



بررسی تئوریک خواص ساختاری و انرژی لایه نازک ناهمگون TiN/Zr

با استفاده از نظریه تابعی چگالی

نظری دولیسکانی صغیه - پیامی شبستر محمود*

سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، تهران

چکیده:

در راکتورهای هسته‌ای، قرار گرفتن غلاف سوخت در مجاورت آب خنک کننده می تواند منجر به تولید و پخش هیدروژن در شبکه ی غلاف و بنابراین تدر شدگی غلاف گردد. یکی از روش ها برای کاهش نفوذ هیدروژن، استفاده از لایه محافظ می باشد. در این پژوهش، ما با استفاده از نظریه تابعی چگالی، به بررسی خواص ساختاری و انرژی فصل مشترک TiN/Zr پرداخته ایم. بدین منظور، با شبیه سازی لایه نازک ناهمگون TiN/Zr به طرق مختلف، بهترین ابر سلول های سطحی از سطوح Zr(۰۰۰۱) و TiN(۱۱۱) را، که منجر به تنش و کرنش پایین شود، برای لایه نشانی تعیین می کنیم. محاسبات نشان می دهد که برای بهترین وضعیت، ابر سلولهای سطحی زیرکونیوم و نیتريد تیتانیوم به ترتیب ۱۶ و ۱۹ اتم را شامل می شوند و این منجر به کرنش ۰/۳۳٪ می گردد.

کلمات کلیدی: غلاف، لایه ی محافظ، نیتريد تیتانیوم، زیرکونیوم، کرنش، نظریه ی تابعی چگالی

مقدمه :

در راکتورهای PWR^۱، به دلیل اینکه غلاف سوخت در محیط آبی قرار دارد دچار خوردگی ناشی از اکسیداسیون می شود. کسری از هیدروژن تولید شده ناشی از فرایندهای اکسیداسیون و رادیولیز آب وارد شبکه ی فلز می گردد که این می تواند منجر به تولید هیدریدهای زیرکونیوم گردد. تشکیل این هیدریدها می تواند باعث آسیب های شدیدی در غلاف سوخت گردد [۱]. از جمله ی این آسیب ها می توان به تدر شدگی غلاف، کاهش چقرمگی شکست (در نتیجه افزایش حساسیت به ترک خوردگی) و افزایش سرعت خزش اشاره نمود [۲]. بلور زیرکونیوم در دماهای عملکردی راکتور دارای ساختار شبکه ای آلفا از نوع hcp^۲ می باشد که نمایه ای از این ساختار در شکل ۲ نشان داده شده است. اگر مقدار هیدروژن نفوذ کننده از حد حلالیت^۳ عبور کند، ساختارهای هیدریدی در داخل شبکه تشکیل می شود که حضور آنها در شبکه ی فلز منجر به تردشدگی غلاف می گردد. در نمودار شکل ۱ انواعی از ساختارهای هیدریدی تشکیل شده در داخل شبکه ی فلزی زیرکونیوم با توجه به غلظت هیدروژن را می توان مشاهده کرد.

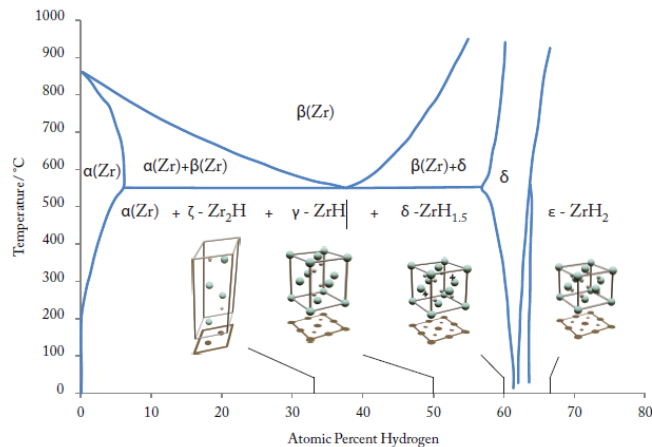
یک روش برای کاهش نفوذ هیدروژن به شبکه ی فلزی زیرکونیوم می تواند استفاده از پوشش های محافظ برای غلاف سوخت باشد [۳][۴][۵]. فلز نیتريد تیتانیوم (TiN) به دلیل مقاومت بالایی که در برابر خوردگی

¹ Pressurized Water Reactor

² Hexagonal Close Packded

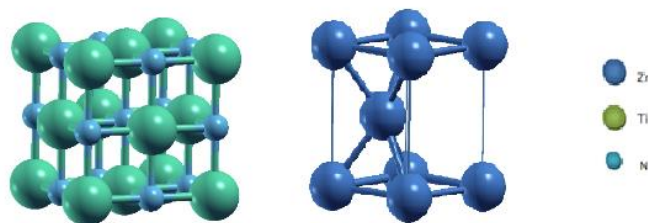
³ Solubility limit

و هم چنین کاهش نفوذ هیدروژن در آزمایشات انجام شده در سالهای اخیر [۵] از خود نشان داده است می تواند یک گزینه ی مناسب به عنوان پوشش برای غلاف سوخت باشد.



شکل ۱: فرمول و ساختارهای هیدریدی تشکیل شده در داخل غلاف سوخت [۶]

نیتريد تیتانیوم دارای ساختار شبکه ای شبیه به نمک طعام یعنی شبکه ی fcc^1 که نمایه ای از این ساختار و ساختار hcp مربوط به زیرکونیوم آلفا را می توان در شکل ۲ مشاهده نمود.



شکل ۲: شبکه بالک زیرکونیوم (راست)، شبکه ی بالک نیتريد تیتانیوم (چپ)

پارامترهای شبکه ای مربوط به فلز زیرکونیوم آلفا بنابر نتایج آزمایشگاهی برابر با $a = 3/231$ آنگستروم و $c/a = 1/593$ و برای فلز نیتريد تیتانیوم $a = 4/238$ آنگستروم می باشد. بنابر نتایج آزمایشگاهی گزارش شده با استفاده XRD^2 ، صفحه (۱۱۱) بلور نیتريد تیتانیوم بیشترین تمایل برای رشد بر روی صفحه ی (۰۰۰۱) زیرکونیوم را داراست [۵]. غلافهای مورد استفاده در راکتور دارای ساختار پلی کریستالی بوده و لذا سطح بیرونی آن متشکل از دانه هایی با جهتگیریهای مختلف می باشد که باعث زبری سطح می گردد. در این پژوهش، بدون در نظر گرفتن اثرات زبری سطح که در مقیاس میکرومتری قابل مشاهده هستند، سطح غلاف را به صورت سطح یک تک بلور زیرکونیوم با اندیس میلر (۰۰۰۱) در نظر گرفته و لایه نشانی نیتريد تیتانیوم

¹ Face Center Cubic

² X-Ray Diffraction



در راستای (۱۱۱) بر روی آن را بررسی می‌کنیم. برای قرار گرفتن یک سلول واحد سطحی از زیرکونیوم بر روی یک سلول واحد سطحی از نیتريد تیتانیوم در راستاهای ذکر شده، یک عدم انطباق از مرتبه $0/23$ آنگستروم وجود دارد که این اختلاف قابل ملاحظه می‌باشد. مشاهدات نشان می‌دهد در سیستم هائی که عدم انطباق ثابت شبکه ای قابل ملاحظه باشد، رشد لایه سطحی بر روی زیرلایه به صورت رشد حوزه ای^۱ است [۷]. در رشد حوزه ای، ثابتهای شبکه سلولهای سطحی چند برابر ثابت های شبکه ای سلول واحد برای دو شبکه است به گونه ای که ثابت های شبکه ای مربوط به سلول های جدید (ابرسلول سطحی) دارای عدم انطباق پایین تری می باشند.

روش انجام محاسبات

برای انجام محاسبات مربوط به شبیه سازی فصل مشترک دو فلز زیرکونیوم و نیتريد تیتانیوم از یک تیغه ی $Zr(0001)$ با چهارلایه ای اتمی و یک تیغه ی $TiN(111)$ با شش لایه ای اتمی استفاده شده است. محاسبات براساس نظریه ی تابعی چگالی [۸] با استفاده از بسته ی نرم افزاری **Siesta** انجام گرفته است. در این محاسبات از اوربیتال های اتمی DPZ^2 به عنوان توابع پایه استفاده شده است. برای تابعی تبادل-همبستگی از تقریب شیب تعمیم یافته **PBE**، و برای شبه پتانسیل از نوع بار-پایسته^۳ استفاده شده است. برای ساخت ابر سلولهای سطحی به صورت زیر عمل می‌کنیم [۹]. فرض کنیم دو سلول اولیه ی دلخواه با بردارهای شبکه ای که برای یکی از سطح ها دارای بردارهای شبکه ای (\vec{a}_1, \vec{a}_2) (زیرلایه) و (\vec{b}_1, \vec{b}_2) (لایه ی بالائی) داشته باشیم. ساخت ابر سلولهای سطحی در چهار مرحله صورت می‌گیرد:



(۱) تشکیل ابرسطح های مورد نظر با استفاده از بردارهای شبکه ای اولیه با بردارهای شبکه ای جدید (\vec{v}_1, \vec{v}_2) و (\vec{w}_1, \vec{w}_2) :

$$\begin{cases} \vec{v}_1 = n_{11}\vec{a}_1 + n_{12}\vec{a}_2 \\ \vec{v}_2 = n_{21}\vec{a}_1 + n_{22}\vec{a}_2 \end{cases} ; \begin{cases} \vec{w}_1 = m_{11}\vec{b}_1 + m_{12}\vec{b}_2 \\ \vec{w}_2 = m_{21}\vec{b}_1 + m_{22}\vec{b}_2 \end{cases}$$

در روابط بالا ضرایب بردارها اعداد صحیح می باشند که حداکثر و حداقل آنها را به ترتیب از بازه های $(M_{max}$ و $N_{max})$ و $(-M_{max}$ و $-N_{max})$ انتخاب می‌نماییم. به این ترتیب، تعداد زیادی ابرسطح با بردارهای

¹ Domain epitaxial growth

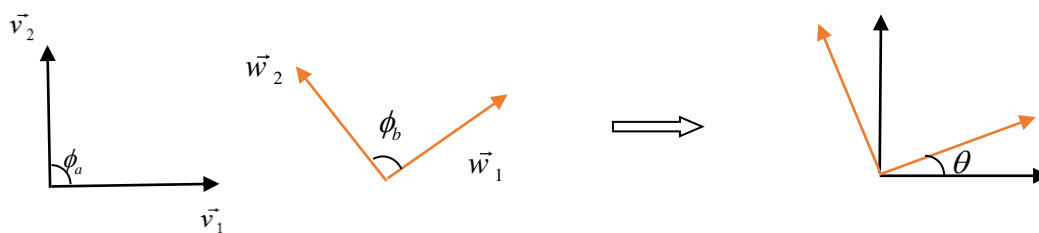
² Double Polarized Zeta

³ Norm conserving

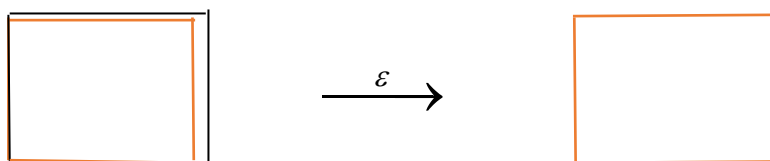
شبکه ای مختلف می توان تولید نمود که از بین آنها می توان ابر سلولهایی را در نظر گرفت که کمترین تنش و کرنش را داشته باشد.

(۲) چرخاندن بردارهای جدید در صورتیکه این بردارها هم راستا نباشند:

$$\begin{pmatrix} \vec{w}_1 \\ \vec{w}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{v}_1 \\ \vec{v}_2 \end{pmatrix}$$



(۳) انطباق دو ابر سلول سطحی با استفاده تانسور کرنش:

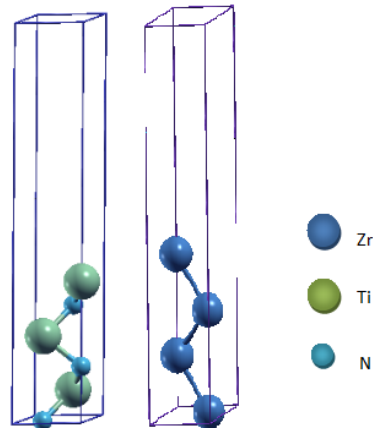


(۴) انتخاب ابر سطح با کمترین کرنش از بین تمام ابرسطح های تولید شده.

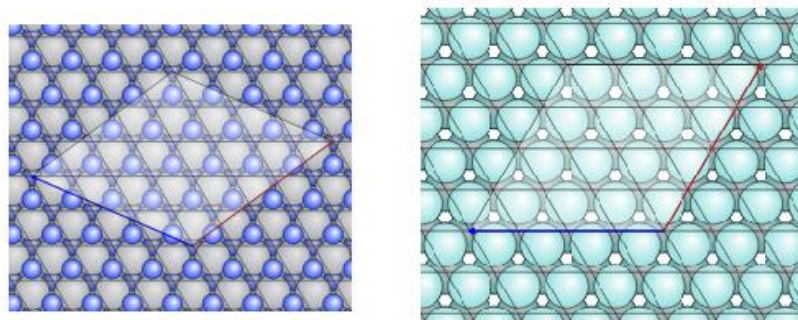
نتایج:

به گونه ای که قبلا توضیح داده شد تیغه های مورد استفاده برای شبیه سازی سطح مشترک بین فلز زیرکونیوم (زیرسطح) و و فلز نیتريد تیتانیوم (لایه ی بالایی) به ترتیب $Zr(0001)$ و $TiN(111)$ می باشد که در شکل ۳ نمایه ای از سلول های اولیه ی مورد استفاده در این پژوهش در راستاهای معرفی شده را می توان مشاهده نمود. با استفاده از الگوریتم بالا، در این پژوهش ابتدا تمام ابرسطح ها به ازای $N_{max}=6$ و $M_{max}=6$ تولید شده است و در نهایت از بین تمام سطوح تولید شده دو ابر سطح با کرنش های $0.1/2\%$ و $0.33/33\%$ در نظر گرفته شد.

در شکل ۴ سلول های واحد برای ساخت ابر سلول سطحی با کرنش $0.33/33\%$ مشخص شده است. این ابر سلول دارای ۱۷۸ اتم بعنوان پایه می باشد که ابرسلول $Zr(0001)$ دارای ۶۴ اتم و ابر سلول $TiN(111)$ دارای ۱۱۴ اتم پایه است. در هر دو این ابرسلولها، بردارهای پایه با هم زاویه ی 120° درجه می سازند.



شکل ۳: تیغه ی $Zr(0001)$ (راست)، تیغه ی $TiN(111)$ (چپ)



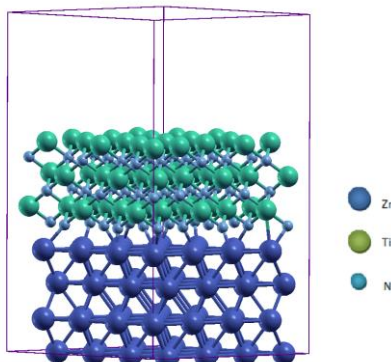
شکل ۴: ابر سلول مربوط به $Zr(0001)$ (راست)، ابر سطح مربوط به $TiN(111)$ (چپ)

برای اینکه لایه رشد داده شده بر یک زیرلایه پایدار باشد باید انرژی چسبندگی^۱ بیشترین مقدار را دارا باشد. برای ابر سلول در نظر گرفته شده در مرز دو سطح مربوط به $Zr(0001)$ و $TiN(111)$ ، انرژی پیوند سطوح با استفاده از رابطه ی زیر محاسبه گردیده است:

$$E_{ad} = E_{Zr/TiN} - E_{Zr(0001)} - E_{TiN(111)}$$

با استفاده این رابطه مقدار انرژی چسبندگی مربوط به ابر سلول با کرنش ۰/۳۳٪ برابر با ۵۱/۹۶۶۷ الکترون ولت (۰/۲۹۱۹ الکترون ولت به ازای هر اتم) و برای ابر سلول با کرنش ۱/۲٪ این مقدار برابر با ۳۶/۲۵۱۹ الکترون ولت (۰/۲۸۷۷ الکترون ولت به ازای هر اتم) به دست آمده است. با توجه به اینکه انرژی چسبندگی ابر سلول اول بیشتر از دومی می باشد، لذا بیشترین تطابق را با رشد سطحی در تجربه می تواند داشته باشد. نمایه ای از ساختار شبیه سازی شده با کرنش ۰/۳۳٪ در شکل ۵ نشان داده شده است.

¹ Adhesion Energy



شکل ۵: نمایه ای از ابرسطح با کرنش ۰/۳۳٪

بحث و نتیجه گیری :

در این پژوهش، با صرف نظر کردن زیری سطح غلاف، که در مقیاس میکرومتری قابل مشاهده است، و همچنین لحاظ کردن نتایج مشاهدات تجربی، رشد لایه ی محافظ نیتريد تیتانیوم در راستای (۱۱۱) بر روی زیرلایه ی زیرکونیوم در راستای (۰۰۰۱) را بررسی کرده ایم. با در نظر گرفتن ابر سلولهای سطحی مختلف، امکانهای مختلف انطباق دو سطح $Zr(0001)$ و $TiN(111)$ را بررسی کرده و از بین گزینه های مختلف، سلولهایی را در نظر گرفتیم که عدم تطابق آنها پایین بود. با انجام محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، نشان دادیم که از بین ابر سلولهایی که دارای کرنشهای ۰/۳۳٪ و ۱/۲٪ می باشند، اولی دارای انرژی چسبندگی بالاتری بوده و لذا می تواند نزدیکتر به نتایج تجربی باشد.

مراجع :

- [1] R. Konings, *et. al.*, Comprehensive Nuclear Materials, Volume 5, Elsevier (2012).
- [2] A. Sawatzky, J. Nucl. Mater. **2** (1960) 321–328.
- [3] Ece Alat, *et. al.*, J. Nucl. Mater. **478** (2016) 236-244.
- [4] K. Daub, *et. al.*, J. Nucl. Mater. **467** (2015) 260-270.
- [5] E. B. Kashkarov, *et. al.*, IOP Conf. Series: Mater. Sci. and Eng. **81** (2015) 012017.
- [6] D. Setoyama, *et. al.*, J. Alloys Compd. **376** (2003) 144-148.
- [7] T. Zheleva, *et. al.*, J. Appl. Phys. **75** (1994) 860.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) B864.
- [9] L. Jelver, *et. al.*, Phys. Rev. B **96** (2017) 085306.