

## بررسی و محاسبه‌ی انرژی تشکیل نقیصه‌های شاتکی در کریستال $UO_2$

INC29-1353

سمیرا شیخی\*، محمود پیامی شهبستر، محمدرضا باسعادت

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

### چکیده

دی‌اکسید اورانیوم به دلیل اهمیت آن در صنعت سوخت هسته‌ای، سال‌ها تحت مطالعات تجربی و محاسباتی بوده است. پس از شکافت هسته‌ای که در راکتور رخ می‌دهد، بسیاری از نقیصه‌ها مانند خوشه‌های تهی‌جای و اتم‌های ناخالصی در  $UO_2$  ایجاد می‌شوند. به دلیل نقش حیاتی میله‌های سوخت در راکتور درک مکانیزم این نقیصه‌ها امری حیاتی است. ما در این پژوهش انرژی تشکیل سه نقیصه شاتکی مختلف را محاسبه کرده و نتایج به دست آمده و حجم تشکیل را تحلیل نمودیم.

**کلیدواژه‌ها:** دی‌اکسید اورانیوم، عایق مات، تهی‌جا، نقیصه‌های شاتکی، انرژی تشکیل

## Investigating and Calculating the Formation Energy of Schottky Defects in $UO_2$ Crystal

S. Sheykhi\*, M. PayamiShabestar, M. R. Basaadat

Physics and Accelerators Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Atomic Energy Organization of Iran, Northern Kargar St., Tehran

### Abstract

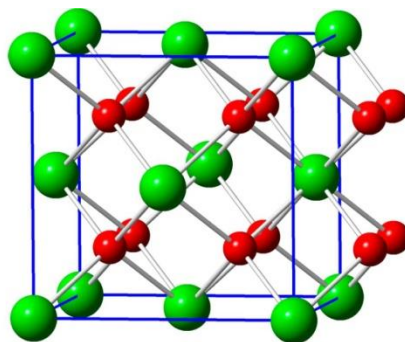
Due to its importance in the nuclear fuel industry, uranium dioxide has been under experimental and computational studies for years. After the nuclear fission that occurs in the reactor, many defects such as vacancy clusters and impurity atoms are introduced into  $UO_2$ . Due to the vital role of fuel rods in the reactor, it is vital to understand the mechanism of these defects. In this research, we calculated the formation energy of three different Schottky defects and analyzed the obtained results and the formation volume.

**Keywords :** Uranium dioxide, Mott insulator, Vacancy, Schottky defect, Formation energy

## 1. مقدمه

سال‌هاست که دی‌اکسید اورانیوم متداول‌ترین سوخت راکتورهای هسته‌ای است. 15 درصد برق کل جهان توسط راکتورهای هسته‌ای تولید می‌شود. سوخت باید بتواند سال‌ها در برابر آسیب‌های متنوع ناشی از تابش‌های مختلف کار کند. به دلیل نقش حیاتی سوخت در راکتور درک مکانیزم‌های مختلف در سوخت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به دلیل اینکه مطالعات آزمایشگاهی در این زمینه با محدودیت همراه است، مطالعات نظری از ارزش بالایی برخوردار هستند. نقیصه‌های نقطه‌ای اثرات مضر بر انتقال حرارت در سوخت‌های اکسیدی را دارا می‌باشند چون آن‌ها مد‌های ارتعاشی ساختارهای کریستالی را تغییر می‌دهند [۱، ۲، ۳]. نقیصه‌های نقطه‌ای می‌توانند به شکل تهی‌جاها، تک و یا چند نقطه‌ای، انواع بین‌نشینی و اتم‌های جایگزینی وجود داشته باشند. یکی از انواع نقیصه‌ها، نقیصه‌ی شاتکی است که نقش مهمی را در خوشه شدن و پخش گازهای نجیب در کریستال دی‌اکسید اورانیوم دارا می‌باشد. بنابراین در این پژوهش ما انرژی تشکیل سه نقیصه شاتکی مختلف را به دست آوردیم و حجم تشکیل را بررسی کردیم.

دی‌اکسید اورانیوم به دلیل وجود اوربیتال نیمه پر  $f$ ، یک ماده‌ی همبسته قوی است و به دلیل وجود حالات نیمه پایدار، یافتن حالت پایه‌ی صحیح الکترونی کاری دشوار می‌باشد. طبق بررسی‌های آزمایشگاهی بلور دی‌اکسید اورانیوم یک عایق مات است که در دمای زیر 30 کلوین خاصیت پادفرورمغناطیسی غیرهم‌خط دارد و در دماهای بالاتر یک پارامغناطیس است. ساختار کپه‌ای این بلور خالص متعلق به گروه فضایی 225 و فلونئوریت با ثابت شبکه  $a=b=c=5/47$  آنگستروم می‌باشد [۴، ۵]. اتم‌های اورانیوم در مکان‌های یک ساختار FCC نشسته‌اند در حالی که اتم‌های اکسیژن در مکان‌هایی با تقارن  $Pa\bar{3}$  جای گرفته‌اند [۶] (شکل 1).



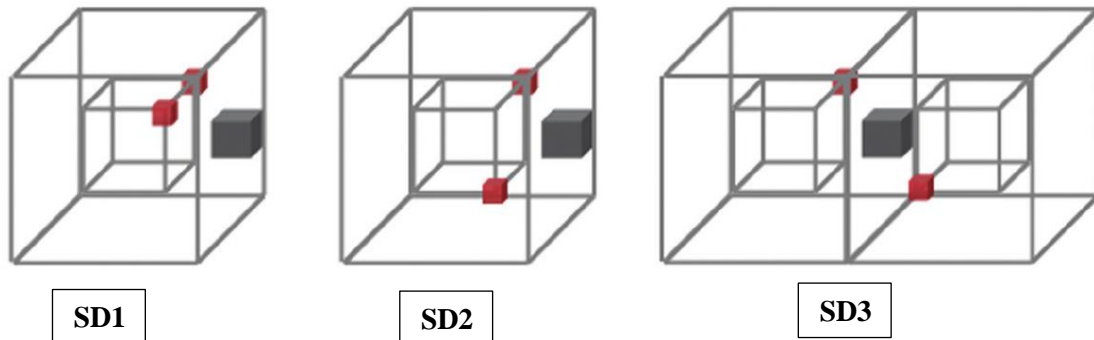
شکل 1: ساختار فلونئوریت  $UO_2$ . کره‌های سبز و قرمز رنگ به ترتیب نماینده‌ی اتم‌های اکسیژن و اورانیوم هستند.

## ۲. مبانی نظری

برای خوشه‌های شاتکی ما یک اتم اورانیوم و دو اتم همسایه‌ی اکسیژن را از شبکه حذف می‌کنیم. در ساختار فلونئوریت خالص با فرض اینکه هر تهی‌جای اکسیژن نزدیکترین همسایه‌ی اورانیوم باشد فقط سه ساختار برای تهی‌جاها، این نقص وجود دارد. این سه خوشه‌ی نقیصه‌ی شاتکی در فاصله‌ی دو تهی‌جای اکسیژن تفاوت دارند و بر حسب فاصله‌ی دو اکسیژن از یکدیگر  $SD1$ ،  $SD2$ ،  $SD3$  نامیده می‌شوند. در اصل هیچ یک از پیکربندی‌های  $SD$  از نظر تقارنی هم‌ارز نیستند که ناشی از بی‌نظمی زیر شبکه‌ی اکسیژن و بی‌نظمی‌ها در سلول واحد است. انرژی تشکیل  $SD$  از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta E_{SD}^f = E((N-1).UO_2) - (N-1).E(UO_2) \quad (1)$$

که در آن  $E((N-1).UO_2)$  انرژی یک ابرسلول با  $N$  واحد فرمولی  $UO_2$  منهای یک واحد فرمولی (نقیصه شاتکی) می‌باشد.



شکل ۲. ساختارهای SD1, SD2, SD3. مکعب‌های قرمز رنگ تهی‌جا‌های اکسیژن و مکعب خاکستری رنگ تهی‌جا‌های اورانیوم را نشان می‌دهند.

حجم تشکیل خوشه‌ی شاتکی، حجمی که در اثر ایجاد نقیصه‌ی شاتکی اضافه یا کم می‌شود، با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta V^f = V_{(N-1).UO_2} - V_{N.UO_2} \quad (2)$$

که در آن  $V_{(N-1).UO_2}$  حجم مربوط به ابرسلول حاوی  $N$  واحد فرمولی  $UO_2$  منهای یک (نقیصه شاتکی) و  $V_{N.UO_2}$  حجم مربوط به کریستال خالص دی‌اکسید اورانیوم با  $N$  واحد فرمولی  $UO_2$  می‌باشد. اگر حذف اتم‌های مربوط به نقیصه‌ی شاتکی سبب انقباض سلول شود آنگاه  $\Delta V^f > 0$  و در صورتی که سبب انقباض سلول گردد آنگاه  $\Delta V^f < 0$ .

### ۳. روش کار و نتایج

برای انجام محاسبات در این پژوهش از بسته‌ی نرم افزاری GULP<sup>[۷]</sup> استفاده شده که بر اساس روش‌های میدان نیرو و محاسبات را انجام می‌دهد. میدان نیروی استفاده شده در این مقاله از نوع مغزه-پوسته می‌باشد که پارامترهای آن از برازش نتایج محاسبات ابتدا به ساکن DFT با استفاده از الگوریتم ژنتیک حاصل شده است<sup>[۸]</sup>. برای انجام این کار از ابرسلول  $4 \times 4 \times 4$  با ۷۶۸ اتم استفاده کردیم. اتم‌های سیستم را در فشار و دمای صفر بهینه کرده و ثابت شبکه‌ی تعادلی را به دست آوردیم. ثابت شبکه‌ی تعادلی برابر ۵٫۵۶ آنگستروم بود. در ادامه نقیصه‌ی شاتکی مطابق با شکل ۲ ایجاد شده و در هر مرحله انرژی‌های تشکیل محاسبه شدند. انرژی‌های SD محاسبه شده می‌تواند به وسیله‌ی ترکیبی از ملاحظات الکتروستاتیک و انرژی سطح توضیح داده شوند.

از نقطه‌نظر الکتروستاتیکی خالص فاصله‌ی بین تهی‌جا‌های O و U باید کمینه باشد تا جاذبه‌ی کولمبی بین آن‌ها بیشینه شود در حالی که فاصله‌ی تهی‌جا‌های O باید بیشینه باشد تا دافعه‌ی کولمبی بین آن‌ها کمینه شود. این مجموعه مستلزم یک سیستم خطی است که تهی‌جا‌های اکسیژن در انتها و تهی‌جا‌ی اورانیوم در وسط باشد. در دی‌اکسید اورانیوم این پیکربندی SD3 است. از طرفی انرژی سطح ترجیح می‌دهد که خوشه‌ی تهی‌جاها تا حد ممکن به یکدیگر نزدیک باشند تا تعداد پیوندهای ناخواسته کاهش یابد. در دی‌اکسید اورانیوم این پیکربندی با SD1 متناظر است. بنابراین پیکربندی مطلوب الکتروستاتیک SD3 و مطلوب انرژی سطح SD1 است. اما در محاسبات هیچ یک از این دو پیکربندی پایین‌ترین انرژی را ندارند! نتایج محاسبات نشان می‌دهد که پیکربندی SD2، پیکربندی با پایین‌ترین انرژی است که ناشی از یک توازن بین انرژی سطح و انرژی الکتروستاتیک است. در جدول ۱ نتایج مربوط به محاسبات این پژوهش آمده است.

<sup>۱</sup>Force-field method

همانطور که مشاهده می‌شود نتایج به دست آمده تطابق خوبی را با محاسبات حاصل از پتانسیل‌های بین‌اتمی دیگر نشان می‌دهد.

**جدول ۱.** انرژی تشکیل نقیصه‌های شاتکی محاسبه شده برحسب  $ev$  در این کار و مقایسه با داده‌های موجود

	DFT+U <sup>[۱۲]</sup>	Basak <sup>[۱۱]</sup>	Morelon <sup>[۱۰]</sup>	Read <sup>[۹]</sup>	This work
SD1	4.09	6.74	4.69	5.54	۵/۳
SD2	3.33	4.95	4.01	4.66	۴/۱۵
SD3	3.45	5.27	4.00	5.02	۴/۵۵

همچنین حجم تشکیل برای هر سه ساختار مثبت به دست آمد (حدود ۸ آنگستروم). که نشان می‌دهد که ساختار در اثر حذف اتم‌های شاتکی منبسط شده است. انبساط ساختار به این دلیل است که در ساختار دی‌اکسید اورانیوم (که یک ساختار یونی است) هر یون با یون‌هایی با بار مخالف احاطه شده و یکدیگر را جذب می‌کنند. هنگامی که یک واحد  $UO_2$  حذف می‌شود نیروهای جاذبه‌ی آن نیز حذف شده و یون‌های همسایه‌ی آن یکدیگر را دفع خواهند کرد که سبب افزایش حجم می‌شود.

#### ۴. نتیجه گیری

در شرایط عملکردی راکتور، بسیاری از نقیصه‌ها مانند خوشه‌های تهی‌جای و اتم‌های ناخالصی در  $UO_2$  ایجاد می‌شوند. به دلیل نقش حیاتی میله‌های سوخت در راکتور درک مکانیزم این نقیصه‌ها امری حیاتی است. در این پژوهش انرژی تشکیل سه نقیصه شاتکی مختلف را محاسبه کردیم، نتایج نشان دادند که پیکربندی SD2 پایین‌ترین انرژی را در میان سه نقیصه شاتکی ممکن داراست که نتیجه‌ای از توازن انرژی الکتروستاتیکی و انرژی سطح بود، همچنین حجم تشکیل مثبت به دست آمد که نشان دهنده‌ی این است که با حذف اتم‌های نقیصه‌ی شاتکی، پیکربندی انبساط می‌یابد که ناشی از حذف نیروهای جاذبه‌ی بین یون‌های حذف شده و زیاد شدن نیروهای دافعه بین یون‌های باقی مانده است.

#### ۵. مراجع

- [۱] Resnick, A.; Mitchell, K.; Park, J.; Farfán, E.B.; Yee, T. Thermal transport study in actinide oxides with point defects. *Nucl. Eng. Technol.* **2019**, *51*, 1398–1405.
- [۲] Park, J.; Farfán, E.B.; Mitchell, K.; Resnick, A.; Enriquez, C.; Yee, T. Sensitivity of thermal transport in thorium dioxide to defects. *J. Nucl. Mater.* **2018**, *504*, 198–205.
- [۳] Park, J.; Farfán, E.B.; Enriquez, C. Thermal transport in thorium dioxide. *Nucl. Eng. Technol.* **2018**, *50*, 731–737.
- [۴] G. Amoretti, A. Blaise, R. Caciuo, J. M. Fournier, M. T. Hutchings, R. Osborn, A. D. Taylor, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 1856-1870.
- [۵] J. Faber, G. H. Lander, B. R. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 1770-1773.
- [۶] M. Idiri, T. Le Bihan, S. Heathman, J. Rebizant, *Physical Review B* **70** (1) (2004) 014113.
- [۷] J. D. Gale, A. L. Rohl, *Mol. Simul.* **29** (2003) 291.
- [<sup>۹</sup>] A. E. Thompson, B. Meredig, M. Stan, C. Wolverton, *J. Nucl. Mater.* **446** (2014) 155–162.
- [<sup>۹</sup>] M. S. D. Read, R. A. Jackson, *J. Nucl. Mater.* **406** (2010) 293.
- [<sup>۱۰</sup>] N.-D. Morelon, D. Ghaleb, J.-M. Delaye, and L. Van Brutzel, *Philos. Mag.* **83**, 1533 (2003).
- [<sup>۱۱</sup>] Basak, A. K. Sengupta, and H. S. Kamath, *J. Alloys Compd.* **360**, 210 (2003).
- [<sup>۱۲</sup>] A. E. Thompson, C. Wolverton, *PHYSICAL REVIEW B* **84**, 134111 (2011).