

## Електронні властивості кристалу цирконію з вакансіями та динаміка вакансій: *ab-initio* розрахунки та молекулярна динаміка

В.О. Харченко\*, С.В. Кохан

Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська, 58, 40000 Суми, Україна

(Одержано 19.01.2015; опубліковано online 10.06.2015)

Проведено дослідження структурних та електронних властивостей кристалу цирконію з вакансіями з перших принципів. Встановлено оптимальні значення параметрів ґратки. Розраховано густину станів та енергетичний спектр, що дозволило визначити поверхні Фермі для кристалу цирконію з вакансіями. В рамках методу молекулярної динаміки досліджено еволюцію ансамблю періодично розташованих поодиноких вакансій в кристалі цирконію при підвищенні температури. Проаналізовано реконструкцію атомної структури та зміну об'єму кристалу при підвищенні температури та встановлено залежності об'ємного коефіцієнту розширення від температури для чистого цирконію без вакансій та цирконію з різною концентрацією вакансій.

**Ключові слова:** Першопринципні розрахунки, Електронні властивості, Метод молекулярної динаміки, Вакансія, Дислокація.

PACS numbers: 31.15.A –, 83.10.Rs, 61.72.jd

### 1. ВСТУП

Надійність роботи сучасних ядерних енергетичних установок визначається поведінкою конструкційних матеріалів в умовах одночасного впливу потоку опромінюючих частинок, високих температур, статичних та динамічних навантажень [1]. Зростаючі вимоги до безпечності роботи ядерних реакторів, разом зі створенням нових концепцій, передбачають цілеспрямований пошук радіаційно стійких матеріалів та розробку фізично обґрунтованих моделей їх поведінки в таких нерівноважних умовах. Успішний розв'язок цих питань потребує глибокого розуміння процесів, що проходять у матеріалі під опроміненням.

У багатьох важливих з практичної зору ситуаціях, як то при опроміненні нейтронами та важкими високоенергетичними іонами, пошкодження матеріалу відбувається внаслідок каскадів атомних зіткнень. Це призводить до виникнення мікроскопічних (від 1 до 10 нм) областей пошкодження з високою локальною концентрацією точкових дефектів (вакансій та міжвузлових атомів). У результаті виникнення та релаксації каскадних областей пошкодження спостерігаються такі явища, як: аморфізація, відпал дефектів, зародження нової фази та вакансійних кластерів, вакансійних петель, дефектів пакування, тощо [2-4]. Як результат, в матеріалі відбуваються мікроструктурні перетворення, які впливають на його фізико-механічні властивості.

Процес утворення та релаксації каскадних областей пошкодження не піддається аналітичному опису, оскільки потребує розв'язку задачі зіткнення багатьох тіл з урахуванням впливу великої кількості взаємодіючих факторів. У такому разі успішним є використання методів числового моделювання в рамках схеми мультимасштабного моделювання. Даний підхід базується на послідовному використанні різних методів моделювання на різних ієрархічних рівнях. Так, методи квантово-механічних розрахунків (*ab-initio*) да-

ють змогу розглянути структурні та електронні властивості матеріалу [5-7]. Отримані результати щодо енергетичних констант дають змогу побудувати потенціал міжатомної взаємодії та дослідити процеси перестройки атомної структури при проходженні каскадів атомних зміщень методом молекулярної динаміки [8, 9]. Результати молекулярної динаміки дають змогу побудувати континуальну теорію і розв'язувати еволюційні рівняння на густини точкових дефектів в рамках методів Монте-Карло [10-14]. Існують також гібридні методи, що включають декілька ієрархічних рівнів. Серед них широко вживаним є метод фазового поля кристалу, що у межах розгляду континуального поля атомної густини дозволяє описувати кристалічні системи [15].

Матеріали, що використовуються в реакторній техніці, повинні характеризуватися певним комплексом властивостей. Серед них одним із основних є малий переріз захвату теплових нейтронів. Ця характеристика визначає здатність матеріалу затримувати та поглинати нейтрони і, тим самим, запобігати розповсюдженню ланцюгової реакції каскаду зміщень. Найбільш вживаним матеріалом для реакторного приладобудування є цирконій. У чистого металевого цирконію переріз захвату теплових нейтронів складає 0.18 барна [16]. Тому він використовується як основний матеріал для виготовлення оболонки паливних елементів (твелів). Оскільки при опроміненні виникає величезна кількість точкових дефектів, то задача дослідження поведінки дефектів у цирконії є вельми актуальною. Враховуючи той факт, що коефіцієнт дифузії міжвузлів набагато більший за коефіцієнт дифузії вакансій, то на характерному часі еволюції ансамблю вакансій розподіл міжвузлів можна вважати стаціонарним [16]. У зв'язку з цим важливим є всебічне дослідження властивостей цирконію з вакансіями.

Метою даної роботи є дослідження властивостей цирконію з вакансіями в рамках схеми мультимасштабного моделювання. У розділі 2 будуть встановлені

\* vasilij@ipfcentr.sumy.ua

структурні, електронні та енергетичні властивості цирконію з вакансіями в рамках квантово-механічних методів. Дослідження динаміки вакансій та перебудови атомної конфігурації цирконію з вакансіями буде проведено у розділі 3 з використанням методу молекулярної динаміки. Основні висновки та перспективи подальших досліджень наведено у висновках.

## 2. ДОСЛІДЖЕННЯ З ПЕРШИХ ПРИНЦИПІВ СТРУКТУРНИХ ТА ЕЛЕКТРОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦИРКОНІЮ З ВАКАНСІЯМИ

Розрахунки з перших принципів електронної структури базуються на використанні принципу Борна-Опенгеймера, за яким вважається, що ядра є нерухомими, вони створюють зовнішній електростатичний потенціал  $V$  для електронів. У такому разі для визначення стаціонарного стану електронів необхідно знайти хвильову функцію  $\psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ , що є розв'язком відповідного рівняння Шредингера для електронної підсистеми, записаного у наступному вигляді:

$$H\psi \equiv [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}] = \left[ \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_i V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i \neq j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi = E\psi.$$

Тут сумування проводиться за всіма  $N$  електронами. Перший доданок у квадратних дужках визначає кінетичну енергію електронів, а останній – електрон-електронну взаємодію. Така багаточастинкова задача може бути зведена до одночастинкової задачі за допомогою теорії функціоналу густини. В рамках даного підходу у розгляд уводиться густина частинок (електронів)  $n(\mathbf{r})$ , що визначається розв'язком рівняння

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3\mathbf{r}_2 \int d^3\mathbf{r}_3 \dots \int d^3\mathbf{r}_N \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N).$$

Хохенбергом і Коном [17] та Коном і Шемом [18] було показано, що дане рівняння може бути розв'язане за допомогою методу оберненої задачі, а саме, хвильова функція основного стану  $\psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  може бути знайдена при відомій густині електронів в цьому стані  $n_0(\mathbf{r})$ .

Дана процедура розв'язку рівняння Шредингера реалізована у багатьох програмних пакетах для розрахунків з перших принципів електронної структури твердих тіл. Всі розрахунки при дослідженні структурних та електронних властивостей цирконію з вакансіями проводились в рамках використання теорії функціоналу густини з використанням методу приєднаних плоских хвиль у наближенні узагальненого градієнту [19], що реалізовано у пакеті програм WIEN2k [20], встановленого на GRID-кластері Інституту прикладної фізики НАН України, що входить до інфраструктури Українського Національного Гріду (УНГ). Всі квантово-механічні розрахунки проведено для кристалу цирконію без домішок, що містить 12.5 % вакансій.

### 2.1 Структурні властивості

Спершу визначимо оптимальні значення параметрів ґратки структури Zr + 12.5 % вакансій. Відомо, що чистий цирконій характеризується гексагональною симетрією з щільним пакуванням (ГПУ структура з послідовністю атомових площин ABABAB...). Для побудови впорядкованої структури Zr + 12.5 % вакансій уведемо в елементарну комірку, що складається з восьми атомів, одну вакансію у положення (0,0,0) у площині А. Вигляд структури наведено на рис. 1: а) схематично, та б) щільне пакування.

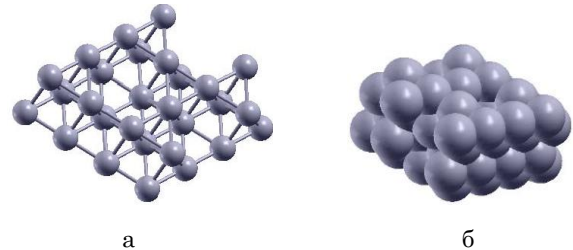


Рис. 1 – Зображення структури Zr + 12.5 % вакансій: схематично (а) та щільне пакування (б)

Для визначення оптимальних значень параметрів ґратки даної структури будемо використовувати стандартну процедуру пошуку глобального мінімуму загальної енергії кристалу. Слід зауважити, що ГПУ структура характеризується двома параметрами ґратки  $a$  та  $c$ , а отже і структурним співвідношенням  $c/a$ . Далі будемо вважати, що наявність невеликої кількості вакансій нездатна змінити структурне співвідношення. Воно залишатиметься еквівалентним до значення для чистого цирконію  $c/a_{Zr} = 1.593$ . У такому разі процедура знаходження оптимального значення параметра ґратки зводиться до пошуку мінімуму загальної енергії кристалу при зміні об'єму елементарної комірки з постійним значенням  $c/a$ . Додатковим критерієм знаходження оптимальних значень параметрів ґратки може слугувати тиск всередині елементарної комірки: при оптимальних значеннях параметрів ґратки тиск має дорівнювати нулеві. Результати розрахунків загальної енергії та тиску всередині елементарної комірки при зміні об'єму елементарної комірки наведено на рис. 2. З рисунку видно, що положення мінімуму загальної енергії відповідає значенню об'єму елементарної комірки, коли тиск всередині неї дорівнює нулеві. З отриманих залежностей можна визначити значення оптимального об'єму  $V_{opt}$ , який відповідає мінімуму загальної енергії кристалу  $E_{min}$ . Це дозволяє встановити оптимальні значення параметрів ґратки при відомому структурному співвідношенні за стандартною формулою:  $V_{opt} = (c/a)a^3 \sin(2\pi/3)$ .

З проведених розрахунків випливає, що уведення 12.5 % вакансій до кристалу цирконію без домішок приводить до зменшення параметрів ґратки на 1.7 %:  $a = 3.177(\text{Å})$ ,  $c = 5.059(\text{Å})$ . При цьому об'єм елементарної комірки  $V_{opt}$  зменшився на 5 % та має значення  $44.23(\text{Å}^3)$ . Отримані результати щодо структурних властивостей можуть бути використані як

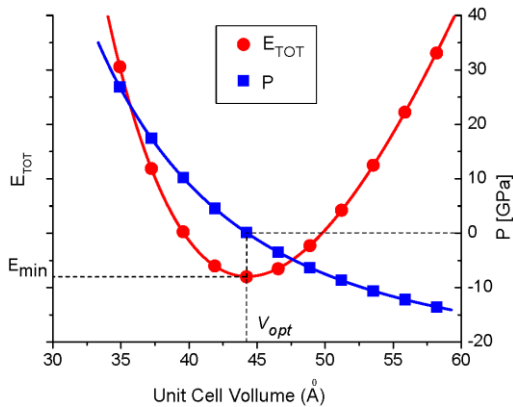


Рис. 2 – Залежності загальної енергії та тиску при зміні об'єму елементарної комірки

вхідні дані для дослідження електронних та енергетичних властивостей даної структури та подальшого моделювання при підвищенні температури.

2.2 Електронні та енергетичні властивості

У даному підрозділі буде встановлено основні характеристики електронної будови досліджуваної структури Zr + 12.5% вакансій, що зводяться до розподілу електронної густини, густини станів, енергетичного спектру та вигляду поверхні Фермі. Спершу розглянемо розподіл електронної густини, що подано на рис. 3. З рисунків видно, що розподіл електронної густини атомів цирконію є не сферичним: електронні хмари є дещо деформовані – вони витягнуті у напрямку сусіднього атому цирконію.

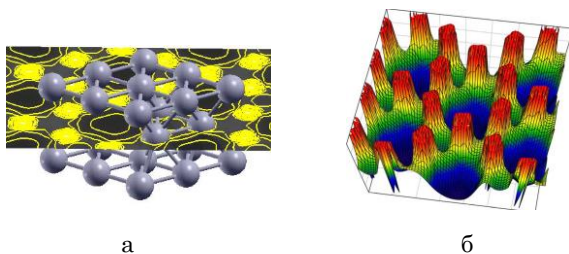


Рис. 3 – Розподіл електронної густини в площині наявності вакансій для структури Zr + 12.5% вакансій: двовимірне (а) та тривимірне (б) зображення

Слід зазначити, що досліджувана структура характеризується трьома нееквівалентними атомами цирконію, а саме, Zr<sub>1</sub>, Zr<sub>2</sub>, та Zr<sub>3</sub>. Так, атоми Zr<sub>1</sub> знаходяться в площині A, що містить вакансії. Вони характеризуються двома зв'язками r<sub>1</sub> з ними. Атоми Zr<sub>2</sub> знаходяться в площині B й також мають по два зв'язки r<sub>2</sub> з вакансіями, причому виконується співвідношення r<sub>2</sub> > r<sub>1</sub>. Атоми Zr<sub>3</sub> знаходяться також у площині B, але не мають зв'язку з вакансіями. Залежності густин станів (DOS) для вказаних трьох нееквівалентних атомів цирконію наведено на рис. 4 з ілюстрацією структури кристалу Zr + 12.5% вакансій з позначенням нееквівалентних атомів. З рисунка видно, що густина станів для атомів Zr<sub>1</sub> та Zr<sub>2</sub>, що мають зв'язки з вакансіями суттєво не відрізняється, тоді як для атому Zr<sub>3</sub> набуває менших значень. Далі розглянемо розрахований енергетичний спектр, що представлено на рис. 5 зі схематичним зображенням оберне-

ної ґратки для ГПУ структури, на якому стрілками наведено напрямок обходу відповідних k-точок. Тут енергія відрахована від рівня Фермі. Відомо, що залежність густини станів – інтегралу по першій зоні Бриллюена – знаходиться у відповідності з залежністю власних значень всіх k-векторів вздовж шляху по першій зоні Бриллюена – енергетичного спектру. Отже, наявність піків на залежності густини станів означає, що декілька k-векторів мають однакові власні значення – криві на залежності зонної структури (енергетичного спектру) перетинаються, або мають ідентичні значення за енергією. З порівняння рис. 4 та 5б маємо, що на значеннях енергії в околі 0, 1, 2, 4 та 5 еВ, відрахованих від енергії Фермі, перетин декількох кривих на зонній структурі відповідає положенням основних піків на залежності густини станів.

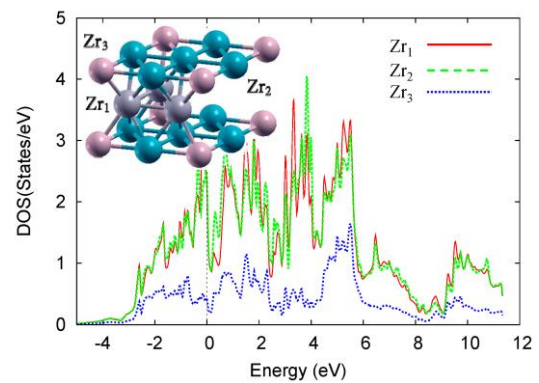


Рис. 4 – Залежності густини станів (DOS) для трьох нееквівалентних атомів цирконію від енергії, відрахованої від енергії Фермі

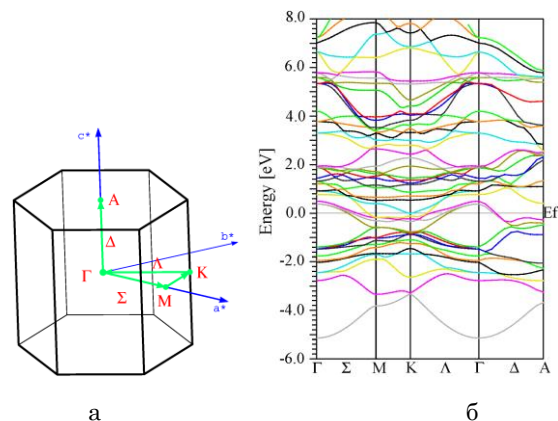


Рис. 5 – Схематичне зображення оберненої ґратки з визначенням шляхом по першій зоні Бриллюена (а), енергетичний спектр структури Zr + 12.5% вакансій (б)

Зонна структура на рис. 5б складається з 44 кривих, що визначають власні значення кожного з k-векторів вздовж шляху по першій зоні Бриллюена. Власні значення п'яти з них перетинають рівень енергії Фермі, E<sub>f</sub> = 9.04 еВ. Ці k-вектори визначають вигляд поверхні Фермі. На рис. 6а представлені інтервали енергій для цих k-векторів. Видно, що лише чотири з них мають суттєвий внесок до повної поверхні Фермі кристалу. Вигляд поверхонь Фермі для кожного з чотирьох k-векторів наведено на рис. 6б.

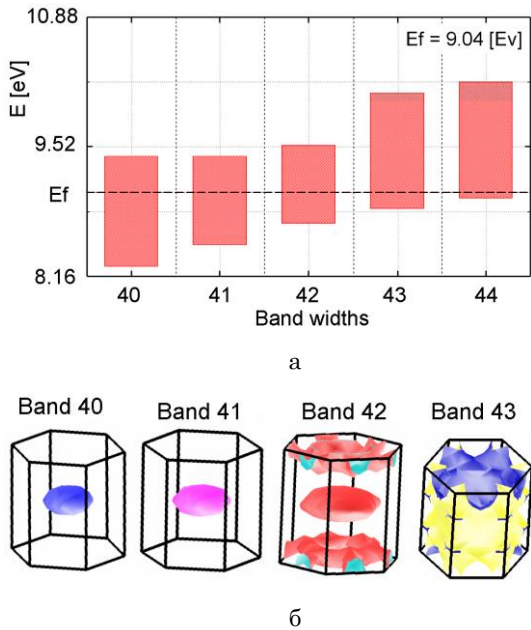


Рис. 6 – Інтервали енергій для  $k$ -векторів, власні значення яких перетинають рівень енергії Фермі (а), зображення енергій Фермі, що відповідають чотирьом  $k$ -векторам (б)

У даному розділі ми встановили оптимальні значення параметрів ґратки чистого цирконію з 12.5 % вакансій та досліддили електронну структуру й основні властивості даної структури з перших принципів в рамках теорії функціоналу густини. Далі проаналізуємо ефекти перерозподілу дефектів у чистому цирконії з вакансіями. Для цього будемо проводити моделювання поведінки точкових дефектів, відповідно до отриманих раніше результатів на квантово-механічному рівні, в рамках методу молекулярної динаміки.

### 3. МОДЕЛЮВАННЯ ДИНАМІКИ ВАКАНСІЙНОГО АНСАМБЛЮ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

У попередньому розділі досліджувалася структура з поодинокими вакансіями, періодично розташованими по всьому кристалу цирконію. Метою даного розділу є дослідження динаміки вакансій за умови підвищення температури та встановлення характеру перебудови атомної конфігурації при відпаді кристалічної системи.

Для дослідження поведінки вакансій у Zr при різних температурах використовувався метод молекулярної динаміки. В рамках цього методу відслідковується динаміка атомів кристалу, що взаємодіють один з одним за міжатомним потенціалом. При дослідженні металів методом молекулярної динаміки для визначення сили, що діє на окремий атом, використовують метод зануреного атому. Згідно цього методу повна енергія визначається у наступний спосіб:

$$U = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_{i=1}^N F(\rho_i),$$

де  $i, j$  визначають кожен із  $N$  атомів системи,  $\mathbf{r}_{ij}$  – відстань між відповідними атомами,  $V(r)$  – функція

парного потенціалу,  $F(\rho)$  – функція занурення, яка подає енергію, необхідну для занурення атома в електронну хмару, де  $\rho_i = \sum_j \varphi(\mathbf{r}_{ij})$ ;  $\varphi(r)$  – функція густини. Створення потенціалу зануреного атома полягає у знаходженні оптимальних функцій для  $V(r)$ ,  $F(\rho)$  і  $\varphi(r)$ , що є складною нелінійною задачею. У даному розділі буде досліджено поведінку цирконію з періодичним розташуванням вакансій при нагріванні методом молекулярної динаміки, відповідно до раніше отриманих результатів моделювання з перших принципів. Нагрівання зразків проводилось зі швидкістю  $0.38 \text{ K/ns}$  до температури  $T_{max} = 800 \text{ K}$ . Досліджувалися 3 зразки, а саме, без вакансій, з 1.5625 % вакансій (1 вакансія на 64 атоми) та з 3.125 % вакансій (2 вакансії на 64 атоми). Відповідно, кількість атомів  $N$  дорівнювала 13824 та 13608 (див. рис. 7). Дослідження проводилося за умови нульового тиску і періодичних граничних умов. Для розрахунків поведінки дефектів у Zr було використано відомий потенціал із роботи [21]. Розрахунки проводилися за допомогою програмного пакету L?-LAMMPS [22].

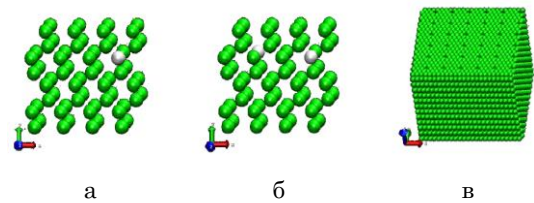


Рис. 7 – Кристалічна ґратка з однією вакансією на 64 атоми цирконію (а), одна вакансія на 32 атоми (б), загальний вигляд кристалу за вакансіями (в)

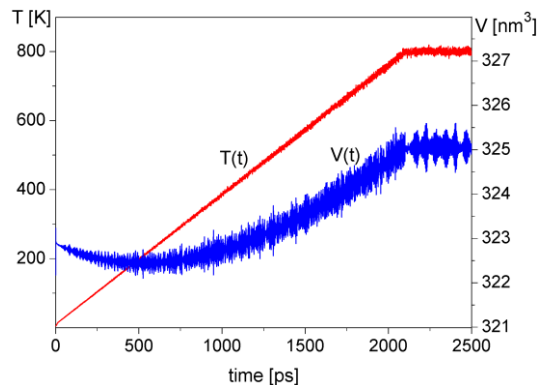
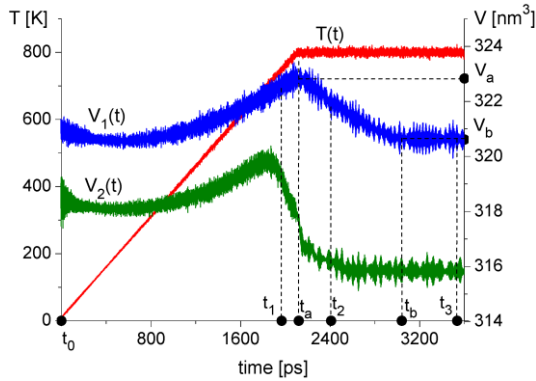


Рис. 8 – Залежність температури  $T$  і об'єму  $V$  від часу  $t$  для чистого Zr без вакансій

На Рисунку 8 зображено часову залежність температури  $T$  (ліва вісь) і об'єму  $V$  (права вісь) для ідеального кристалу Zr. При нагріванні зразка на малому часі об'єм незначно зменшується, що пов'язано з незначною зміною міжатомних відстаней в процесі релаксації системи до нульового тиску. При подальшому нагріванні об'єм поступово збільшується внаслідок того, що міжатомні відстані стають більшими. При досягненні максимальної фіксованої температури  $T_{max}$  об'єм кристала суттєво не змінюється з часом.

Інша картина спостерігається при нагріванні кристала з періодичним розташуванням дефектів (див. рис. 9). При нагріванні таких зразків на малому часі також спостерігається зменшення об'єму, але

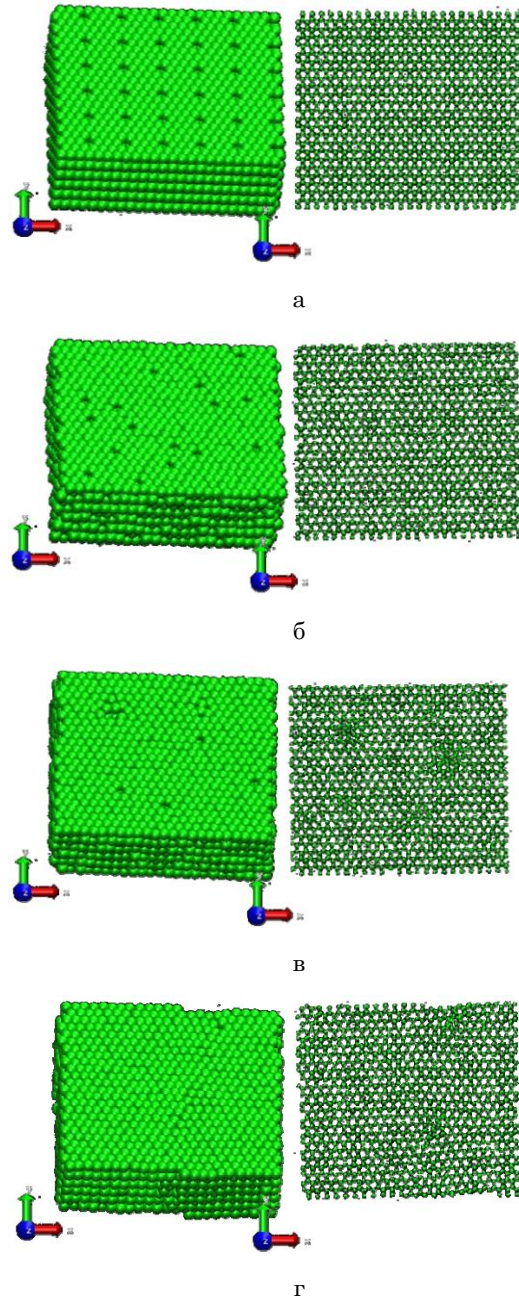
більш суттєве, ніж для ідеального кристалу. Це пояснюється у значному зменшенні об'єму вакансій в процесі релаксації системи до нульового тиску. При подальшому нагріванні зразка об'єм збільшується. У момент часу  $t_a$ , коли температура досягає максимального значення  $T_{max}$ , об'єм системи досягає свого максимального значення  $V_a$  та далі, за умови підтримки постійної температури, починає стрімко зменшуватись до значення  $V_b$  (момент часу  $t_b$ ). Подальша перебудова атомної конфігурації не приводить до суттєвих змін об'єму, його значення флюктуують в околі  $V_b$  (див. криву  $V_1$  на рис. 9).



**Рис. 9** – Залежність температури  $T$  і об'єму  $V$  від часу  $t$  для  $Zr$  з концентрацією вакансій 1.5625 % ( $V_1$ ) та з концентрацією вакансій 3.125 % ( $V_2$ ). Моменти часу  $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  та  $t_4$  на графіку відповідають рисункам 10а, 10б, 10в та 10

Для пояснення ефекту такої неоднозначної поведінки об'єму зразка з вакансіями прослідкуємо за еволюцією системи з вакансіями. Вигляд кристалу цирконію з вакансіями на різних часах еволюції наведено на рис. 10. В нульовий момент часу маємо кристал з концентрацією вакансій  $n = 1.5625\%$  (рис. 10а). Подальше нагрівання зразка приводить до руху вакансій (рис. 10б) і утворенню вакансійних кластерів (рис. 10в) із подальшою перебудовою останніх у дислокації (Рис. 10г), що супроводжується різким зменшенням об'єму. Встановлено, що при збільшенні початкової концентрації вакансій в 2 рази змінюється температура утворення кластерів вакансій, швидкість утворення дислокацій, але картина еволюції системи принципово не змінюється. Виявлено, що у системі з 1.5625 % вакансій температура перебудови вакансій у дислокації  $T_k$  дорівнює максимальному значенню,  $T_k = T_{max} = 800\text{ K}$ , а у системі з 3.125 % вакансій  $T_k \approx 700\text{ K}$  (див. криву  $V_2$  на рис. 9); час перебудови приблизно дорівнює 2 нс. Таким чином, у системі з періодичним розташуванням вакансій при нагріванні до критичної температури  $T_k$  об'єм поступово збільшується, при переході через  $T_k$  відбувається різке зменшення об'єму, обумовлене перебудовою вакансій у вакансійні кластери із подальшим переходом у дислокації.

З отриманих результатів щодо зміни об'єму зразків з температурою далі розглянемо залежність об'ємного коефіцієнту розширення  $\beta$  від температури, що постійно збільшується з часом. Слід зазначити,



**Рис. 10** – Еволюція кристалу  $Zr$  з періодичним розташуванням вакансій при поступовому нагріванні зразка (рисунком 9):  $t_0 = 0$ ,  $T = 10\text{ K}$ ,  $V = 321\text{ nm}^3$  (а),  $t_1 = 2000\text{ ps}$ ,  $T = 550\text{ K}$ ,  $V = 322.6\text{ nm}^3$  (б),  $t_2 = 2360\text{ ps}$ ,  $T = 800\text{ K}$ ,  $V = 322.1\text{ nm}^3$  (в),  $t_3 = 2000\text{ ps}$ ,  $T = 550\text{ K}$ ,  $V = 322.6\text{ nm}^3$  (г),  $t_4 = 3590\text{ ps}$ ,  $T = 800\text{ K}$ ,  $V = 320.6\text{ nm}^3$  (г)

що у такому разі система не має можливості відрелаксувати до рівноважного стану. Тому, об'ємний коефіцієнт розширення є кінетичним і не може розглядатись як рівноважний (термодинамічний). Для розрахунку об'ємного коефіцієнту розширення використовувавалось його стандартне визначення:  $\beta = (1/V) \partial V / \partial T$ . Для отримання похідної від числового ряду проводилась апроксимація залежностей  $V(T)$

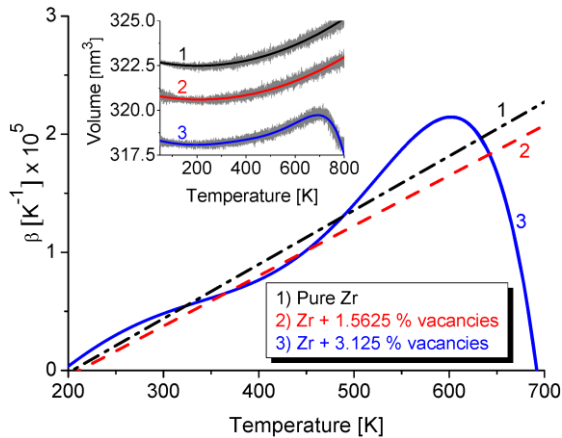


Рис. 11 – Залежності об'ємного коефіцієнту розширення  $\beta$  від температури  $T$  та залежності об'єму  $V$  від температури  $T$  для чистого цирконію та цирконію з різним вмістом вакансій

аналітичною функцією. Результати розрахунків  $\beta$  та залежності  $V(T)$  для чистого цирконію та цирконію з різним вмістом вакансій наведено на рис. 11.

З рисунку видно, що врахування 1.5625 % вакансій у чистому цирконії суттєво не впливає на залежність об'ємного коефіцієнту розширення (порівняй криві 1 та 2 на рис. 11 для чистого цирконію без вакансій та з 1.5625 % вакансій, відповідно). Він лінійно зростає з температурою, а врахування малої концентрації вакансій приводить до незначного зменшення швидкості зростання об'ємного коефіцієнту розширення з температурою. Збільшення концентрації вакансій у цирконії до 3.125 % приводить до того, що об'єм кристалу починає різко зменшуватись при підвищенні температури (див. криву  $V_2$  на рис. 9 та криву 3 на вставці до рис. 11). Для такої структури залежність коефіцієнту об'ємного розширення від температури має нелінійний характер. Зменшення об'єму кристалу з температурою приводить до різкого зменшення об'ємного коефіцієнту розширення. Отриманий діапазон значень об'ємного коефіцієнту розширення добре узгоджується з відомими експериментальними даними [23].

#### 4. ВИСНОВКИ

У даній роботі проведено дослідження основних структурних, електронних та енергетичних властивостей кристалу цирконію із урахуванням наявності вакансій. Дослідження проведено з використанням процедури комп'ютерного моделювання в рамках методів квантово-механічних розрахунків та молекулярної динаміки, що є першими стадіями в схемі мультимасштабного моделювання. Модель цирконію з вакансіями досліджено у два етапи.

Встановлено оптимальні значення параметрів ґратки та електронні й енергетичні характеристики кристалу цирконію з періодичним розташуванням поодиноких вакансій в рамках розрахунків з перших принципів у припущенні незмінності структурного співвідношення. Проаналізовано розподіл електронної густини та густини станів для кожного нееквівалентного атому елементарної комірки; розраховано енергетичний спектр за яким встановлено вигляд поверхні Фермі.

Отримані дані щодо параметрів ґратки та енергетичних характеристик було використано як вхідні дані для моделювання процесів структурної перебудови кристалу цирконію з вакансіями при підвищенні температури методом молекулярної динаміки. Показано відмінність у процесах релаксації чистого кристалу цирконію без вакансій, та кристалу з різною концентрацією вакансій при поступовому підвищенні температури до 800 К та подальшому підтриманні температури на цьому значенні. Встановлено, що з підвищенням температури поодинокі вакансії дифундують у кристалі утворюючи вакансійні кластери. При відпалі системи вакансійні кластери перебудовуються, що приводить до формування дислокацій. Досліджено залежності об'ємного коефіцієнту розширення від температури та встановлено, що зі збільшенням концентрації вакансій в цирконії дана залежність стає нелінійною.

Отримані результати узгоджуються з відомими та можуть слугувати вхідними даними для подальшого моделювання поведінки кристалу цирконію з вакансіями при опроміненні.

#### Электронные свойства кристалла циркония с вакансиями и динамики вакансий: *ab-initio* расчеты и молекулярная динамика

В.О. Харченко, С.В. Кохан

Институт прикладной физики НАН Украины, ул. Петропавловская, 58, 40000 Сумы, Украина

Проведено исследование структурных и электронных свойств кристалла циркония с вакансиями из первых принципов. Установлены оптимальные значения параметров решетки. Рассчитаны плотности состояний и энергетический спектр, что позволило определить поверхности Ферми для кристалла циркония с вакансиями. В рамках метода молекулярной динамики исследована эволюция ансамбля периодически расположенных одиночных вакансий в кристалле циркония при повышении температуры. Проанализированы реконструкция атомной конфигурации и изменение объема кристалла при повышении температуры и установлены зависимости объемного коэффициента расширения от температуры для чистого циркония без вакансий и циркония с различной концентрацией вакансий.

**Ключевые слова:** Расчеты из первых принципов, Электронные свойства, Метод молекулярной динамики, Вакансия, Дислокация.

## Electronic Properties of the Zirconium Crystal with Vacancies and Dynamics of Vacancies: *ab-initio* Calculations and Molecular Dynamics

V.O. Kharchenko, S.V. Kokhan

*Institute of Applied Physics NAS of Ukraine, 58, Petropavlivska Str., 40000 Sumy, Ukraine*

Within this paper we have studied structural and electronic properties of zirconium crystal with vacancies from the first principles. We have defined the optimal values for the lattice constants. The corresponding densities of states and energetic spectrum were calculated. These results gave a possibility to define the Fermi structure of the zirconium crystal with vacancies. In the framework of the molecular dynamics simulations we have studied the dynamics of the ensemble of periodically located vacancies in the zirconium crystal with an increase in temperature. We have analyzed the reconstruction of atomic structure and change in the total volume of the crystal with the temperature growth. The dependencies of the volume expansion coefficient for the pure zirconium without vacancies and zirconium crystal with different vacancies concentration on the temperature were studied.

**Keywords:** *ab-initio* calculations, Electronic properties, Molecular dynamics simulations, Vacancy, Dislocation.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов, *Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов* (Киев: Наук. Думка: 2006) (V.N. Voyevodin, I.M. Neklyudov, *Evolyutsiya strukturno-fazovogo sostoyaniya i radiatsionnaya stoykost' konstruktivnykh materialov* (Kiyev: Nauk. Dumka: 2006)).
2. M.A. Kirk, I.H. Robertson, M.L. Jenkins, C.A. English, T.J. Black, J.S. Vertano, *J. Nucl. Mater.* **149**, 21 (1987).
3. C.A. English, *J. Nucl. Mater.* **108-109**, 104 (1982).
4. W.J. Pythian, *J. Nucl. Mater.* **159**, 219 (1988).
5. В. Харченко, *Металлофиз. новейшие технол.* **33** № 5, 577 (2011). (V.O. Kharchenko, *Metallofiz. Noveish. Technol.* **33** No5, 577 (2011))
6. V.O. Kharchenko, D.O. Kharchenko, A.V. Dvornichenko, *J. Nano- Electron. Phys.* **4** No 2, 02034 (2012).
7. V.O. Kharchenko, D.O. Kharchenko, *Condens. Matter. Phys.* **16** No 1, 13801 (2013).
8. T. Diaz de la Rubia, K. Smalinskas, R.S. Averbach, I.M. Robertson, H. Hseih, R. Beriedek, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **138**, 29 (1989).
9. V.G. Kapinos, P.A. Platonov, *Rad. Effects* **103**, 45 (1987).
10. V.O. Kharchenko, D.O. Kharchenko, *Eur. Phys. J. B* **85**, 383 (2012).
11. V.O. Kharchenko, D.O. Kharchenko, *Condens. Matter Phys.* **16**, 33001 (2013).
12. Д.О. Харченко, В.О. Харченко, А.І. Баштова, *Укр. Фіз. Журн.* **58**, 993 (2013). (D.O. Kharchenko, V.O. Kharchenko, A.I. Bashtova, *Ukr. J. Phys.* **58** No10, 993 (2013)).
13. D.O. Kharchenko, V.O. Kharchenko, A.I. Bashtova, *Rad. Effects Def. Solids* **169**, 418 (2014).
14. V.O. Kharchenko, D.O. Kharchenko, *Phys. Rev. E* **89**, 042133 (2014).
15. Д.О. Харченко, В.О. Харченко, С.В. Кохан, І.О. Лисенко, *Укр. Фіз. Журн.* **57**, 1069 (2012) (D.O. Kharchenko, V.O. Kharchenko, S.V. Kokhan, I.O. Lysenko, *Ukr. J. Phys.* **57** No10, 1069 (2012)).
16. Д. Дуглас, *Металловедение циркония* (Москва: Атомиздат: 1975) (D. Douglas, *Metallovedeniye tsirkoniya* (Moskva: Atomizdat: 1975)).
17. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
18. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
19. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, et al., *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna: Vienna University of Technology: 2001).
20. <http://www.wien2k.at/>.
21. M.I. Mendelev, G.J. Ackland, *Phil. Mag. Lett.* **87**, 349 (2007).
22. <http://lammps.sandia.gov/>.
23. P.A. Tipler, G. Mosca, *Physics for Scientists and Engineers, Volume 1 (6th ed.)* (New York: Worth Publishers: 2008).