

10,08

## Расчет коэффициентов диффузии дефектов и ионов в $UO_2$

© А.Ю. Куксин<sup>1-3</sup>, Д.Е. Смирнова<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт высоких температур РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт РАН,  
Долгопрудный, Россия

<sup>3</sup> Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН,  
Москва, Россия

E-mail: d.e.smirnov@gmail.com; alexey.kuksin@gmail.com

(Поступила в Редакцию 30 июля 2013 г.

В окончательной редакции 27 ноября 2013 г.)

Представлены молекулярно-динамические расчеты коэффициентов диффузии междоузлий, вакансий и вакансионных комплексов кислорода и урана в  $UO_2$ , а также коэффициентов диффузии ионов за счет этих дефектов. Потенциалы межчастичного взаимодействия выбираются на основе сравнения энергий образования дефектов с данными DFT + U-расчетов. Проводится сопоставление результатов расчетов с данными экспериментов по отжигу дефектов и измерению коэффициентов самодиффузии ионов. Обсуждаются ограничения модели точечных дефектов для описания самодиффузии в номинально стехиометрическом  $UO_2$ .

Работа выполнена при поддержке Государственного контракта от 22.03.2013 № Н.4х.44.90.13.1084 и РФФИ (гранты 12-08-12048-офи\_м и 12-08-00666-а). Расчеты проводились на вычислительных кластерах суперкомпьютерного комплекса МГУ „Ломоносов“, МВС-50К МСЦ РАН и МФТИ-60 кафедры информатики МФТИ.

### 1. Введение

При исследовании изменений характеристик материалов ядерных реакторов в ходе их эксплуатации необходимо принимать во внимание диффузию в материале его компонентов и продуктов деления [1–7]. Перераспределение компонентов материала может приводить к образованию кластеров дефектов, пузырей инертных газов [1,4,5] и различного рода выделений [6,7]. Это, в свою очередь, ведет к локальному изменению теплофизических и прочностных свойств материала [1–3], что сказывается на работоспособности топливного элемента. Во всех перечисленных процессах важную роль играют точечные дефекты и кластеры из них: они обеспечивают пути диффузии ионов, являются местами размещения продуктов деления, также благодаря им в диоксиде урана возможны значительные отклонения состава от стехиометрического.

Скорость диффузионных процессов в кристаллах зависит как от частоты перескоков дефектов решетки, так и от их концентрации [8], которая может отличаться от равновесной. Поэтому при описании многих процессов в ядерных материалах представляет интерес раздельная информация о скорости диффузии дефектов (может быть охарактеризована энергией миграции), их концентрации [3–7].

Свойства дефектов в  $UO_{2+x}$ , самодиффузия O и U подробно изучались как теоретически [9–22], с помощью моделирования на основе классической молекулярной динамики (МД) [9–14] и квантово-механических подходов теории функционала электронной плотности (Density Functional Theory, DFT) [15–22], так и экспериментально [2,22–29]. Но некоторые свойства дефектов,

важные для макроскопического моделирования, остаются спорными даже на качественном уровне. Например, это относится к соотношению между энергиями миграции точечных дефектов.

Сложности возникают и при описании равновесных концентраций дефектов в  $UO_2$ . При анализе экспериментальных данных по самодиффузии и термодинамическим свойствам [1,2,30–33] часто используется модель точечных дефектов [23,25,26] и ее модификации [15,21,22,31–33]. Но тип дефектов, принимаемых в рассмотрение, и энергии их образования у разных авторов существенно отличаются.

Во многих работах по МД-моделированию приводятся результаты МД-расчетов коэффициентов самодиффузии кислорода в условиях высоких температур (более 1400–2000 К), однако диффузия O при более низких температурах и самодиффузия урана почти не рассматривается. В настоящей работе выполняется исследование диффузии дефектов и самодиффузии ионов урана и кислорода в  $UO_2$  методом классической молекулярной динамики [34] с помощью пакета программ для атомистического моделирования LAMMPS [35].

Для верификации потенциалов проведено сопоставление с существующими данными для энергий образования пар Френкеля урана и кислорода, дефектов Шоттки (рассчитанными на основе DFT). Результаты верификации приводятся в разд. 2 статьи. Разд. 3, 4 и 5 содержат описание методики вычисления ряда диффузионных характеристик и результаты. Разд. 6 и 7 посвящены сравнению оценок, сделанных для энергий миграции и коэффициентов самодиффузии урана и кислорода на основании МД-расчетов, с экспериментальными данными.

Таблица 1. Энергия образования дефектов в  $UO_2$  (eV)

Тип дефекта	Анализ экспериментов	DFT + U, заряж. дефекты	DFT + U, нейтральные дефекты	Морелон [17]	Поташников [18]	Якуб [21]
$O_{FP}$	4.1 [40] 3.0–4.6 [41] 4.6 [46]	4.2 [26] 3.3 [27]	7.0 [26] 5.26 [27] 5.4 [30] 5.25 [34]	3.3 (3.17)	3.8 (3.75)	5.3
$U_{FP}$	~ 9.5 [41]	11.2 [33]	14.6 [31]	14.6 (12.6)	14.4 (12.2)	14.7
Дефект Шоттки	6.0–7.0 [41]	6.4 [26] 6.0 [27]	11.8 [26] 10.2 [27] 10.6 [30]	(8.0)	(9.8)	(10.9)

## 2. Верификация потенциалов по описанию свойств дефектов

Применялись три межчастичных потенциала, предложенные для  $UO_2$  различными коллективами: 1) Морелона и др. [9]; 2) Поташникова и др. [10]; 3) Якуба и др. [13]. Все перечисленные потенциалы являются парными с фиксированными зарядами и могут применяться для изучения свойств точечных дефектов [9–13] структуры  $UO_2$ . Все они дают хорошее описание теплового расширения  $UO_2$  и близкие друг к другу величины упругих модулей, которые неплохо согласуются с экспериментальными данными (за исключением заметно заниженного модуля  $C_{11}$ ).

Напрямую сравнить свойства дефектов с картиной, которую дают методы на базе DFT, можно по энергиям дефектов Френкеля и Шоттки. Рассматриваются конфигурации после релаксации, т.е. отвечающие минимуму потенциальной энергии системы относительно смещений ионов. Поэтому в настоящей работе энергии дефектов вычислены статическими методами на основе метода сопряженных градиентов. При создании дефектов общий объем системы не изменялся. Энергии образования дефектов Френкеля и Шоттки рассчитываются по разнице энергий системы из  $N_{def}$  „молекул“  $UO_2$  с дефектом  $E^{def}$  и с идеальной решеткой  $E^{id}$ :

$$E_{def}^{form} = E^{def} - \frac{N_{def}}{N_{in}} E^{id}. \quad (1)$$

Полученные таким образом данные сведены в табл. 1 (аналогичные значения из оригинальных работ или обзоров, зачастую вычисленные другими методами, приводятся в круглых скобках). Величины энергий образования сопоставляются с опубликованными значениями, полученными из анализа экспериментов [24,25,29] и из статических расчетов по моделям DFT + U из наиболее поздних работ [15–22].

Наиболее часто используемые в современных DFT-расчетах обменно-корреляционные функционалы в приближениях LDA (приближение локальной электронной

плотности) и GGA (обобщенно-градиентное приближение) плохо описывают электронную структуру  $UO_2$ , в частности, приписывая ему металлические свойства. Для корректного описания электронной структуры необходимо учитывать сильную корреляцию  $5f$ -электронов в U. В большинстве опубликованных работ для  $UO_2$  это делается с помощью локального гибридного функционала (учет обменной энергии в форме Хартри–Фока) [15] или введением поправки в виде внутриатомного взаимодействия Хаббарда  $U_{eff}$  для коррелирующих электронов — метод DFT + U [16–22]. Из-за наличия большого числа минимумов полной энергии системы в зависимости от начальной электронной конфигурации, характерного для подходов типа DFT + U, в ранних расчетах наблюдался большой разброс энергий образования дефектов [20]. В новых работах [15–22], выполненных с привлечением методик, позволяющих бороться с указанной проблемой множества метастабильных состояний, наблюдается неплохое согласие по энергиям образования пар Френкеля O и дефектов Шоттки (см. табл. 1). DFT + U-расчетов энергий образования пар Френкеля урана опубликовано существенно меньше [19,21]. При этом стоит отметить и ограниченность DFT + U подхода, поскольку выбор эмпирического параметра  $U_{eff}$ , вообще говоря, не является универсальным, а может зависеть от расположения атомов урана [19,21].

Поскольку диоксид урана является полупроводником, дефекты в нем могут быть заряжены [8,32,33], что необходимо учитывать при расчете их свойств на основе метода DFT [36,37]. Например, наличие анионной вакансии может приводить к образованию связанного состояния электрона с энергией в середине запрещенной зоны ( $F$ -центр). Концентрация свободных носителей и заселенность уровней, создаваемых дефектами, а значит и заряд дефектов, могут меняться в зависимости от температуры [32].

В расчетах DFT + U для  $UO_2$  заряд стал учитываться лишь недавно [15–17]. Действительно, в работах [15,16] показано, что в зависимости от положения уровня Ферми заряд вакансии кислорода может изменяться от +2

до 0. При этом в широком интервале положения уровня Ферми заряды вакансий урана (−4) и междоузлий кислорода (−2) соответствуют полностью ионной модели: локальной компенсации заряда не происходит. Основываясь на опубликованных данных о зарядах точечных дефектов [15,21], можно заключить, что полностью ионная модель, какая и предполагается в МД-расчетах при использовании парных потенциалов с фиксированными зарядами, применима при положении уровня Ферми в центре запрещенной зоны (соответствует бездефектному кристаллу) и несколько ниже. Для моделирования кластеров дефектов компенсация зарядов оказывается более сильной [16] и простые МД-модели могут оказаться неприменимы при больших отклонениях от стехиометрии [11]. Некоторые варианты учета таких эффектов предложены в работе [13].

Для заряженной пары Френкеля кислорода современные расчеты DFT + U дают величины 3.3–4.2 eV [17,16], что практически совпадает с неопределенностью в оценке из анализа экспериментальных данных по самодиффузии (3.0–4.1 eV [25,24]), а также по рассеянию и дифракции нейтронов (3.8–4.6 eV [29]). Из этого диапазона заметно выбиваются лишь энергии, полученные с потенциалом Якуба [13]. В данных DFT + U по энергии образования пары Френкеля урана есть большая неопределенность, однако межатомные потенциалы дают довольно близкие друг к другу значения около 14.5 eV (при размерах расчетной ячейки  $4 \times 4 \times 4$ ). Вычисленные в настоящей работе величины энергии несколько отличаются от данных, опубликованных в других работах, поскольку расчеты проводились для ячеек различного размера. Энергия образования зависит от расстояния между дефектами  $R_{FP}$  в паре Френкеля из-за их взаимодействия  $\Delta E \sim 1/R_{FP}$ .

### 3. Методика расчета коэффициентов диффузии и энергий миграции

Для исследования диффузии как дефектов, так и ионов, в расчетной ячейке  $UO_2$  стехиометрического состава создавался единичный дефект заданного типа. Размер каждой модели составлял  $6 \times 6 \times 6$  флюоритных ячеек (2592 иона, из них 864 иона урана). Время расчета в разных случаях, в зависимости от температуры и подвижности дефекта, варьировалось от 3 до 50 ns. Давление в каждой модели было близко к 0 GPa.

Поскольку температура системы была сравнительно невелика (до 1800 K при рассмотрении диффузии O, и до 2600 K — для U), то спонтанного возникновения новых дефектов не происходило, и вся диффузия обеспечивалась дефектом, созданным изначально. Это позволяет выделить вклады дефектов разного типа и в дальнейшем производить расчет коэффициентов самодиффузии для произвольных концентраций дефектов (в пренебрежении их взаимным влиянием). Коэффициент диффузии дефекта определяется из среднеквадратичного смещения

дефекта со временем

$$D_{\text{def}} = \frac{\langle \mathbf{R}^2(t) \rangle}{6t}. \quad (2)$$

Для его расчета необходимо отслеживать траекторию дефекта  $\mathbf{R}(t)$ , а усреднение производится по множеству реализаций диффузионного смещения, так что  $\langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0$ . Другой величиной, непосредственно рассчитываемой при моделировании, является коэффициент самодиффузии ионов или атомов того или иного типа  $\alpha$  при заданной концентрации дефектов — „ускорителей диффузии“  $c_{\text{def}}$

$$D_{\alpha} = \frac{\langle \mathbf{r}_{\alpha}^2(t) \rangle}{6t} = \frac{1}{N_{\alpha}} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \frac{\mathbf{r}_i^2(t)}{6t}. \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{r}_i(t)$  — траектория движения  $i$ -иона, а усреднение проводится по всем  $N_{\alpha}$  ионам такого типа в системе. Поскольку в системе создается один дефект, то концентрация дефектов, к которым относится рассчитанный коэффициент самодиффузии, равна  $c_{\text{def}} = 1/N_{\alpha}$ . Таким образом, выражение для коэффициента самодиффузии (3) можно записать в виде, часто используемом при описании диффузии меченых атомов [8]

$$D_{\alpha} = c_{\text{def}} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \frac{\mathbf{r}_i^2(t)}{6t} = c_{\text{def}} D_{\alpha, \text{def}}. \quad (4)$$

Здесь  $D_{\alpha, \text{def}}$  — коэффициент диффузии „метки“  $\alpha$  за счет одного дефекта типа def. Именно этот коэффициент диффузии  $D_{\alpha, \text{def}}$  непосредственно рассчитывался в МД, он характеризует способность тех или иных дефектов ускорять диффузию и определяется следующими факторами: частотой событий миграции — перескоков  $\nu$ ; расстоянием  $l$ , на которое смещается „метка“ за счет одного скачка; скоррелированностью перемещений [8] „метки“ в результате нескольких скачков ( $f$  — фактор корреляции)

$$D_{\alpha, \text{def}} = f \frac{l^2}{6} \nu. \quad (5)$$

Для определения энергий миграции  $E_m$  дефектов использовалось два типа расчетов: динамические и статические. В динамическом способе проводится аппроксимация температурной зависимости коэффициента диффузии из прямого МД-моделирования. Статические расчеты подразумевают определение потенциального барьера при перестройке ионов из одной равновесной конфигурации дефекта в другую, при этом важно проводить релаксацию структуры системы в промежуточных состояниях, вблизи седловой точки. Для исследования пути превращения на основе минимизации потенциальной энергии использовался метод натянутой упругой цепочки NEB (nudged elastic band) [38].

**Таблица 2.** Энергия миграции  $E_m$  вакансии кислорода в  $UO_2$  (eV)

Межатомный потенциал	Динамика (рис. 1)	Статика	По данным [17]	DFT + U [34]	Анализ экспериментов
Морелон [17]	0.32	0.34	0.33	0.67	0.5 [39]
Поташников [18]	0.41	0.44	–		0.5–0.6 [41]
Якуб [21]	0.32	0.4	–		0.99 [40]

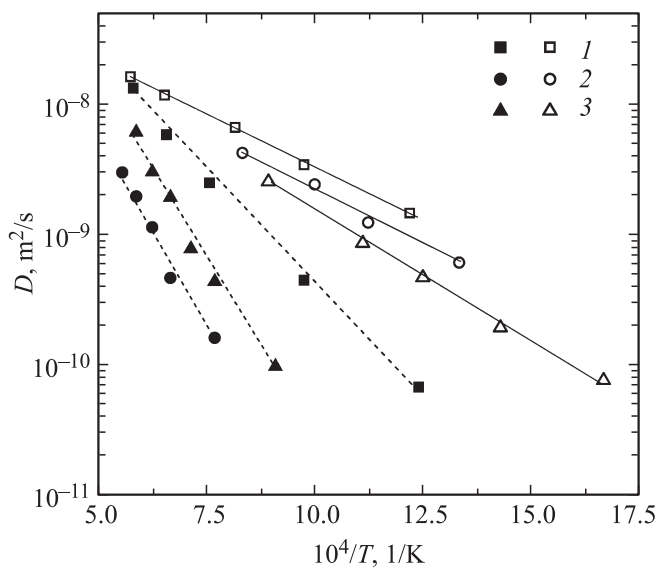
**Таблица 3.** Энергия миграции  $E_m$  междоузлия кислорода в  $UO_2$  (eV)

Межатомный потенциал	Динамика (рис. 1)	Статика	По данным [17,18]	DFT + U [34]	Анализ экспериментов
Морелон [17]	0.68	0.69	0.65	0.93	0.8–1.3 [41]
Поташников [18]	1.1	0.98	0.92		1.5 [44]
Якуб [21]	1.2	1.35	–		1.05 [40]

### 4. Диффузия кислорода

Температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов кислорода по вакансионному (пустые символы) и по междоузельному (закрашенные) механизмам для расчетов с разными потенциалами изображены на рис. 1. Видно, что каждая зависимость неплохо аппроксимируется прямой с некоторой энергией миграции  $E_m$ .

Коэффициенты диффузии, полученные при одной температуре, но с разными потенциалами, различаются, но для всех потенциалов подвижность вакансий оказывается выше, чем междоузлий. Наклон температурных зависимостей коэффициентов различен, причем он согласуется (табл. 2, 3) с оценками энергетических барьеров миграции точечных дефектов O для этих потенциалов



**Рис. 1.** Коэффициент диффузии ионов кислорода за счет вакансии  $D_{O,vac}$  (светлые символы) и междоузлия  $D_{O,sia}$  (темные символы). Расчеты с потенциалами: 1 — Морелона и др. [9]; 2 — Якуба и др. [13]; 3 — Поташникова и др. [10].

из статических NEB-расчетов. Для сравнения приведены также данные, указанные авторами потенциалов (см. табл. 2 и 3), результаты существующих расчетов DFT + U [22] и оценки из экспериментов [23–25,27].

Для всех рассмотренных потенциалов энергия миграции  $E_m$  кислородной вакансии (при перескоке атома в вакантный узел вдоль направления  $\langle 100 \rangle$ ) меньше, чем  $E_m$  междоузельного иона. Однако величины энергии миграции вакансии для потенциала Морелона занижены почти в два раза в сравнении с данными экспериментов и DFT + U-расчетов [22]. Ближе всего к этим данным оказывается потенциал Поташникова (как в случае вакансий, так и при рассмотрении междоузельных ионов). Причем с этим потенциалом воспроизводится и непрямой механизм диффузии междоузлия O: междоузельный ион занимает регулярное место в кислородной подрешетке, „выбивая“ при этом другой ион O в соседнее междоузельное положение. Первоначальный скачок междоузельного O происходит вдоль  $\langle 111 \rangle$ .

Величины коэффициентов диффузии кислородных междоузлий и ионов O за счет этих дефектов различаются слабо, а соответствующие им энергии миграции совпадают в пределах точности расчетов коэффициентов из МД-моделирования. Таким образом, эффекты корреляции не влияют на температурную зависимость коэффициентов диффузии ионов кислорода, что может свидетельствовать о постоянстве механизма диффузии (непрямой междоузельный, или эстафетный) в рассмотренном температурном интервале.

### 5. Диффузия урана

Расчеты показывают, что междоузельная диффузия для урана происходит существенно быстрее вакансионной. Рассчитанные температурные зависимости коэффициентов диффузии междоузлий U и ионов U за счет междоузлий представлены на рис. 2. Видно, что потенциалы [10] и [13] предсказывают меньшую подвижность, нежели

**Таблица 4.** Энергия миграции  $E_m$  междоузлия урана в  $\text{UO}_2$  (eV)

Межатомный потенциал	Динамика (ионы)	Динамика (дефект)	Статика	Анализ экспериментов [41]
Морелон [17]	2.2	2.2	2.15	$\sim 2.0$
Поташников [18]	2.1	2.1	2.4	
Якуб [21]	3.3	3.1	3.3	

потенциал Морелона [9]. Энергии миграции, рассчитанные из наклонов аппроксимационных прямых, хорошо согласуются с NEB-оценками энергетических барьеров для непрямого междоузельного механизма вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$  (см. табл. 4). По-видимому, в DFT + U-расчетах [21] также получается, что минимальная энергия миграции междоузлия соответствует этому механизму (в терминах [21] это коллинеарный механизм), хотя ее значение получается заметно выше (3.7 eV) и близко к аналогичной оценке для вакансионного механизма.

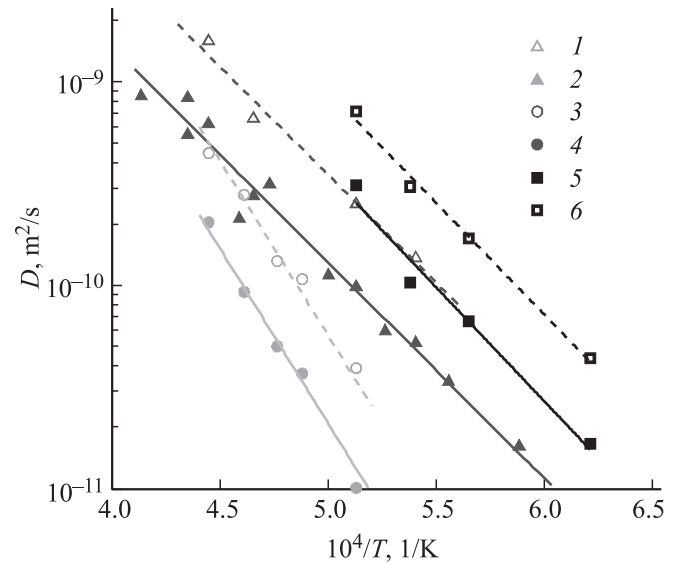
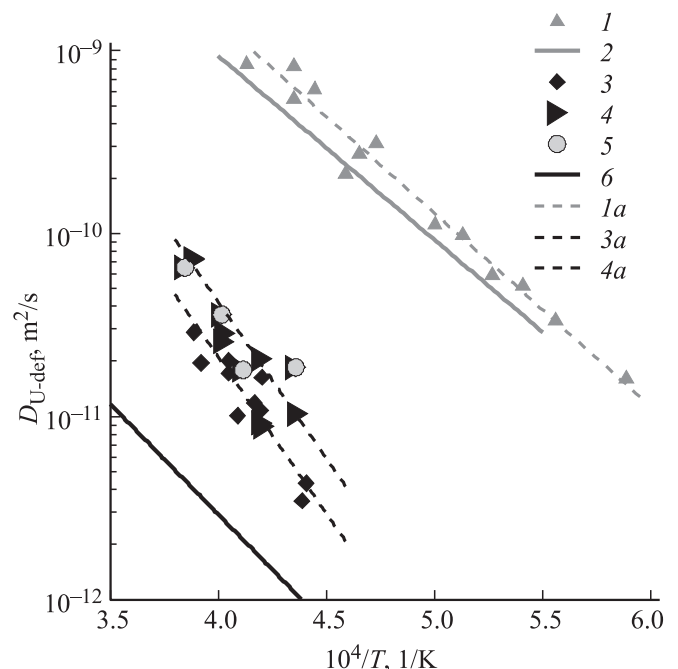
Коэффициент диффузии ионов U приблизительно в 2.6 раза меньше соответствующего коэффициента для междоузлий, что связано с фактором пространственной корреляции  $f \approx 1 - 2/Z$  (где  $Z = 6$  — число эквивалентных направлений перескока для данного механизма в ГЦК-подрешетке урана) [8] и с тем, что при миграции по непрямоугольному междоузельному механизму перескакивают  $N_{\text{hop}} = 2$  атома на расстояния  $l_\alpha$  вдвое меньшие, чем элементарный скачок дефекта  $l_{\text{def}}$

$$\frac{D_{\alpha, \text{def}}}{D_{\text{def}}} = f \left( \frac{l_\alpha}{l_{\text{def}}} \right)^2 N_{\text{hop}} = \left( 1 - \frac{2}{Z} \right) \left( \frac{l_\alpha}{l_{\text{def}}} \right) \approx 0.33. \quad (6)$$

Временная корреляция скачков при рассматриваемых температурах отсутствует, поскольку типичное время между последовательными перескоками существенно больше характерного периода колебаний ионов в решетке. Совпадение энергии миграции для двух коэффициентов свидетельствует о едином механизме диффузии во всех рассмотренных случаях.

Диффузия вакансий урана происходит с меньшей скоростью, чем междоузлий. Данная часть расчетов выполнена только с потенциалом Поташникова [10]. На рис. 3 приведены данные для комплексов UO (вакансия урана + вакансия кислорода) и дивакансии  $\text{U}_2$ . Единичные вакансии урана существенно (более чем на порядок) менее подвижны, чем эти комплексы. Этот факт можно объяснить, основываясь на статических расчетах барьера миграции: для единичной вакансии он составляет приблизительно 3.8 eV, что выше, чем 3.4 eV для комплексов вакансий UO и  $\text{U}_2$ . В NEB-расчетах барьера миграции вакансий U важно учитывать, что хотя перескок иона U в итоге происходит в направлении  $\langle 110 \rangle$ , но сам путь перескока с наименьшей энергией оказывается существенно искривленным.

Образование комплексов вакансий наблюдается непосредственно в каскадах столкновений. По-видимому, именно они и обеспечивают самодиффузию ионов урана по вакансионным механизмам. Энергия связи комплек-

**Рис. 2.** Коэффициенты диффузии ионов U за счет междоузлия  $D_{\text{U,sia}}$  (темные символы) и выделенного междоузлия U  $D_{\text{sia}}$  (светлые символы). Потенциалы: 1, 2 — Поташникова [10]; 3, 4 — Якуба [13]; 5, 6 — Морелона [9].**Рис. 3.** Коэффициенты диффузии ионов U за счет дефектов. Коэффициенты диффузии из МД-расчетов для миграции за счет междоузлий (1), комплекса вакансий UO (3), дивакансий  $\text{U}_2$  (4), дивакансий  $\text{U}_2$  в  $\text{UO}_{2-x}$  (5). Аппроксимации из обзора [25] для коэффициентов диффузии: 2 — междоузлий U; 6 — вакансий U. Линии 1a, 3a, 4a — аррениусовские аппроксимации точек 1, 3, 4.

сов из вакансий урана и кислорода не очень велика — при температурах выше 2300 К в некоторых расчетах наблюдается их диссоциация на точечные дефекты, что приводит к понижению коэффициента самодиффузии. Диссоциации дивакансий урана  $U_2$  в расчетах не наблюдалось.

С ростом температуры миграция вакансий  $UO$  и  $U_2$  активируется существенно сильнее, чем миграция  $U$  междуузлий. Количество проведенных расчетов (точки 3–5 на рис. 3) оставляет значительную статистическую погрешность в оценке энергии миграции комплекса вакансий  $UO$ :  $3.5 \pm 0.7$  eV (при оценке энергии миграции из статических расчетов 3.4 eV), что ведет к разбросу в оценке предэкспоненциального множителя на два порядка. При аппроксимации данных МД-моделирования с величиной энергии миграции из статических расчетов (линии 3а и 4а на рис. 3) предэкспоненциальный фактор ( $1.5 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s для  $UO$ -вакансий) оказывается сопоставим с таковым для междуузлий урана ( $2.5 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s), что не подтверждает предположения, высказанного в обзоре Матцке [25] об очень малом предэкспоненциальном множителе для вакансий урана (сравнить линии б и 2 на рис. 3).

Кроме того, при указанной аппроксимации получается, что частота перескоков для комплексов  $U_2$  примерно в два раза выше, чем для  $UO$ , что позволяет не делать различия между ними при рассмотрении самодиффузии ионов  $U$ :  $c_v \times D_v = c_{2v} \times D_{2v}$ . Сравнение точек 4 и 5 на рис. 3 показывает, что существенного изменения коэффициента диффузии ионов за счет дивакансий  $U_2$  в гипостехиометрическом  $UO_{2-x}$  при отклонении от стехиометрического состава на  $x \sim 0.02$  (за счет создания вакансий кислорода) не обнаруживается.

Дополнительный вывод по вакансионной диффузии урана можно сделать из статических расчетов, которые демонстрируют значительное снижение энергетического барьера миграции (с 3.8 до 2.5 eV) для ионов с меньшим зарядом  $U^{3+}$ . Аналогичный эффект, по-видимому, имеет место для восстановленных ионов  $Pu^{3+}$  в  $MOX$ -топливе  $(U,Pu)O_{2-x}$  [25]. Интересно отметить, что, несмотря на различие в оценках энергии миграции  $U$ , сами величины коэффициентов диффузии по различным механизмам в области высоких температур неплохо согласуются с аппроксимациями (линии 2 и б на рис. 3), приведенными в обзоре Матцке [25].

## 6. Сопоставление с экспериментальными данными по отжигу дефектов

В работах [27, 28] экспериментально исследовалось восстановление свойств  $UO_2$ , а в [2] — выделение тепла, в процессе отжига дефектов, созданных в результате облучения при низкой температуре. Анализ таких данных позволяет оценить энергию миграции некоторых дефектов, хотя соотношение температурных интервалов изме-

нения макроскопических свойств с типом дефектов сильно затруднено из-за ограниченности информации о перестройке дефектной структуры материала. Так при отжиге монокристаллов после облучения  $\alpha$ -частицами [27] при температурах выше комнатной выделяют три стадии с различающимися энергиями активации. Первую стадию, с энергией активации около 1.5 eV, связывают с миграцией и рекомбинацией междуузлий  $O$  (отметим, что она является очень „размытой“ по температуре). Вторую стадию (2.2 eV) предположительно связывают с подвижностью вакансий  $U$ . Третья (3.1 eV) — по-видимому, связана с миграцией или диссоциацией комплексов  $He$  с вакансиями, поскольку на этой стадии и происходит наиболее интенсивное выделение гелия из образца. Последняя стадия не наблюдается для поликристаллических образцов, где выход гелия происходит раньше.

Схожие стадии отмечены в [2] по результатам исследований методом сканирующей дифференциальной калориметрии. Причем, в работе также выделяется и стадия с энергией активации около 0.6 eV, которая с учетом измеренного теплового эффекта приписана рекомбинации пар Френкеля кислорода (энергия образования которых около 3.8 eV). Энергия активации данной стадии близка к энергии миграции вакансий  $O$  по данным оценок из МД-моделирования и DFT +  $U$ -расчетов (см. табл. 2). Энергии миграции междуузлий  $O$  также приблизительно согласуются с энергетическим барьером для соответствующей стадии, отмеченной как первая: 0.9–1.5 eV (табл. 3).

Проведенные в работе [2] исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии позволяют сказать, что на предпоследней стадии происходит образование дислокационных петель (преимущественно междуузльных), а на последней — объединение вакансий в кластеры, образование полостей. Таким образом, энергия миграции междуузлий  $U$  не превышает энергии активации для предпоследней стадии — по различным оценкам около 2–2.4 eV [2,27].

Также в некоторых работах [28] высказывались сомнения по поводу активации миграции  $U$ -вакансий при температурах ниже 850°C (в том числе, и на стадии с энергией активации около 2 eV), поскольку при выдержке в течение 5 h при указанной температуре заметного роста пузырей обнаружено не было (наблюдения велись с помощью просвечивающей электронной микроскопии). При этом, судя по изменению постоянной решетки, отжиг точечных дефектов завершался. Эти измерения проводились для поликристаллического  $UO_2$ -топлива, облученного в легководном ядерном реакторе.

Приведенные экспериментальные данные [2,27,28] позволяют заключить, что энергия миграции  $U$ -междуузлий не превышает 2–2.4 eV, а  $U$ -вакансий оказывается в интервале ниже 3–4 eV и, по-видимому [28], выше 2 eV. Тем самым, подтверждаются оценки из МД-моделирования для всех рассмотренных потенциалов: 2.1–3.3 eV для  $U$ -междуузлий, 3.4–3.8 eV для ва-

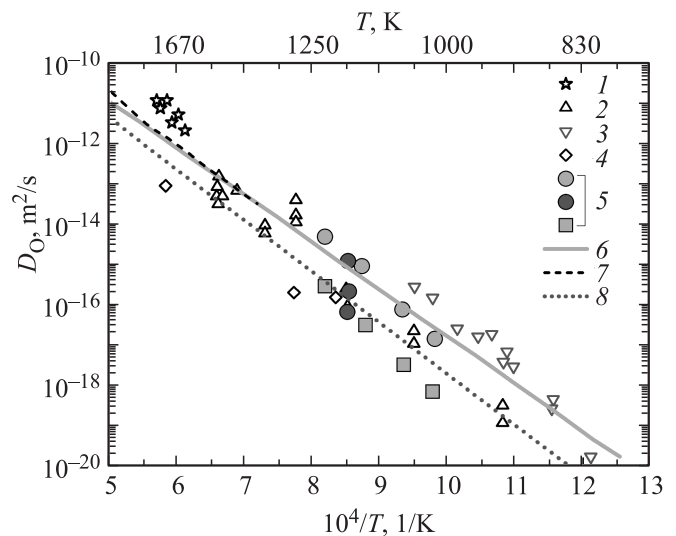
кансий U. На основании этих данных можно сделать предположение о том, что последняя стадия (с энергией 3–4 eV) в экспериментах по отжигу после облучения  $\alpha$ -частицами связана с миграцией U-вакансий. Она не наблюдалась для поликристаллов [27] из-за практически полной рекомбинации вакансий на более ранних стадиях, а в монокристаллах этому препятствовало накопление гелия в комплексах с U-вакансиями.

## 7. Сопоставление с экспериментальными данными по самодиффузии

Большой массив экспериментальных работ посвящен измерению коэффициентов самодиффузии ионов кислорода [22–25] и урана [25–26] с помощью изотопных меток. Некоторые термодинамические свойства диоксида урана чувствительны к наличию и типу дефектов [24,30], поэтому тоже могут быть использованы для получения информации о дефектах. Но во всех этих случаях для получения надежных данных в экспериментах необходим контроль термодинамических параметров, определяющих степень отклонения от стехиометрического состава  $x$ : температуры, парциального давления кислорода, концентрации примесей в образце [21,22,26,30]. Различие в интерпретации экспериментальных данных и введение разных поправок [31] для учета изменения состава  $x$  в условиях тех или иных экспериментов может приводить к разным выводам: например, о заряде кислородных вакансий [15,31].

Для описания равновесных концентраций дефектов решетки  $UO_2$  при анализе экспериментальных данных по самодиффузии и термодинамическим свойствам наиболее часто используется простейшая модель точечных дефектов [25,26] вместе с предположением о заданной, фиксированной величине  $x$ . Предложены и более полные модели, учитывающие наличие электронов и дырок (катионов  $U^{5+}$ ) [21,22,32,33], различные заряды точечных дефектов [15,32], взаимодействие между ними [32,33] или образование различного рода кластеров [31].

Критический анализ экспериментальных данных по самодиффузии кислорода с привлечением более полной модели и результатов квантово-механических расчетов проведен в работах [22,24]. Так в [22] показано, что значительный разброс коэффициентов самодиффузии  $D$  в разных экспериментах для номинально стехиометрического  $UO_2$ , при близких значениях энергии активации (рис. 4), связан с небольшими различиями в содержании кислорода в образце (отклонение от стехиометрического состава измеряется в лучшем случае с точностью  $\pm 0.002$ ). Такое различие может возникнуть из-за разного парциального давления кислорода в газовой смеси, в которой проводился отжиг, и разницы



**Рис. 4.** Коэффициенты самодиффузии кислорода в номинально стехиометрическом  $UO_2$ . Точки 1–5 — данные различных экспериментов из [22]. Линии 6 — расчет по результатам МД для диффузии дефектов из нашей работы и модели точечных дефектов; 7 — прямой МД-расчет коэффициента самодиффузии для равновесных условий из [10]; 8 — аппроксимация из обзора Матцке [25].

в концентрации примесей, а значит и свободных носителей заряда (так в [22] рассмотрено влияние концентрации дырок на основе измерений проводимости). Энергия же активации самодиффузии в таком случае может определяться установлением равновесия в газовой смеси, а не энергией образования пар Френкеля. Причины подобных расхождений в результатах измерений [25,26] коэффициента самодиффузии урана обсуждаются в [21,26].

Таким образом, использование более полных моделей для описания равновесных концентраций дефектов представляется важным при интерпретации данных по самодиффузии. Но для их построения и проверки необходимы дополнительные сведения либо из экспериментов, либо из атомистического моделирования: об энергиях миграции ионов, энергиях образования дефектов Френкеля и Шоттки, энергии образования O-междоузлия из молекулярного кислорода, энергетическом эффекте реакции, определяющей кислородный потенциал, и др. [21,22]. Многие из них известны с большой погрешностью, зачастую превышающей 1 eV, другие же определяются условиями проведения тех или иных экспериментов. Поэтому далее для номинально стехиометрического  $UO_2$  приводится лишь качественное сопоставление с экспериментальными данными на основе простейшей модели точечных дефектов в предположении фиксированной величины  $x$ , требующей наименьшее количество подгоночных параметров. Ее применимость ограничивается достаточно малыми отклонениями от стехиометрии  $x \ll 1$ , когда взаимодействием дефектов можно пренебречь. В соответствии с этой моделью

**Таблица 5.** Энергии образования (дефектов Френкеля и дефекта Шоттки) и энергия миграции, использованные при сопоставлении с экспериментальными данными (eV)

$E_{FO}$	$E_{FU}$	$E_S$	$E_m^{O-vac}$	$E_m^{O-sia}$	$E_m^{U-sia}$	$E_m^{U-vac}$
3.8	> 9.5	6.4	0.41	1.1	2.1	3.4

при  $x = 0$  и без учета эффектов энтропии образования дефектов равновесные концентрации равны

$$\begin{aligned}
 [I_O] &= 2[V_O] = \sqrt{2} \exp\left(-\frac{E_{FO}}{2kT}\right), \\
 [V_U] &= 2 \exp\left(-\frac{E_S - E_{FO}}{kT}\right), \\
 [I_U] &= \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{E_{FU} + E_{FO} - E_S}{kT}\right). \quad (7)
 \end{aligned}$$

Здесь  $E_{FO}, E_{FU}, E_S$  — энергии образования дефектов Френкеля кислорода, урана и дефекта Шоттки соответственно. Далее используются данные по энергиям образования — из DFT+U-расчетов, а по энергиям миграции из МД- и статических расчетов с потенциалом Поташникова (табл. 5).

Величины  $E_{FO}$  из статических расчетов и данные по диффузии О для потенциала Поташникова, полученные в настоящей работе, приводят к наклону температурной зависимости коэффициента самодиффузии О (рис. 4), близкому к наблюдаемому в экспериментах. Более того, использование значения энтропии образования дефекта Френкеля кислорода  $S_{FO} = 6.6k$ , близкого к экспериментальной оценке, позволяет добиться согласия с прямыми МД-расчетами коэффициента самодиффузии О для равновесных условий [10], выполненных с тем же потенциалом лишь для довольно высоких температур.

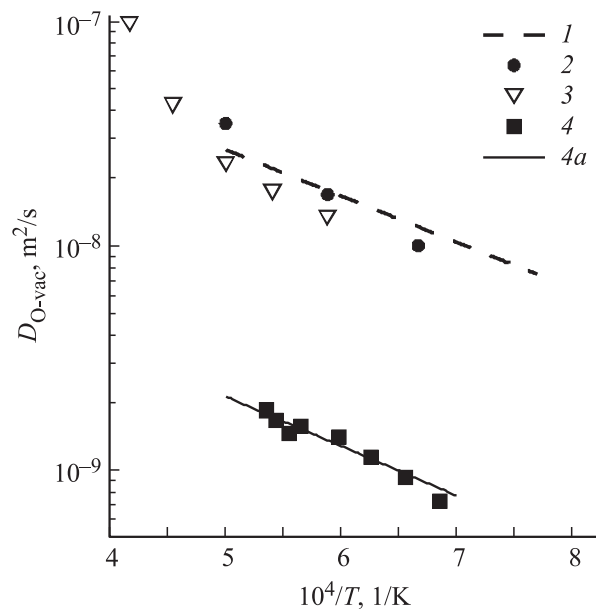
При такой аппроксимации получается, что основной вклад в коэффициент самодиффузии кислорода в стехиометрическом  $UO_2$  вносят вакансии, хотя их роль снижается с ростом температуры. Из сравнения разных МД-расчетов удается выявить расхождение с ростом температуры, обусловленное изменением наклона для коэффициента самодиффузии О. Причины такого изменения могут быть связаны как с ростом равновесной концентрации дефектов при уменьшении с температурой энергии их образования, так и с взаимодействием дефектов О в процессе диффузии (когда их концентрации велики).

Сопоставление с экспериментальными данными по самодиффузии урана в  $UO_2$  из обзора Матцке [25] и из работы [26] на основе модели точечных дефектов гораздо менее информативно, поскольку в выражение для энергии активации самодиффузии входят также  $E_{FU}, E_{FO}, E_S$ . Даже при выборе максимально большой величины  $E_S$  из диапазона имеющихся оценок из DFT+U-расчетов (6.4 eV из [16]) диффузия U-междоузлий не

дает вклада из-за высокой энергии образования пары Френкеля U.

Погрешность нахождения наклона расчетной кривой обуславливается неопределенностью в оценке энергии миграции вакансий U и разницы энергий образования дефектов  $E_S - E_{FO}$ . Несмотря на неопределенность в этих энергиях, согласовать расчетные данные с экспериментальными данными Сабони [26] одновременно по энергии активации и самой величине коэффициента самодиффузии не удастся. Для достижения такого согласия (в рамках используемой модели с фиксированной величиной  $x = 0$ ) необходимо снижение предэкспоненциального фактора на 5–6 порядков величины. Но подобное снижение предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии вакансий или междоузлий противоречит полученным данным МД-моделирования. Заметим поэтому, что причины расхождений в результатах измерений [25,26] коэффициента самодиффузии урана, по-видимому, связаны с небольшими (неконтролируемыми) различиями в отклонении состава образца от стехиометрического  $x$ , зависящими от температуры [21,26].

Обратимся к данным [23] по диффузии в гипостехиометрическом  $UO_{2-x}$ . В этой области можно (приближенно) считать, что основным типом дефектов, обеспечивающих отклонение от стехиометрического состава, являются вакансии кислорода  $[V_O] = x/2$ . Это позволяет, зная величину  $x \ll 1$ , рассчитать коэффициент диффузии кислорода за счет вакансии  $D_{O,vac}$  (не зависящий от



**Рис. 5.** Коэффициенты диффузии кислорода за счет вакансий в гипостехиометрическом  $UO_{2-x}$ . Линия 1 — экстраполяция МД-расчетов для  $UO_2$  (см. рис. 1). Точки: 2 — прямой МД-расчет для единичных вакансий в  $UO_2$ ; 3 — прямой МД-расчет для  $UO_{2-x}$  при  $x = 0.02$  в пересчете на одну вакансию; 4 — экспериментальные данные [23] для  $UO_{2-x}$  при  $x = 0.005-0.08$  в пересчете на одну вакансию. Линия 4a — аппроксимация точек 4 из работы [23].



концентрации дефектов):

$$D_O = \frac{x}{2} D_{O,vac}.$$

Такие измерения при различных величинах  $x$  и пересчет сделаны в работе Кима и Оландера [23]. Значение  $x$  не контролировалось в этой работе независимо, а менялось вместе с изменением температуры. Тем не менее, величины пересчитанного коэффициента диффузии  $D_{O,vac}$  хорошо аппроксимируются аррениусовской зависимостью (точки 3 на рис. 5). На рис. 5 приводятся также результаты МД-расчетов с потенциалом Поташникова [10]: как для диффузии единичной вакансии в  $UO_2$ , так и для диффузии в системе  $UO_{2-x}$  с несколькими вакансиями при  $x = 0.02$  в пересчете на одну вакансию  $D_{O,vac}$ .

Видно, что данные МД-расчетов для различных систем близки друг к другу, и взаимного влияния вакансий не обнаруживается. Величина энергии миграции кислородных вакансий из МД-расчетов вполне согласуется с экспериментальными данными (наклон линии, аппроксимирующей точки 3 на рис. 5, совпадает с наклоном линии 1).

## 8. Заключение

Расчитаны коэффициенты диффузии единичных вакансий и междоузельных ионов кислорода и урана в  $UO_2$ , а также коэффициенты диффузии ионов за счет этих дефектов. Данные для различных потенциалов хорошо согласуются с результатами статических НЕВ-расчетов энергетических барьеров миграции. Это позволяет сделать вывод о механизмах диффузии (кратко описаны в соответствующих разделах), задействованных в области сравнительно низких температур: до 1800 К для O и до 2600 К для U.

Расчеты со всеми использованными потенциалами дают следующую иерархию энергий миграции точечных дефектов, в порядке ее возрастания: вакансии и междоузелья кислорода, междоузелья урана, вакансии урана. Такой порядок не противоречит имеющимся экспериментальным данным по отжигу дефектов в облученных образцах [2,27,28], а также данным DFT + U-расчетов для кислородных дефектов и вакансий U (имеющиеся оценки для энергии миграции U-междоузелья сильно завышены в сравнении с экспериментальными данными).

Результаты расчетов с потенциалом Поташникова [10] неплохо согласуются с экспериментальными данными по самодиффузии кислорода в гипостехиометрическом  $UO_{2-x}$  [23]. Коэффициенты диффузии кислорода из МД-расчетов для систем  $UO_2$  и  $UO_{2-x}$  (при  $x = 0.02$ ) близки друг к другу (в пересчете на одну вакансию), и взаимного влияния вакансий при таких концентрациях не обнаруживается.

Из МД-моделирования получены оценки коэффициентов диффузии вакансионных комплексов UO и  $U_2$ ,

оказавшиеся существенно выше, чем для единичной вакансии U. Предэкспоненциальный фактор для коэффициента диффузии UO-вакансий оказывается сопоставим с таковым для междоузелья урана. Частота перескоков для комплексов  $U_2$  примерно в два раза выше, чем у UO, что позволяет не делать различия между ними при рассмотрении самодиффузии ионов. Коэффициенты диффузии урана из МД-расчетов для систем  $UO_{2-x}$  (при  $x < 0.02$ ) близки друг к другу. Отмечено ограничение простейшей модели точечных дефектов при попытке описать данные экспериментов [25,26] по самодиффузии ионов U в номинально стехиометрическом  $UO_2$  на основе результатов МД-расчетов коэффициентов диффузии дефектов и энергий образования дефектов из DFT + U.

## Список литературы

- [1] C. Ronchi. High Temperature **45**, 552 (2007).
- [2] D. Staicu, T. Wiss, V.V. Rondinella, J.P. Hiernaut, R.J.M. Konings, C. Ronchi. J. Nucl. Mater. **397**, 8 (2010).
- [3] М.В. Брыкин, Э.Е. Сон, М.А. Шейндлин. ТВТ **49**, 872 (2011).
- [4] M.S. Veshchunov, V.I. Tarasov. J. Nucl. Mater. **437**, 250 (2013).
- [5] V.D. Ozrin. J. Nucl. Mater. **419**, 371 (2011).
- [6] V.A. Pechenkin, V.L. Molodtsov, V.A. Ryabov, D. Terentyev. J. Nucl. Mater. **433**, 372 (2013).
- [7] A.B. Sivak, V.M. Chernov, V.A. Romanov, P.A. Sivak. J. Nucl. Mater. **417**, 1067 (2011).
- [8] X. Мерер. Диффузия в твердых телах / Пер. с англ. Интеллект, Долгопрудный (2010).
- [9] N.-D. Morelon, D. Ghaleb, J.-M. Delaye, L. Van Brutzel. Philosoph. Mag. **83**, 1533 (2003).
- [10] С.И. Поташников, А.С. Боярченко, К.А. Некрасов, А.Я. Купряжкин. Альтернативная энергетика и экология **5**, 86 (2007).
- [11] А.Я. Купряжкин, Д.Г. Светличный, А.Н. Жиганов. ЖТФ **81**, 64 (2011).
- [12] S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin. J. Nucl. Mater. **433**, 215 (2013).
- [13] E. Yakub, C. Ronchi, D. Staicu. J. Nucl. Mater. **389**, 119 (2009).
- [14] Р.Ю. Махмуд-Ахунов, М.Ю. Тихончев, В.В. Светухин. ЖТФ **83**, 8 (2013).
- [15] J.-P. Crocombette, D. Torumba, A. Chartier. PRB **83**, 184 107 (2011).
- [16] J.-P. Crocombette. PRB **85**, 144 101 (2012).
- [17] D.A. Andersson, B.P. Uberuaga, P.V. Nerikar, C. Unal, C.R. Stanek. PRB **84**, 054 105 (2011).
- [18] Q. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, M. Iwasawa, T. Ohnuma, M. Kinoshita. PRB **77**, 104 120 (2008).
- [19] H.Y. Geng, H.X. Song, K. Jin, S.K. Xiang, Q. Wu. PRB **84**, 174 115 (2011).
- [20] B. Dorado, G. Jomard, M. Freyss, M. Bertolus. PRB **82**, 035 114 (2010).
- [21] B. Dorado, D.A. Andersson. PRB **86**, 035 110 (2012).
- [22] B. Dorado, P. Garcia. PRB **83**, 035 126 (2011).
- [23] K.C. Kim, D.R. Olander. J. Nucl. Mater. **102**, 192 (1981).
- [24] C. Berthier, C. Rado, C. Chatillon, F. Hodaj. J. Nucl. Mater. **433**, 265 (2013).

- [25] H. Matzke. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. **83**, 1121 (1987).
- [26] A.C.S. Sabioni, W.B. Ferraz, F. Millot. J. Nucl. Mater. **257**, 180 (1998).
- [27] W.J. Weber. J. Nucl. Mater. **114**, 213 (1983).
- [28] K. Nogita, K. Une. J. Nucl. Sci. Technol. **30**, 900 (1993).
- [29] K. Clausen, W. Hayes, J.E. Macdonald, R. Osborn, M.T. Hutchings. PRL **52**, 1238 (1984).
- [30] M. Baichi, C. Chatillon, G. Ducros, K. Froment. J. Nucl. Mater. **349**, 17 (2006).
- [31] Е.П. Пахомов. ТВТ **51**, 243 (2013).
- [32] Л.В. Матвеев, М.С. Вещунов. ЖЭТФ **111**, 585 (1997).
- [33] E. Yakub, C. Ronchi, I. Iosilevski. J. Phys.: Cond. Matter. **18**, 1227 (2006).
- [34] Г.Э. Норман, В.В. Стегайлов. Мат. моделирование **24**, 3 (2012).
- [35] S. Plimpton. J. Comp. Phys. **117**, 1 (1995).  
<http://lammps.sandia.gov/>
- [36] О.Е. Квятковский. ФТТ **54**, 1317 (2012).
- [37] M.G. Ganchenkova, V.A. Borodin, R.M. Nieminen. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **228**, 218 (2005).
- [38] G. Henkelman, H. Jonsson. J. Chem. Phys. **113**, 9978 (2000).