

ИССЛЕДОВАНИЕ СУПЕРИОННОГО ПЕРЕХОДА В СИСТЕМАХ ТИПА ФЛЮОРИТ - TiH_2 , UO_2 И UN_2 МЕТОДОМ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

М.А. Корнева, С.В. Стариков

Объединенный институт высоких температур РАН,
Ул.Ижорская, д.13, стр.2, Москва, Россия
E-mail: marijakorneva@yandex.ru

INVESTIGATION OF SUPERIONIC TRANSITION IN SYSTEMS OF THE TYPE FLUORITE – TiH_2 , UO_2 AND UN_2 VIA ATOMISTIC MODELLING METOD

M.A. Korneva, S.V. Starikov

Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences
13 Izhorskaya str., Bd.2, Moscow, Russia
E-mail: marijakorneva@yandex.ru

Методом атомистического моделирования исследован суперионный переход в системах TiH_2 , UO_2 и UN_2 . В соединениях TiH_2 , UO_2 данный переход наблюдается при температурах, близких к температурам плавления, при 1000 и 2700K соответственно. В динитриде урана данный переход не наблюдается в равновесном состоянии. Тем не менее, при перегреве удалось наблюдать процесс, схожий с суперионным переходом.

We have studied superionic transition in TiH_2 , UO_2 and UN_2 systems using the method of atomistic modelling. In compounds TiH_2 and UO_2 this transition is observed at temperatures close to melting points (at 1000 and 2700K respectively). In UN_2 this transition cannot be observed at equilibrium state. Nevertheless, we managed to observe a process similar to superionic transition in overheated system.

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

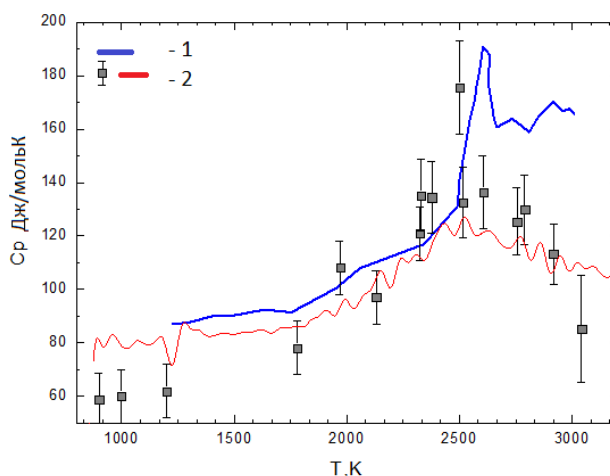


Рис.1 - Аномальное поведение теплоемкости вблизи температуры суперионного перехода для UO_2 . 1 – экспериментальная работа [3], 2-данная работа (атомистическое моделирование с потенциалом Поташникова [4]) символы - расчет по флуктуациям энергии; линия - дифференцирование температурной зависимости энергии

соединении [2-4]. Скачок теплоемкости (рис.1) и электрической проводимости является характерной чертой данного перехода, как показывают экспериментальные данные. Атомистическое моделирование подтверждает 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.

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. В нашей предварительной работе [5], где суперионный переход изучался только в диоксиде урана, мы исследовали процесс накопления дефектов в кислородной подрешетке. Было показано, что при температурах выше температуры суперионного перехода концентрация дефектов перестает расти вплоть до температуры плавления (рис.2). Зависимость концентрации дефектов в ходе нагрева ниже температуры суперионного перехода описывается уравнением Аррениуса (рис.2):

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

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

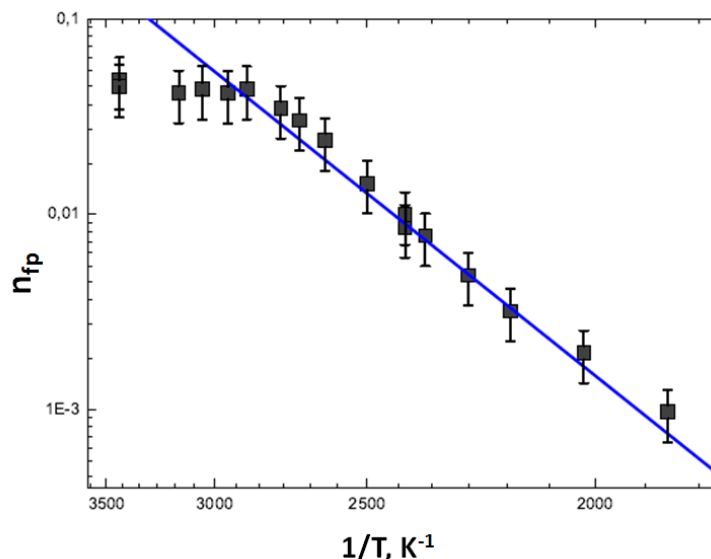


Рис.2 - Температурная зависимость концентрации дефектов в кислородной подрешетке UO_2 (аррениусовские координаты). Точками показаны значения, полученные при атомистическом моделировании (данная работа), сплошная линия – теоретический расчет при $S_{FP} = 9k$ и $H_{FP} = E_{FP} = 3.7\text{эВ}$

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

В данной работе представлены результаты атомистического моделирования суперионного перехода и плавления в стехиометрических UN_2 , UO_2 и TiH_2 . Для последних двух соединений были получены температурные зависимости концентраций дефектов в кислородной и водородной подрешетках соответственно, а так же скачки теплоемкостей и коэффициента теплового расширения при суперионном переходе. Изучена возможность описания суперионного перехода в рамках теории фазовых переходов второго рода. Были получены РТ-диаграммы для всех трех соединений. Было показано, что наклон кривой суперионного перехода, полученный в МД расчетах, согласуется с теоретическим значением, которое можно оценить с помощью соотношения Эренфеста. Показано, что при суперионном переходе изменение свойств системы происходит во всем объеме, без зародышеобразования.

В работе рассмотрены необходимые условия существования суперионного перехода. Показано, что генерация дефектов в кислородной (водородной) подрешетке хорошо описывается аррениусовской зависимостью вплоть до суперионного перехода. Сделано

заклучение, что одной из основных причин такого перехода является существенная разница в энергиях формирования дефектов в катионной и анионной подрешетках. Для диоксида урана отношение данных энергий составляет примерно 4:1, для дигидрида титана – 7:1.

В работе было выполнено моделирование стехиометрического динитрида урана UN_2 . С помощью метода молекулярной динамики проведены расчеты нагрева системы в широком диапазоне давлений. Получено, что суперионный переход не наблюдается в данной системе. Это связано с малой разницей между энергиями образования пар Френкеля для обеих подрешеток и подтверждает общие закономерности, предложенные на основании изучения UO_2 и TiH_2 . Нами выдвинута версия о том, что суперионный переход возможен, только если отношение пар Френкеля анионной и катионной подрешеток больше, чем 2:1.

Список использованных источников:

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