

Метод молекулярной динамики в исследовании суперионного перехода в структурах типа флюорит: UO_2 , UN_2 и TiH_2

Корнева М.А.^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²Объединенный институт высоких температур РАН

Суперионный переход в бинарных упорядоченных системах – фазовое превращение, при котором одна из подрешеток теряет свою упорядоченность, в то время как другая сохраняет свою кристаллическую структуру. Впервые в диоксиде урана данный переход обнаружен в 1967г. [1] по аномальному поведению теплоемкости при температуре $0.85T_m$ (T_m – температура плавления). С 60х годов прошлого века был проведен ряд экспериментальных и вычислительных работ, которые подтвердили наличие суперионного перехода в этом соединении [2-4]. Скачок теплоемкости и электрической проводимости является характерной чертой данного перехода, как показывают экспериментальные данные.

Несмотря на изученность, существует ряд проблем, возникающих при построении теории суперионных переходов. До сих пор остаются открытыми следующие вопросы: является ли суперионный переход фазовым переходом, к какому типу фазовых переходов относится данный переход и каковы необходимые условия существования данного перехода. Тем не менее известно, что механизмом данного перехода является накопление дефектов в одной из подрешеток. Изучение суперионного перехода в диоксиде урана представляет особый интерес, поскольку данное соединение является наиболее распространенным ядерным топливом. Знание о термодинамических свойствах UO_2 позволяет обеспечить эффективность и безопасность его использования в атомной энергетике.

Эмпирическое изучение суперионного перехода в диоксиде урана затруднено, поскольку переход в этом веществе наблюдается при очень высоких температурах. Температура плавления диоксида урана $T_m = 3120$ К, суперионного перехода – примерно 2600 К. Поэтому моделирование играет очень важную роль в данной задаче.

Целью нашей работы было проверить ранее полученные результаты и выявить общие закономерности суперионного перехода в структурах типа флюорит. Так, атомистическое моделирование подтвердило наличие скачка теплоемкости. В данной работе проведены два типа вычисления теплоемкости: расчет по тепловым флуктуациям и расчет через дифференцирование энергии по температуре в ходе нагрева.

Так же изучался процесс накопления дефектов в кислородной, водородной и азотной решетках для соответствующих веществ. В нашей работе температурные зависимости концентраций дефектов, а так же скачки теплоемкостей и коэффициента теплового расширения при суперионном переходе были получены для UO_2 , и TiH_2 . Было показано, что при суперионном переходе изменение свойств системы происходит во всем объеме, без зародышеобразования.

Следует отметить, что экспериментальные данные по концентрациям дефектов сильно различаются и имеют большую погрешность. В нашей работе был отлажен алгоритм поиска дефектов (для компьютерных расчетов) и проверена точность подсчетов. Благодаря хорошей точности этого метода, было показано, что при температурах выше температуры суперионного перехода концентрация дефектов перестает расти вплоть до температуры плавления. Зависимость концентрации дефектов в ходе нагрева ниже температуры суперионного перехода описывается уравнением Аррениуса:

$$N_{FP} = \exp\left(\frac{S_{FP}}{2k}\right) \exp\left(-\frac{H_{FP}}{2kT}\right), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, S_{FP} и H_{FP} – фононная энтропия и энтальпия образования пары Френкеля, соответственно.

Тот факт, что концентрация дефектов достигает максимального равновесного значения, позволяет ввести температуру суперионного перехода.

В работе были рассмотрены необходимые условия существования суперионного перехода. Показано, что генерация дефектов в кислородной (водородной) подрешетке хорошо описывается аррениусовской зависимостью вплоть до суперионного перехода. Сделано заключение, что одной из основных причин такого перехода, является существенная разница в энергиях формирования дефектов в подрешетках. Для диоксида урана отношение данных энергий составляет примерно 4:1, для дигирида титана – 7:1. Так, было получено, что суперионный переход не наблюдается в стехиометрическом динитриде урана UN_2 . Это связано с малой разницей между энергиями образования пар Френкеля для обеих подрешеток.

Литература

- [1] *Dworkin A.S., Bredig. M.A.* J. Phys. Chem. 63, 413 (1967).
- [2] *Иосилевский И.Л., Грязнов В.К., Семенов А.М., Якуб Е.С., Фортон В.Е, Ronchi C, Hyland. G.J.* Известия Российской академии наук. Энергетика. 5, 115 (2011).
- [3] *Hiernaut J., Hyland G, Ronchi C.,* Int. J. Thermophys., 14 (2) (1993) 259-83.
- [4] *Potashnikov S., Boyarchenkov A., Nekrasov K., Kupryazhkin. A.* J. Nucl. Mater 419 (2012).
- [5] *Корнева М.А., Стариков С.В.* ФТТ, 58, 177-182(2016).