

11,10

## Атомистическое моделирование суперионного перехода в $\text{UO}_2$

© М.А. Корнева, С.В. Стариков

Объединенный институт высоких температур РАН,  
Москва, Россия  
Московский физико-технический институт (Государственный университет),  
Долгопрудный, Россия  
E-mail: marijakorneva@yandex.ru, starikov@ihed.ras.ru

(Поступила в Редакцию 18 июня 2015 г.)

Изложены результаты атомистического моделирования суперионного перехода и плавления диоксида урана. Проведен расчет зависимости концентрации дефектов в кислородной подрешетке от температуры. Вычислены скачки теплоемкости и изотермической сжимаемости при суперионном переходе. Показано, что кривая суперионного перехода на  $PT$ -диаграмме может быть описана уравнением Эренфеста. Анализируется вопрос о возможности описания суперионного перехода в рамках теории фазовых переходов второго рода. На основе полученных результатов сделано обобщение о возможности данного структурного превращения в других веществах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-08-05976), а также частично поддержана грантом Президента (МК-7688.2015.8). Расчеты проводились на вычислительных кластерах МГУ „Ломоносов“ и МВС-50К МСЦ РАН.

### 1. Введение

Диоксид урана является одним из наиболее распространенных видов ядерного топлива на данный момент. Несмотря на большой интерес к этому материалу на протяжении полувека, физические свойства данного вещества продолжают активно исследоваться в настоящее время [1–6]. Предметом дискуссии является наличие суперионного перехода при температурах, больших 2000 К [7–9].

Термин „суперионный переход“ подразумевает фазовое превращение в бинарной упорядоченной системе, когда при нагреве одна из подрешеток теряет упорядоченность, а вторая остается в кристаллическом состоянии. Это сопровождается значительным увеличением ионной проводимости.

Большая ионная проводимость по ионам фтора в  $\text{PbF}_2$ , который имеет структуру с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  (тип „флюорит“), наблюдалась еще Фарадемом [10]. В настоящее время вопрос о том, в каких структурах и при каких условиях происходит суперионный переход, остается открытым. В ряде фторидов, имеющих структуру  $Fm\bar{3}m$  этот переход обнаружен явно:  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  [11–13]. Также этот переход зафиксирован в  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  [13–15], имеющих структуры, отличные от флюорита. В то же время в  $\text{MgF}_2$ , имеющем структуру типа „рутил“, указанное структурное превращение не зафиксировано. Не обнаружен переход и в ряде других галогенидов.

В диоксиде урана фазовое превращение, похожее на суперионный переход, впервые зафиксировано в 1967 г. [16] по аномальному поведению теплоемкости при температуре  $0.85T_m$  (где  $T_m$  — температура плавления). Обнаруженное структурное превращение было

названо  $\lambda$ -переходом. Но несмотря на это, в силу больших погрешностей в экспериментах и трудностей при обработке составители баз данных по  $\text{UO}_2$  долгое время ставили под сомнение факт существования в нем этого структурного превращения. В 1994 г. вышла работа [17], в которой на основе калориметрических измерений доказывалось существование  $\lambda$ -перехода в  $\text{UO}_2$  ниже температуры плавления. Кроме того, существует несколько теоретических работ, показывающих, что обнаруженное фазовое превращение является действительно суперионным переходом [8,9,18]. Не последнюю роль в этом сыграло атомистическое моделирование, которое дало возможность напрямую смоделировать это явление.

Существуют определенные трудности в построении теории суперионных переходов. Без ответов пока остается ряд принципиальных вопросов: можно ли действительно считать суперионный переход фазовым переходом; к какому типу отнести этот фазовый переход; каков механизм такого превращения; каковы необходимые условия для наблюдения данного перехода (оснований утверждать, что суперионный переход может наблюдаться во всех структурах типа „флюорит“, пока нет). Анализ указанной проблематики дан в работах [8,18,19]. Большинство исследователей склоняется к тому, что суперионный переход нельзя называть переходом первого рода, так как потеря порядка в подрешетке происходит непрерывно при нагреве за счет экспоненциального накопления дефектов (хотя температурный интервал этого перехода мал и его величина является предметом дискуссии). Поэтому некоторые исследователи называют данное фазовое превращение диффузионным переходом, не используя терминологию фазовых переходов.

Интересен также вопрос о том, можно ли сравнивать потерю порядка в одной из подрешеток системы с

плавлением или, другими словами, можно ли считать, что кислородная подрешетка плавится. Этот вопрос обсуждается, например, в [19]. С одной стороны, мы имеем дискретный набор позиций для анионов и перемещения происходят прыжками. Но, с другой стороны, „время прыжка“ составляет  $\sim 10$  ps, а это время является характерным для переохлажденных жидкостей [20]. Поэтому можно ожидать проявления ряда свойств, присущих переохлажденным жидкостям.

Следует также отметить, что существующие на данный момент феноменологические модели суперионного перехода исходят из эффекта взаимодействия дефектов друг с другом и подразумевают наличие коллективных локальных эффектов, как в переходах первого рода. Кроме того, остается открытым вопрос о поведении температуры перехода с увеличением давления и возможности описания этой зависимости уравнением Клапейрона–Клаузиуса (как переход первого рода) или уравнением Эренфеста (как переход второго рода).

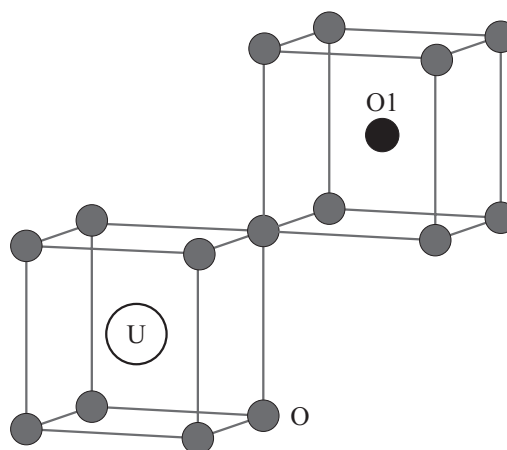
В настоящей работе методом атомистического моделирования (молекулярная динамика) исследованы суперионный переход и плавление диоксида урана. Далее показано, что генерация дефектов в кислородной подрешетке хорошо описывается аррениусовской зависимостью вплоть до температуры суперионного перехода. Одной из основных причин такого перехода является существенная разница в энергиях формирования дефектов в катионной и анионной подрешетках. Результаты исследования показывают, что суперионный переход в  $UO_2$  можно описать в рамках теории фазовых переходов второго рода и зависимость температуры перехода от давления описывается уравнением Эренфеста.

## 2. Структура кристалла $UO_2$

Как было отмечено выше, диоксид урана обладает решеткой типа „флюорит“. Атомы урана образуют гранецентрированную кубическую решетку, тогда как атомы кислорода формируют простую кубическую (рис. 1). В данном типе решетки атомы кислорода могут занимать наряду с обычными „узловыми“ еще и промежуточные междуузельные позиции. На рис. 1 представлены возможные позиции для таких атомов. Позиция O1 соответствует положению междуузельного атома кислорода. Важно отметить, что рассматриваемая структура дает возможность атомам кислорода относительно легко перескакивать из узлов решетки в позицию точечного дефекта.

## 3. Методика расчета

Исследование проводилось с помощью метода молекулярной динамики. Межатомное взаимодействие было описано потенциалом MOX-07, взятым из работы [21]. Данный потенциал хорошо зарекомендовал себя при



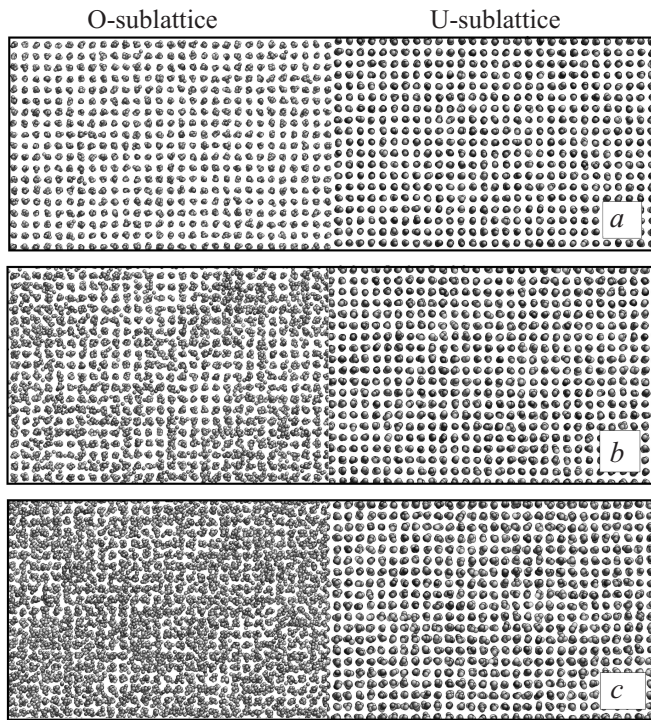
**Рис. 1.** Структура  $UO_2$ . Серыми кружками показаны позиции, которые занимает кислород в обычной кристаллической решетке,  $U$  — узловая позиция атома урана,  $O$  и  $O1$  — узловая позиция атома кислорода и междуузельная соответственно.

исследовании термодинамических свойств диоксида урана [3,22]. Моделируемая система состояла из 21 000 атомов. В расчете использовались периодические граничные условия. Шаг интегрирования по времени уравнений Ньютона составлял 0.5 fs.

Большая часть расчетов заключалась в моделировании нагрева системы при фиксированном давлении или при фиксированном объеме и в отслеживании изменений термодинамических характеристик, происходящих при этом. Таким образом, в зависимости от задачи использовался NPT- или NVT-ансамбль. Температура и давление контролировались ланжевенским термостатом и баростатом Нозе–Хувера соответственно. В ходе расчета температура изменялась от 1500 до 4000 K. Длительность расчета составляла около 5 ns. Кроме того, для расчета линии плавления использовалось прямое двухфазное моделирование [8,23,24]. Все расчеты проводились при использовании кода LAMMPS [25], а визуализация динамики атомов проводилась с использованием программы AtomEye [26].

## 4. Формирование точечных дефектов при суперионном переходе

На рис. 2 приведены фрагменты моделирования, соответствующие разным температурам. При росте температуры концентрация дефектов в кислородной подрешетке довольно сильно увеличивается. Максимальная концентрация пар Френкеля  $N_{\text{ФР}}$  в кислородной подрешетке составляет около 0.15–0.2 и достигается при температуре суперионного перехода  $T_c \sim 2700$  K. При более высоких температурах понятие „дефект“ для кислородной подрешетки становится условным. Следует отметить, что кислородная подрешетка не может полностью потерять упорядоченность, поскольку она



**Рис. 2.** Фрагменты атомистического моделирования (проекция положения атомов на  $xy$ -плоскость). Представлены состояния, соответствующие температурам  $T = 1500$  (a), 2500K (b) и 2900 (c). Слева показана кислородная подрешетка, справа — урановая подрешетка.

находится в периодическом поле урановой подрешетки, которая ограничивает перемещение атомов кислорода. Таким образом, при росте температуры концентрация дефектов достигает некоторого предельного значения и сохраняет его вплоть до полного плавления.

Генерация дефектов кислородной подрешетки происходит по Френкелю, т.е. спонтанно в объеме и без влияния поверхности кристалла. В этом случае концентрация пар Френкеля при температуре  $T$  определяется следующим равенством [3,27]:

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

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $S_{\text{FP}}$  и  $H_{\text{FP}}$  — фононная энтропия и энтальпия образования пары Френкеля соответственно. Энтальпия образования  $H_{\text{FP}}$  приближенно равняется энергии образования  $E_{\text{FP}}$ , которую можно рассчитать по формуле

$$E_{\text{FP}} = E_{\text{def}} - E_{\text{id}}, \quad (2)$$

где  $E_{\text{def}}$  и  $E_{\text{id}}$  — энергия системы с парой Френкеля в кислородной подрешетке и энергия идеальной системы без дефекта соответственно. Чем ниже давление, тем более справедливо равенство  $H_{\text{FP}} \approx E_{\text{FP}}$ . Выполненные в настоящей работе расчеты с минимизацией энергии

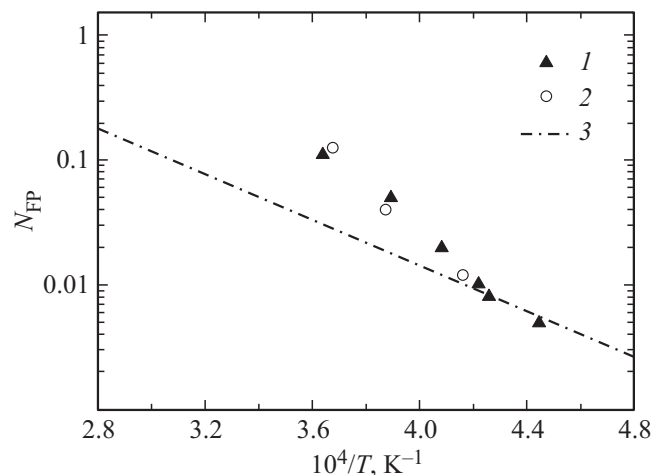
дают значение  $E_{\text{FP}} = 3.7 \text{ eV}$ , что близко к оценкам других авторов, использующих такой же межатомный потенциал [3]. Значение  $S_{\text{FP}}$  при образовании дефектов по Френкелю обычно составляет от  $5k$  до  $12k$  [27].

На рис. 3 показаны результаты прямого расчета концентрации дефектов для различных температур и двух значений постоянной решетки. Полученные данные приведены в арениусовских координатах. Кроме того, на рисунке показана зависимость (1) с энтальпией образования  $3.7 \text{ eV}$  и  $S_{\text{FP}} = 9k$ . Хорошо видно, что вплоть до концентрации дефектов  $N_{\text{FP}} \approx 0.01$  полученные данные хорошо описываются теоретической зависимостью (1). При температуре, близкой к  $T_c$ , концентрация дефектов несколько превышает значение, рассчитанное по формуле (1). Видимо, причиной этого является взаимодействие дефектов друг с другом, что уменьшает энергию образования дефектов. Тем не менее зависимость (1) позволяет оценить температуру суперionного перехода

$$T_c = \frac{E_{\text{FP}}}{2k} \frac{1}{(S_{\text{FP}}/2k) - \ln N_{\text{FP}}^{\text{th}}}, \quad (3)$$

где  $N_{\text{FP}}^{\text{th}}$  — пороговая „эффективная“ концентрация пар Френкеля в одной из подрешеток (в данном случае в кислородной подрешетке). Формула (3) согласуется с независимо рассчитанной температурой перехода при значении  $N_{\text{FP}}^{\text{th}} \approx 0.05$ , что приблизительно в 3 раза меньше, чем максимально достигаемая концентрация дефектов. Как уже отмечалось, этот факт обусловлен взаимодействием дефектов друг с другом.

Известно, что энергия образования пар Френкеля для урановой подрешетки (около  $14 \text{ eV}$ ) значительно выше, чем для кислородной [3]. Поэтому накопление дефектов в урановой подрешетке при росте температуры происходит значительно медленнее. Обычно температура плавления  $T_m$  отвечает концентрации дефектов в



**Рис. 3.** Значения концентрации пар Френкеля кислородной подрешетки при различных температурах. 1 и 2 — точки, полученные при моделировании в NVE-ансамбле при двух различных постоянных решетки (0.540 и 0.537 nm), 3 — теоретическая зависимость (1) при  $E_{\text{FP}} = 3.7 \text{ eV}$ .

кристалле около  $N_{FP}^m \approx 10^{-4} - 10^{-3}$  [27]. В данном случае плавлению соответствует потеря порядка в урановой подрешетке. Оценить температуру плавления можно, используя формулу, аналогичную (3). Также можно сформулировать универсальный критерий наличия суперионного перехода в бинарной упорядоченной системе

$$\frac{E_{FP}^A}{E_{FP}^B} < \frac{(S_{FP}^A/k) - 2 \ln N_{FP}^{th}}{(S_{FP}^B/k) - 2 \ln N_{FP}^m} \sim 0.5, \quad (4)$$

где индексы  $A$  и  $B$  соответствуют атомам разных подрешеток. Данный критерий является следствием неравенства  $T_c < T_m$ . Отметим, что введение такого критерия основано на предположении о формировании дефектов по Френкелю. Применимость подобного формализма к дефектам, образующимся по механизму Шоттки, требует отдельного рассмотрения.

## 5. Изменение термодинамических характеристик при суперионном переходе

Суперионный переход сопровождается изменением различных термодинамических характеристик системы. Анализ данных изменений также является инструментом оценки  $T_c$ . На рис. 4 показана зависимость давления от температуры при постоянном объеме. При давлении  $P \approx 12.5$  ГПа и температуре  $T \approx 2700$  К происходит суперионный переход. Он сопровождается изменением угла наклона зависимости  $P(T)$ . Следует отметить, что зависимость  $P(T)$  остается при этом непрерывной, что указывает на постоянство объема при суперионном переходе. Потенциальная энергия при этом также меняется непрерывно. Эти обстоятельства и то что превращение происходит сразу во всем объеме без образования зародыша (рис. 2), свидетельствует в пользу того, что суперионный переход является фазовым

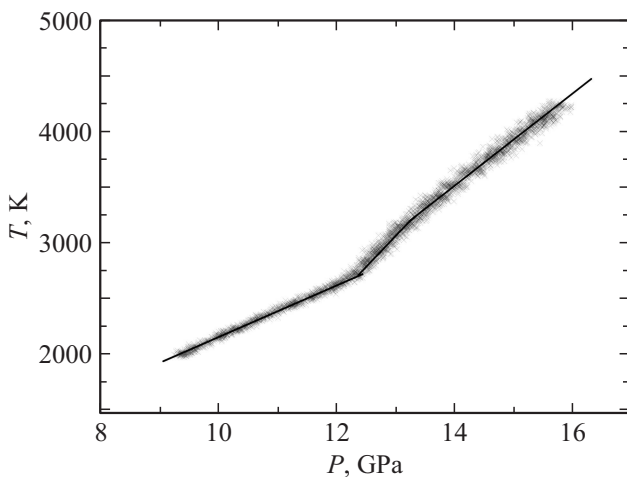


Рис. 4. Зависимость давления от температуры, полученная при моделировании в NVE-ансамбле.

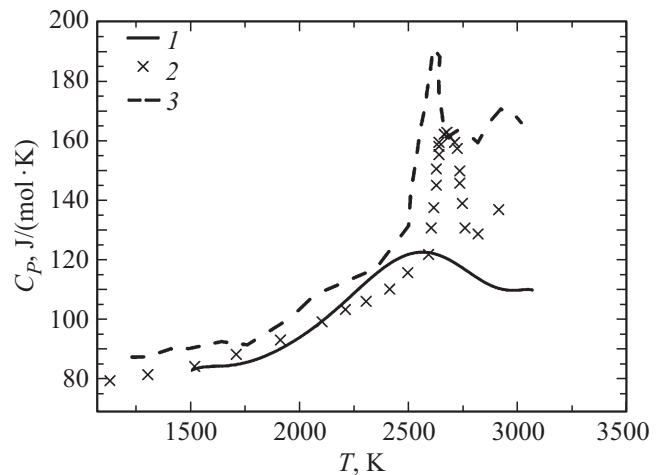


Рис. 5. Зависимость теплоемкости от температуры при нулевом давлении. Результаты моделирования: 1 — данные настоящей работы (с межатомным потенциалом [21]), 2 — расчет из работы [9] (с межатомным потенциалом [8]). 3 — экспериментально измеренная зависимость [28].

переходом второго рода. За параметр порядка в первом приближении можно принять следующую величину  $\eta = (P_O - P_{O1}) / (P_O + P_{O1})$ , где  $P_O$  и  $P_{O1}$  — вероятности того, что атом кислорода займет узловую позицию в решетке, и того, что он займет позицию междуузельного атома, соответственно (см. рис. 1). Поскольку узлов у кислородной подрешетки в 2 раза больше, чем положений междуузелий, абсолютно случайному распределению атомов соответствовала бы концентрация дефектов  $N_{FP} \approx 0.33$ . Однако достигаемая в расчете максимальная концентрация пар Френкеля оказывается несколько меньше, что указывает на корреляцию урановой и кислородной подрешеток даже в состоянии суперионика.

На рис. 5 показана рассчитанная зависимость теплоемкости  $C_P$  от температуры при нулевом давлении. Кроме того, на рисунке для сравнения показаны результаты атомистического моделирования с потенциалом [8], выполненного в [9], и экспериментально измеренная зависимость из работы [28]. Во всех случаях наблюдается скачок теплоемкости при температуре в интервале 2450–2750 К.

Также была получена температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения  $\alpha$ . Как и теплоемкость, величина  $\alpha$  скачкообразно изменяется при суперионном переходе. Результаты расчета для нулевого давления приведены на рис. 6. Кроме результатов настоящей работы приведены данные моделирования [9], полученные с использованием потенциалов [8] и [29]. Для сравнения представлена рекомендованная зависимость, полученная из анализа экспериментальных данных [30].

Отметим, что под скачком термодинамических величин следует подразумевать разницу между экстраполированными к температуре перехода зависимостями для

низкотемпературной и высокотемпературной фаз. На рис. 6 отмечена характерная величина скачка  $\alpha$ .

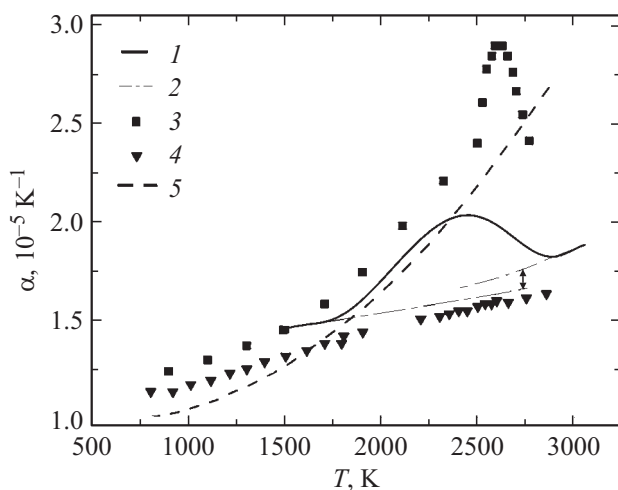
## 6. Фазовая диаграмма диоксида урана и проверка уравнения Эренфеста

Методом атомистического двухфазного моделирования была рассчитана кривая плавления диоксида урана. Полученная зависимость показана на рис. 7. Можно заметить, что используемый межатомный потенциал завывает  $T_m$  по сравнению с экспериментальными данными [30] примерно на 8%. Также на рисунке приведена зависимость  $T_c$  от давления. Температура супернионного перехода оценена по совокупности полученных данных: по температурной зависимости концентрации дефектов и особенностям поведения  $C_P$  и  $\alpha$  при росте температуры.

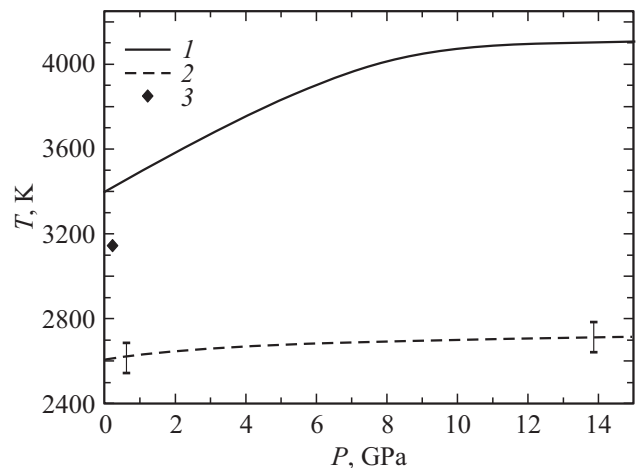
Известно, что зависимость температуры превращения от давления в случае фазового перехода второго рода описывается уравнением Эренфеста [31]

$$\frac{dT_c}{dP} = T \frac{[(\partial V/\partial T)_P]}{[C_P]}, \quad (5)$$

где  $V$  — молярный объем системы, а операция [...] обозначает скачок данной величины при фазовом переходе. Используя рассчитанные значения  $[C_P]$  и  $[\alpha]$  можно вычислить угол наклона на  $PT$ -диаграмме. Таким образом, теоретическая оценка величины  $dT_c/dP$ ,



**Рис. 6.** Зависимость коэффициента теплового расширения от температуры при нулевом давлении. Результаты моделирования: 1 — данные настоящей работы (с межатомным потенциалом [21]), 2 — экстраполяция результатов расчета к температуре перехода для низкотемпературной и высокотемпературной фаз, 3 и 4 — результаты расчетов из работы [9] для потенциалов [8] и [29]. 5 — рекомендованная зависимость, полученная из анализа экспериментальных данных [30]. Стрелкой показана характерная величина скачка коэффициента температурного расширения в точке перехода  $T_c$ .



**Рис. 7.** Фазовая диаграмма  $UO_2$ . 1, 2 — рассчитанные в настоящей работе кривые плавления и супернионного перехода соответственно (для кривой 2 отмечена величина погрешности оценки температуры перехода), 3 — экспериментальное значение температуры плавления при нулевом давлении [30].

полученная в настоящей работе по скачкам термодинамических величин, составляет  $10 \pm 5$  K/GPa. Большая погрешность объясняется погрешностью расчета самой температуры  $T_c$ . С другой стороны, прямой расчет  $dT_c/dP$  по результатам моделирования (рис. 7) дает величину  $7 \pm 2$  K/GPa, что хорошо согласуется с оценкой по уравнению Эренфеста.

Результаты данной работы указывают, на то, что соотношение  $T_c \approx 0.8T_m$  справедливо только при нулевом давлении. Например, при давлении 10 GPa отношение  $T_c/T_m$  составляет 0.67. Это является следствием разных углов наклона кривой плавления и супернионного перехода на  $PT$ -диаграмме.

## 7. Заключение

Анализ результатов моделирования супернионного перехода в диоксиде урана показывает, что данное превращение можно описать теорией фазовых переходов второго рода. В ходе данного фазового превращения потенциальная энергия и объем изменяются непрерывно. Изменение свойств системы происходит во всем объеме, без зародышеобразования. Рассчитанный напрямую наклон кривой супернионного перехода на  $PT$ -диаграмме согласуется с уравнением Эренфеста с учетом полученных значений скачков термодинамических величин.

Определяющим фактором наблюдения супернионного перехода является существенная разница в энергиях образования пар Френкеля в обеих подрешетках. Для диоксида урана отношение данных энергий составляет примерно 4 : 1. Можно ожидать, что для других бинарных упорядоченных систем, где отношение энергий образования дефектов столь же велико, будет наблюдаться супернионный переход.

Установлено, что накопление дефектов в кислородной подрешетке с ростом температуры описывается аррениусовской зависимостью вплоть до значения концентрации дефектов 0.01 что соответствует температуре 2450 К. При более высоких температурах небольшое отклонение от аррениусовской зависимости, видимо, объясняется тем, что дефекты начинают активно взаимодействовать друг с другом, понижая энергию их образования и тем самым повышая вероятность генерации новых дефектов.

## Список литературы

- [1] И.Л. Иосилевский, В.К. Грязнов, А.М. Семенов, Е.С. Якуб, Л.Н. Горохов, В.С. Юнгман, А.Ю. Башарин, М.В. Брыкин, М.А. Шейндлин, В.Е. Фортон, С. Ronchi, G.J. Hyland, R. Pflieger. Изв. РАН. Энергетика. 5, 115 (2011).
- [2] Е.П. Пахомов. ТВТ. **51**, 2, 243 (2013).
- [3] А.Ю. Куксин, Д.Е. Смирнова. ФТТ **56**, 6, 1166 (2014).
- [4] M.V. Brykin, M.A. Sheindlin. High Temp. High Press. **43**, 103 (2014).
- [5] A. Navrotsky. Science **346**, 916 (2014).
- [6] L.B. Skinner. Science **346**, 984 (2014).
- [7] M.S. Veshunov. J. Nucl. Mater. **188**, 189 (1992).
- [8] E. Yakub, C. Ronchi, D. Staicu. J. Chem. Phys. **127**, 094 508 (2007).
- [9] A.V. Lunev, B.A. Tarasov. J. Nucl. Mater. **415**, 217 (2011).
- [10] M. Faraday. Phil. Trans. Roy. Soc. **90** (1838).
- [11] C.E. Derrington, A. Lindner, M. O'Keeffe. Solid State Chem. **15**, 171 (1975).
- [12] C.R.A. Catlow, J.D. Comins, F.A. Germano, R.T. Harley, W. Hayes, I.B. Owen. J. Phys. C **14**, 329 (1981).
- [13] S. Hull. Rep. Prog. Phys. **67**, 1233 (2004).
- [14] N.H. March, M.P. Tosi. Phys. Chem. Liq. **11**, 89 (1981).
- [15] S. Hull, S.T. Norberg, I. Ahmed, S.G. Eriksson, C.E. Mohn. Solid State Chem. **184**, 2925 (2011).
- [16] A.S. Dworkin, M.A. Bredig. J. Phys. Chem. **63**, 413 (1967).
- [17] C. Ronchi, G. J. Hyland. J. Alloys Comp. **213**, 159 (1994).
- [18] L.V. Matweev, M.S. Veshchunov. J. Nucl. Mater. **265**, 285 (1999).
- [19] V.A. Annamareddy, P.K. Nandi, X. Mei, J. Eapen. Phys. Rev. E **89**, 010 301 (2014).
- [20] Л.Н. Колоцова, Г.Э. Норман, В.В. Писарев. ЖФХ **89**, 796 (2015).
- [21] S. Potashnikov, A. Boyarchenkov, K. Nekrasov, A. Kupryazhkin. J. Nucl. Mater. **419** (2012).
- [22] V.V. Pisarev, S.V. Starikov. J. Phys.: Condens. Matter **26**, 475 401 (2014).
- [23] A. Belonoshko. Geochim. Cosmochim. Acta **58**, 4039 (1994).
- [24] S.V. Starikov, V.V. Stegailov. Phys. Rev. B **80**, 220 104 (2009).
- [25] S. Plimpton. J. Comput. Phys. **117**, 1 (1995).
- [26] J. Li. Model. Simul. Mater. Sci. Eng. **11**, 173 (2003).
- [27] X. Мерер. Диффузия в твердых телах. Пер. с англ. Интеллект, Долгопрудный (2011). 536 с.
- [28] J. Ralph, G.J. Hyland. J. Nucl. Mater. **132**, 76 (1985).
- [29] C.B. Basak. J. Alloys Comp. **360**, 210 (2003).
- [30] Y.E. Kim, J.W. Park, J. Cleveland. Thermophysical properties database of materials for light water reactors and heavy water reactors. IAEA, Vienna.(2006). 397 p.
- [31] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Ч. I. Физмалит, М. (2002). 616 с.