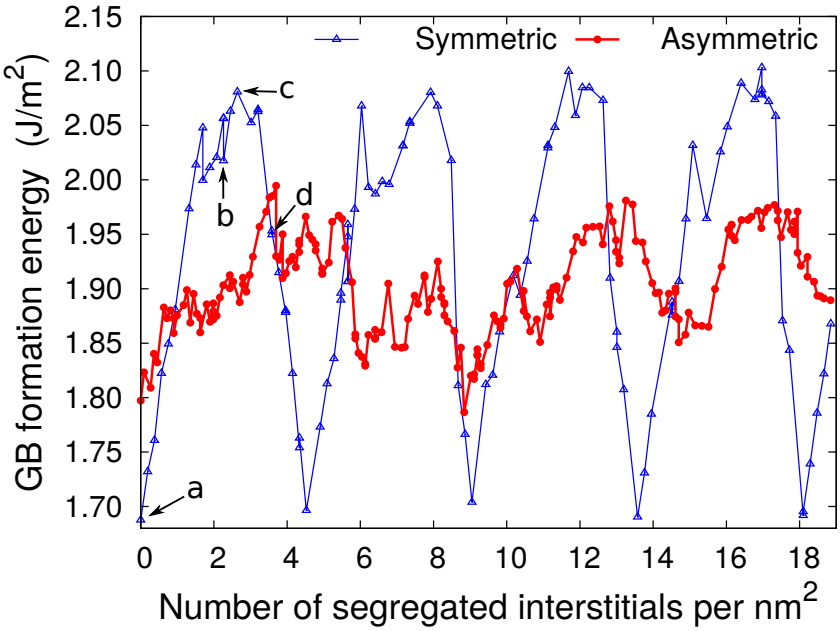

Рис. 7: Зависимость энергий образования симметричной и асимметричной МЗГ от числа сегрегированных дефектов. Обратите внимание, что для симметричной МЗГ стрелками отмечены структуры, показанные на рис.6.

показал, что восстановление их структуры происходит локально. То есть восстанавливается не вся граница целиком, как показано на рис.6, а отдельные ее сегменты. С одной стороны, это приводит к постоянным искривлениям плоскости границы, с другой - число дефектов на границе всегда остается сравнительно небольшим, поэтому амплитуда колебаний энергии асимметричных МЗГ меньше, чем симметричных.

Таким образом, в главе 5 проведено комплексное исследование процессов взаимодействия собственных дефектов с межзеренными границами наклона в молибдене. Исследованы структуры и энергии образования дефектов на МЗГ различной структуры. Определены механизмы миграции дефектов и рассчитаны коэффициенты зереннограничной диффузии, а также эффективные коэффициенты диффузии в поликристаллах. Помимо этого показано, что межзеренные границы способны восстанавливать свою структуру при сегрегации собственных дефектов. Как следствие, их можно считать ненасыщаемыми стоками для вакансий и междоузлий.

В **заключении** кратко сформулированы основные результаты работы.

Заключение

В рамках данной работы проведено подробное исследование алгоритма ускоренной молекулярной динамики "Метод параллельных реплик", создана его программная реализация, позволяющая проводить ускоренные расчеты методом квантовой молекулярной динамики. Это позволило эффективно использовать метод параллельных реплик для исследования диффузионных свойств алюминия, молибдена и гидридов титана. **Основные научные результаты** работы заключаются в следующем:

1. Алгоритм детектирования событий, используемый в методе параллельных реплик, систематически недооценивает частоту совершения диффузионных скачков. Ошибка обусловлена дискретностью процедуры проверки на наличие событий, является систематической и может быть скорректирована. Корректировочное выражение предложено и верифицировано в рамках данной работы.

2. На примере исследования самодиффузии алюминия продемонстрирована важность учета эффектов ангармонизма для описания диффузии в широком интервале температур, включающем область вблизи точки плавления.

3. Тепловые колебания решетки титана играют важную роль в механизме образования термических пар Френкеля и, как следствие, диффузии водорода в стехиометрическом дигидриде титана. Помимо этого показано, что наличие структурных вакансий водорода также способствует образованию термических пар Френкеля.

4. На примере исследования взаимодействия межзеренных границ наклона с междоузлиями показано, что межзеренные границы способны восстанавливать свою структуру в результате сегрегации собственных дефектов. Причем характер восстановления симметричных и асимметричных границ кардинально различен. Восстановление симметричных границ происходит скоррелировано и приводит к смещению плоскости границы. Асимметричные границы, напротив, восстанавливаются локально, из-за этого плоскость границы постоянно искривляется.

Рекомендации по использованию результатов.

Разработанная программная реализация метода параллельных реплик может использоваться для ускорения моделирования диффузионных и других процессов, подчиняющихся кинетике первого порядка, методом квантовой молекулярной динамики. Предложенное выражение для корректировки ошибок метода параллельных реплик может использоваться для повышения точности результатов расчетов.

Полученные значения коэффициентов диффузии вододрода в гидридах титана, а также эффективные коэффициенты самодиффузиии в поликристаллах молибдена могут использоваться для расчета кинетики диффузионно-контролируемых процессов. Например, для построение кривых термодесорбции водорода из гидрида титана, или для моделирования радиационно-индуцированной деградации отдельных узлов ядерных реакторов, выполненных из молибдена. Способность межзеренных границ к восстановлению своей структуры при сегрегации собственных дефектов, продемонстрированная в работе, также имеет большое значение для построения моделей накопления и эволюции радиационных повреждений.

Публикации автора по теме диссертации в изданиях из перечня ВАК

1. Новоселов И.И., Куксин А.Ю., Янилкин А.В. Коэффициенты диффузии вакансий и междоузлий вдоль межзеренных границ наклона в молибдене // Физика твердого тела. - 2014. - Т.56, № 5. - С. 988-994.

2. Новоселов И.И., Куксин А.Ю., Янилкин А.В. Энергии образования и структуры точечных дефектов на межзеренных границах наклона в молибдене // Физика твердого тела. - 2014. - Т.56, № 7. - С. 1349-1355.

3. Novoselov I.I., Yanilkin A.V. Impact of segregated interstitials on structures and energies of tilt grain boundaries in Mo // Computational Materials Science. - 2016. - Vol. 112. - P. 276-281.

4. Novoselov I.I., Yanilkin A.V. Quantum molecular dynamics: Accelerating diffusion via parallel replica method // Computational Materials Science. - 2017. - Vol. 128. - P. 1-7.

5. Novoselov I.I., Yanilkin A.V. Hydrogen diffusion in titanium dihydrides from first principles // Acta Materialia. - 2018. - Vol. 153. - P. 250-256.

Литература

[1] Новоселов И. И., Куксин А. Ю., Янилкин А. В. Коэффициенты диффузии вакансий и междоузлий вдоль межзеренных границ наклона в молибдене // Физика твердого тела. — 2014. — Т. 56, № 5. — С. 988–994.

[2] Новоселов И., Куксин А., Янилкин А. Энергии образования и структуры точечных дефектов на межзеренных границах наклона в молибдене // Физика твердого тела. — 2014. — Т. 56, № 7. — С. 1349–1355.

[3] Novoselov I I., Yanilkin A V. Quantum molecular dynamics: Accelerating diffusion via parallel replica method. // Computational Materials Science. — 2017. — Vol. 128. — P. 1–7.

[4] Novoselov I. I., Yanilkin A. V. Hydrogen diffusion in titanium dihydrides from first principles // Acta Materialia. — 2018. — Vol. 153. — P. 250–256.

[5] Novoselov I I., Yanilkin A V. Impact of segregated interstitials on structures and energies of tilt grain boundaries in Mo // Computational Materials Science. — 2016. — Vol. 112. — P. 276–281.

[6] Lundy T. S., Murdock J. F. Diffusion of Al26 and Mn54 in Aluminum // Journal of Applied Physics. — 1962. — Vol. 33, no. 5. — P. 1671–1673.

[7] Beyeler M., Adda Y. Ḋetermination des volumes ḋactivation pour la diffusion des atomes dans Íor, le cuivre et Íaluminium // J. Physique. — 1968. — Vol. 29, no. 4. — P. 345–352.

[8] Fradin F. Y., Rowland T. J. NMR measurement of the diffusion coefficient of pure aluminum // Applied Physics Letters. — 1967. — Vol. 11, no. 6. — P. 207–209.

[9] Nuclear magnetic resonance studies of diffusion of Al27 in Aluminum and Aluminum alloys / T G Stoebe, R D Gulliver, T O Ogurtani, R A Huggins // Acta Metallurgica. — 1965. — Vol. 13. — P. 701–708.

[10] Messer R., Dais S., Wolf D. Detection of vacancy-induced self-diffusion by rotating-frame spin-lattice relaxation in aluminum // Proceedings of the 18th Ampere Congress. — 1974. — P. 327.

[11] Seeger A., Wolf D., Mehrer H. Analysis of tracer and nuclear magnetic resonance measurements of self-diffusion in aluminium // Phys.stat.sol.(b). — 1971. — Vol. 48. — P. 481–496.

[12] Peterson N. L., Rothman S. J. Impurity diffusion in aluminum. // Phys. Rev. B. — 1970. — Vol. 1, no. 8. — P. 3264–3273.

[13] First-principles calculation of self-diffusion coefficients. / M Mantina, Y Wang, R Arroyave et al. // Physical Review Letters. — 2008. — Vol. 100, no. 215901.

[14] Breakdown of the Arrhenius law in describing vacancy formation energies : The importance of local anharmonicity revealed by ab initio thermodynamics / A Glensk, B Grabowski, T Hickel, J Neugebauer // Physical Review X. — 2014. — Vol. 4, no. 011018.

[15] Bustard L. D., Cotts R. M., Seymour E. F. W. A study of hydrogen diffusion in titanium hydride using nuclear magnetic resonance techniques // Zeitschrift für Physikalische Chemie. — 1979. — jan. — Vol. 115, no. 2. — P. 247–255.

[16] Hydrogen and deuterium diffusion in titanium dihydrides/dideuterides / U. Kaess, G. Majer, M. Stoll et al. // Journal of Alloys and Compounds. — 1997. — Vol. 259, no. 1-2. — P. 74–82.

[17] Hydrogen Diffusion in f.c.c. TiH_x and YH_x : Two distinct examples for diffusion in a concentrated lattice gas / U Stuhr, D Steinbinder, H Wipf, B Frick // Europhysics Letters (EPL). — 1992. — sep. — Vol. 20, no. 2. — P. 117–123.

[18] Korn C., Zamir D. NMR study of hydrogen diffusion in the three different phases of the titanium-hydrogen system // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1970. — Vol. 31, no. 3. — P. 489–502.

[19] Radiation induced damage and evolution of defects in Mo / S. V. Starikov, Z. Insepov, J. Rest et al. // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 84. — P. 104109.

[20] Smith J. T. Diffusion mechanism for the nickel-activated sintering of molybdenum // J. Appl. Phys. — 1965. — Vol. 36, no. 2. — P. 595.

[21] Xiaomeng S., Jian L. Developing grain boundary diagrams as a materials science tool: A case study of nickel-doped molybdenum // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 84, no. 1. — P. 014105.

[22] Tracer diffusion of Ni^{63} in nano-γ-FeNi produced by powder metallurgical method: systematic investigations in the c, b, and a diffusion regimes / S. V. Divinski, F. Hisker, Y.S. Kang et al. // Interface Science. — 2003. — Vol. 11. — P. 67.

[23] Зернограничная диффузия никеля в субмикрокристаллическом молибдене, полученном интенсивной пластической деформацией / Г.П. Грабовецкая, И.П. Мишин, И.В. Раточка и др. // Письма в ЖТФ. — 2008. — Т. 34, № 4.