

## О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПЕРЕХОДЕ ДИОКСИДА УРАНА В СУПЕРИОННОЕ СОСТОЯНИЕ

Л. В. Матвеев, М. С. Вещунов

*Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук  
113191, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 7 марта 1996 г.

Развита микроскопическая модель высокотемпературного ( $T \approx 2670$  К) фазового перехода диоксида урана в суперионное состояние. Показано, что учет в рамках приближения среднего поля взаимодействия подсистемы точечных дефектов с электронной подсистемой, приводящего к дополнительному существенному экранированию заряда части дефектов, а также последовательный расчет конфигурационной энтропии точечных дефектов с учетом реальной симметрии кристаллической решетки  $UO_2$  позволяют достичь удовлетворительного согласия с имеющимися экспериментальными данными по измерению степени разупорядочения анионной подрешетки и поведению теплоемкости диоксида урана в данной области температур.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних десяти лет ведутся активные экспериментальные и теоретические исследования высокотемпературного поведения диоксида урана. Данный вопрос интересен как с практической точки зрения — поведение ядерного топлива при аварийном повышении температуры, так и с чисто теоретической. В частности, остается открытым вопрос о микроскопическом описании аномалии термодинамических свойств диоксида урана в области  $0.8T_m$ . Значительный пик теплоемкости и резкий рост разупорядочения анионной подрешетки в области температур порядка 100 градусов в окрестности данного пика получили в литературе название «Bredig transition» и обычно сопоставляются с переходом в состояние суперионного проводника, наблюдаемого в кристаллах типа флюоритов приблизительно в такой же области температур (вблизи  $0.8T_m$ ).

В ранних работах (например, [1]) рост теплоемкости связывался с поведением электронной подсистемы кристалла и рассматривался как результат электронного возбуждения на основании того, что диоксид урана является полупроводником с шириной запрещенной зоны порядка 2 эВ. В дальнейшем данную аномалию связывали, главным образом, с разупорядочением анионной подсистемы, исследуя взаимодействие дефектов в рамках модели решеточного газа. Так, одной из наиболее интересных и важных представляется работа [2], в которой учитывается, что  $UO_2$  является ионным кристаллом и, следовательно, образующиеся дефекты обладают зарядом. В этом случае энергия взаимодействия дефектов определяется дальнедействующим кулоновским взаимодействием, так что существенный вклад в свободную энергию вносит экранировка зарядов по механизму Дебая–Хюккеля. При достижении некоторой критической концентрации дефектов с ростом температуры взаимодействие Дебая–Хюккеля сильно понижает начальную энергию образования пар Френкеля и в результате может приводить к спонтан-

ному возрастанию генерации дефектов. Впервые такой механизм перехода в состояние суперионного проводника для кристаллов типа флюорита был предложен в работе [3]. При более детальном рассмотрении данного механизма следует учитывать, что кулоновское отталкивание дефектов одного сорта на межатомных расстояниях не экранировано и очень велико, так что при вычислении числа состояний в конфигурационной энтропии необходимо учитывать «блокировку» соседних узлов, занимаемых дефектами одного сорта. В модели [2] учет этих факторов приводит к резкому росту равновесной концентрации дефектов при достижении достаточно высокой температуры. Несмотря на то что в данной модели удается качественно объяснить механизм фазового перехода, тем не менее количественное описание не согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Так, вычисленная в [2] концентрация дефектов, определяющая начало перехода в суперионное состояние  $n \approx 3 \cdot 10^{-3}$ , оказывается существенно ниже значения  $n \approx 0.1$ , измеренного в [4] методом нейтронного рассеяния.

Для более точного количественного описания суперионного перехода в кристаллах со структурой флюоритов был предложен ряд микроскопических моделей типа решеточного газа, также исследовавших данную проблему в приближении среднего поля. Данные модели описывают распределение дефектов Френкеля по двум подрешеткам с учетом их дальнего действия, а различаются между собой введением тех или иных членов (с разной степенью обоснованности), описывающих энтропийный вклад дефектов в функционал свободной энергии. При удачном подборе вводимых членов удается объяснить возникающую аномалию теплоемкости, однако зачастую такая процедура носит искусственный характер. Так, в работе [5] в функционал свободной энергии дополнительно вводится член, связанный с колебательной энтропией дефектных узлов, пропорциональный  $\ln(\omega_i/\omega_0)$ , где  $\omega_i$  и  $\omega_0$  — частоты колебаний атома кислорода соответственно в межузельном положении и в узле. Однако отношение этих частот, обеспечивающее совпадение результатов анализа [5] с экспериментальными данными по поведению равновесной концентрации дефектов в области перехода, оказывается необоснованно высоким:  $\omega_i/\omega_0 \approx 10^2$  (ср., например, с [6]). В работе [7] для учета вышеупомянутой блокировки соседних узлов заряженными дефектами число возможных мест в подрешетках для дефектов выражается некоторой функцией от концентрации дефектов, включающей подгоночные параметры, и т. п.

В такой ситуации представлялось важным более общее (феноменологическое) рассмотрение ситуации, позволяющее корректно описать симметрию и вид функционала свободной энергии в окрестности перехода. Построению такой модели в рамках теории фазовых переходов Ландау, позволяющей определить из общих соображений симметрии природу наблюдаемого превращения и проклассифицировать его род (или вид), тем самым сужая возможность выбора микроскопических моделей, посвящены работы одного из авторов настоящей статьи [8, 9]. В них было показано, что данный переход можно рассматривать как результат разупорядочения атомов кислорода по двум подрешеткам: анионной, в которой изначально находятся атомы O, и катионной, узлы которой расположены в центрах кубов анионной подрешетки, так что половина этих узлов заполнена атомами урана. Как следует из экспериментальных данных, положение катионов практически неизменно вплоть до температур плавления, так что разупорядочение анионов по двум подрешеткам происходит во «внешнем» кристаллическом поле неподвижных катионов. Конкретный вид функционала свободной энергии, полученного в [8], связан с особенностью пространственной группы ( $O_h^5$ ) кристаллов со структурой флюоритов, которая обеспечивает сохранение пространственной симметрии даже при полном разу-

порядочении анионов по двум подрешеткам. В результате данный функционал описывает переход, который может быть охарактеризован как фазовый переход второго рода во внешнем поле и, следовательно, сопровождается появлением «размытой» в некоторой конечной области температуры аномалии в теплоемкости.

Результаты данного анализа накладывают достаточно жесткие ограничения на вид энтропийного члена при построении микроскопической модели и требуют более детального и последовательного описания конфигурационного распределения атомов и дефектов по узлам кристаллической решетки (в частности, более точному, насколько это возможно в рамках приближения среднего поля, рассмотрению «блокировки» узлов на близких расстояниях с учетом реальной симметрии кристаллической решетки флюоритов).

Таким образом, задача, которая ставится в настоящей работе, состоит из двух частей: 1) расчет конфигурационной энтропии распределения дефектов по узлам кристаллической решетки флюоритов с корректным учетом блокировки соседних узлов, отражающим реальную (особую) симметрию кристалла, и 2) последовательное описание взаимодействия заряженных дефектов в рамках механизма Дебая-Хюккеля, требующее, по-видимому, учета их взаимодействия с электронной подсистемой полупроводникового кристалла  $UO_2$ .

Смысл первой задачи был достаточно подробно изложен выше. Дополнительно можно отметить, что проблема «блокировки» ближайших узлов впервые была рассмотрена Полингом [10] в приближении среднего поля, который отличное от нуля значение остаточной энтропии льда при  $T \rightarrow 0$  объяснил неупорядоченностью протонов на двухминимумных Н-связях. Позже, в рамках данного подхода, для учета сильных корреляций при взаимодействии ближайших соседей (в том числе и «блокировки») были развиты более точные кластерные методы [10, 11], применимость которых, однако, ограничивалась случаем короткодействующих потенциалов и которые в исследуемом случае непосредственно неприменимы.

По поводу второй задачи следует привести некоторые дополнительные объяснения. Дело в том, что хотя сама идея [3] спонтанного образования заряженных дефектов при достижении (с ростом температуры) определенной их концентрации, при которой взаимная экранировка зарядов самосогласованно понижает эффективную энергию зарождения этих дефектов, представляется несомненно правильной, конкретные расчеты в рамках модели [2] приводят к существенному завышению величины концентрации спонтанного разупорядочения дефектов, измеряемой в эксперименте. Анализ модели [2] показывает, что основная причина столь высоких значений спонтанного разупорядочения дефектов связана с большим зарядом дефектов ( $Z = \pm 2$  соответственно для положительно заряженных кислородных вакансий и отрицательно заряженных кислородных межузлий). Однако более детальное рассмотрение зарядового состояния вакансионных дефектов показывает, что в результате взаимодействия кристаллических дефектов с электронной подсистемой полупроводникового кристалла  $UO_2$  заряд этих дефектов может существенно изменяться с ростом температуры. В самом деле, в соответствии с микроскопическими расчетами на базе оболочечной модели (shell model) работы [12] вакансии кислородной подрешетки являются  $F$ -центрами, так что их электронный уровень  $\epsilon_a$  лежит в запрещенной зоне (шириной  $\approx 2$  эВ) вблизи положения химического потенциала для бездефектного кристалла (т.е. приблизительно в центре зоны). По мере роста концентрации дефектов они начинают влиять на положение химического потенциала в кристалле, что, в свою очередь, может приводить к самосо-

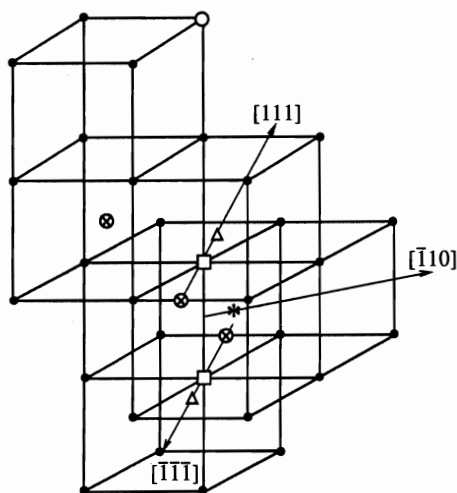


Рис. 1. Кластеры (3:1:2) дефектов, образующиеся при разупорядочении анионной подрешетки  $\text{UO}_2$  при высокой температуре. ● — атомы кислорода, ⊗ — атомы урана. Пара Френкеля: \* — межузлие, ○ — вакансия. Релаксирующие атомы: Δ — межузлие, □ — вакансия. Межузлие \* сдвинуто относительно середины ребра, соединяющего две вакансии □, в направлении  $[\bar{1}, 1, 0]$

гласованному изменению степени возбуждения электронной подсистемы и степени заполнения уровня  $\epsilon_a$ . Так как «корреляционная» энергия, определяемая кулоновским взаимодействием, существенным образом зависит от зарядов  $Z$  образующих «плазму» дефектов,

$$E_{\text{corr}} \propto \left( \sum_{\alpha} Z_{\alpha}^2 N_{\alpha} \right)^{3/2},$$

учет «перезарядки» дефектов, связанный с изменением заполнения их уровней  $\epsilon_a$ , в значительной степени влияет на поведение системы и в конечном итоге, как будет показано ниже, приводит к существенному повышению критической концентрации дефектов, при которой происходит фазовый переход.

Самосогласованное решение двух частей поставленной задачи, т.е. корректное описание кулоновского взаимодействия заряженных дефектов (с учетом зарядового обмена с электронной подсистемой полупроводникового кристалла  $\text{UO}_2$ ) и конфигурационной энтропии дефектов (с учетом блокировки заряженными дефектами ближайших узлов конкретной (флюоритной) кристаллической решетки, т.е. отражающей особую симметрию системы), позволяет развить микроскопическую модель, в рамках которой удастся получить правильное количественное описание структурного перехода в кристалле  $\text{UO}_2$  в области  $T_{\text{crit}}$  (практически без использования подгоночных параметров).

## 2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Для описания поведения системы точечных дефектов в кристалле  $\text{UO}_2$  запишем свободную энергию в приближении решеточного газа в стандартном виде [13]

$$F = wN + F_{DH} - kTS. \quad (1)$$

Первое слагаемое в выражении (1) есть энергия образования пары Френкеля ( $N_i = N_v = N$ ). При этом на основании результатов микроскопических расчетов строения образующихся комплексов дефектов [4] будем считать, что при высоких температурах дефекты

представляют собой короткоживущие кластеры (3 : 1 : 2), состоящие из пары Френкеля и двух релаксирующих атомов в соседних от межузлия узлах анионной подрешетки (см. рис. 1). Релаксирующие атомы сдвинуты в сторону центра свободного от урана куба анионной подрешетки на расстояние от 0.25 до 0.5 длины диагонали. Образующиеся при релаксации атомов вакансии также вносят вклад в измеряемое по рассеянию нейтронов общее количество дефектов [4]. С другой стороны, смещение релаксирующих атомов жестко фиксировано как относительно узлов анионной подрешетки, так и относительно положения исходного межузлия (см. рис. 1). Поэтому они не вносят вклада, дополнительного к вкладу межузлий, образующих «настоящую» пару Френкеля, ни в корреляционную энергию ( $F_{DH}$ ), ни в конфигурационную энтропию. Исходя из сказанного мы будем подразумевать под  $N$  число «настоящих» пар Френкеля, или, другими словами, число кластеров, которое, как это следует из модели кластера (3 : 1 : 2), в три раза меньше общего числа межузлий (вакансий), измеряемого в эксперименте.

В соответствии с результатами работы [14] по измерению разупорядочения анионной подрешетки при температурах порядка 2000 К, энергия образования кислородной пары Френкеля оказалась равной 3.67 эВ. Измерения проводились для температурного интервала, лежащего достаточно далеко от области перехода (на несколько сот градусов ниже  $T_{crit}$ ), и, соответственно, концентрация дефектов была мала  $n \ll 0.01$ . В этом случае при вычислении равновесной концентрации  $n$  по формуле (1) вкладом  $F_{DH}$ , определяемым корреляционным взаимодействием, можно пренебречь, откуда следует стандартная зависимость равновесной концентрации дефектов от температуры, справедливая для малых концентраций,  $n \propto \exp(-w/kT)$ , где  $w$  есть энергия образования дефекта. Поэтому в дальнейших расчетах для  $w$  можно использовать значение 3.67 эВ, измеренное в [14].

Подсистема точечных дефектов представляет собой решеточный газ заряженных частиц, электростатически взаимодействующих друг с другом. Следовательно, для энергии взаимодействия в приближении среднего поля можно пользоваться формулой, описывающей корреляционное взаимодействие в твердотельной плазме (см. [13, 15]):

$$F_{DH} = -\frac{2\sqrt{\pi} e^3}{3\epsilon^{3/2}\sqrt{kTV}} \left( \sum_{\alpha} N_{\alpha} Z_{\alpha}^2 \right)^{3/2} \quad (2)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана,  $V$  — объем,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $N_{\alpha}$  — число частиц сорта  $\alpha$ ,  $Z_{\alpha}$  — их заряд. В простейшем случае индекс  $\alpha = 1, 2$  описывает соответственно положительно заряженные вакансии и отрицательно заряженные межузлия. В рассматриваемом нами случае, как будет показано далее, вклад в выражение (2) будут также вносить частично экранированные электронами вакансии и дырки, образующиеся в результате возбуждения электронной подсистемы. В данной модели мы не учитываем образования урановых вакансий по механизму Шоттки, ввиду их большой энергии образования ( $7 \div 10$  эВ).

Расчеты, проведенные в работе [12], показали, что вакансии и межузлия, образующие пары Френкеля в анионной подрешетке при низких температурах, обладают эффективными зарядами  $Z = \pm 2$ . Такие же значения принимались в работе [2], что привело, однако, к слишком большому значению корреляционной энергии (см. Введение). В работе [12] проводился также расчет электронного спектра  $UO_2$ , из которого следует, что  $UO_2$  является полупроводником с шириной запрещенной зоны  $\approx 2$  эВ, что неоднократно подтверждалось в эксперименте (например, [16]). При этом образу-

щиеся кислородные вакансии являются  $F$ -центрами и способны присоединять к себе электрон на свободный электронный уровень  $F$ -центра, расположенный приблизительно в середине запрещенной зоны, т. е. вблизи положения химического потенциала для бездефектного кристалла. Верхний заполненный уровень межузлия  $O_i^{2-}$  лежит ниже валентной зоны, поэтому в процессе возбуждения электронной подсистемы практически не участвует.

Наличие электронного уровня вакансий в запрещенной зоне может приводить к важным последствиям в поведении системы взаимодействующих дефектов и электронов, неоднократно рассматривавшимся в литературе. В качестве примера можно привести явление самокомпенсации в легированных полупроводниках, которое заключается в следующем [17]. Для увеличения числа носителей тока (например, электронов в зоне проводимости) полупроводник легируют примесью с большей валентностью. Однако в ряде случаев для такой системы оказывается статистически более выгодным не переход «примесного» электрона в зону проводимости, а образование вакансий, содержащих электронный уровень ( $F$ -центр), и захват «примесных» электронов на этот уровень. В результате такого процесса число носителей в зоне проводимости не увеличивается и, соответственно, проводимость не возрастает. Аналогично этому в рассматриваемом нами случае наличие электронного уровня вакансий вблизи середины запрещенной зоны может приводить к сильному экранированию этих вакансий электронами, появляющимися в результате термического возбуждения, и, следовательно, к понижению эффективного заряда части точечных дефектов (анионных вакансий). При этом учет взаимодействия электронной и вакансионной подсистем может привести к существенному усилению возбуждения электронной подсистемы.

При отличной от нуля температуре  $T$  распределение электронов по уровням энергии  $\varepsilon_i$  подчиняется статистике Ферми-Дирака:

$$f(\varepsilon_i) = \left( 1 + \exp \left( \frac{\varepsilon_i - \mu}{kT} \right) \right)^{-1}. \quad (3)$$

Положение химического потенциала  $\mu$  определяется самосогласованно из условия электронейтральности системы:

$$n_e + n_a = n_h, \quad (4)$$

где  $n_e$  — концентрация электронов в зоне проводимости,  $n_a$  — концентрация электронов на уровне  $F$ -центров,  $n_h$  — концентрация дырок в валентной зоне. При этом  $n_a = n f(\varepsilon_a)$ , где  $n$  — концентрация анионных вакансий. Нетрудно показать, что в рассматриваемом нами случае

$$\left| \frac{\mu}{kT} \right| \gg 1, \quad \left| \frac{\varepsilon_g - \mu}{kT} \right| \gg 1$$

( $\mu \approx 1$  эВ,  $\varepsilon_g \approx 2$  эВ,  $kT \approx 0.25$  эВ), так что для описания заселенности электронной зоны проводимости и дырками валентной зоны можно пользоваться стандартными формулами для невырожденного полупроводника [18]:

$$\begin{aligned} n_e &= \frac{2}{m} \left( \frac{m_e kT}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_g}{kT} \right), \\ n_h &= \frac{2}{m} \left( \frac{m_h kT}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\mu}{kT} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

где  $m_e, m_h$  — эффективные массы электронов и дырок,  $m$  — концентрация узлов анионной подрешетки,  $\varepsilon_g$  — ширина запрещенной зоны.

Из формулы (5) видно, что степень возбуждения электронной подсистемы, а следовательно, и степень экранировки вакансий определяются положением химического потенциала. При низких температурах, когда концентрация дефектов не велика ( $n \approx \exp(-w/2kT)$ , где  $w \approx 4$  эВ), решение системы (3)–(5) дает оценку для химического потенциала  $\mu \approx \varepsilon_g/2$ , откуда следует

$$n_a \ll n_e \approx n_h \approx \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2kT}\right). \quad (6)$$

С ростом температуры и увеличением концентрации дефектов вклад  $n_a$  в баланс (4) растет и в области  $T_{crit} \approx 2670$  К оказывается определяющим, так что химический потенциал оказывается порядка  $\mu \approx \varepsilon_a/2$ , а вместо (6) имеет место соотношение

$$n_e \ll n_a \approx n_h \approx \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{2kT}\right). \quad (7)$$

Отсюда, пренебрегая в (4)  $n_e$ , нетрудно получить выражение, связывающее  $n$  и  $n_h$ :

$$n_h = 2n \left\{ 1 + \left( 1 + \frac{n \exp(\varepsilon_a/kT)}{2(kT)^{3/2}} \right)^{-1/2} \right\}^{-1}. \quad (8)$$

При этом в вычислениях по формуле (5) предполагается  $m_h \approx 10m_0$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона,  $m \approx 2.24 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  — плотность узлов катионной подрешетки [2]. Подставляя в формулу (8) значения  $n \approx 0.07$ ,  $kT \approx 0.3$  эВ, характерные для области фазового перехода, нетрудно получить оценку  $n_h \approx n$ , самосогласованную с уравнением (7).

Таким образом, в области температур, соответствующих фазовому переходу, решеточный газ заряженных частиц образует следующие дефекты: кислородные межузлия с зарядом  $Z_i = -2$  и концентрацией  $n_i = n$ ; полностью ионизированные кислородные вакансии  $Z_v = +2$ ,  $n_v = (1 - f)n$ ; кислородные вакансии с заполненным электронным уровнем  $Z_a = +1$ ,  $n_a = nf$ ; дырки с  $Z_h = +1$ , концентрацией  $n_h$ . В итоге, сумма в выражении (2) примет вид

$$\sum_{\alpha} N_{\alpha} Z_{\alpha}^2 = (8n - 2n_h)M, \quad (9)$$

где  $M$  — число узлов анионной подрешетки. Как видно из уравнения (9), в результате экранировки вакансий электронами изменение суммарного заряда в корреляционной энергии определяется членом  $-2n_h$ , который оказывается сравнимым по порядку величины с первым слагаемым  $8n$ , что, в свою очередь, является следствием обратного влияния подсистемы вакансий на поведение электронной подсистемы, приводящего к соотношению  $n_h \approx n$ .

Таким образом, учет взаимодействия электронной подсистемы и подсистемы точечных дефектов приводит к существенному уменьшению корреляционной энергии взаимодействия заряженных дефектов (по сравнению с результатами вычисления работы [2]).

Следует отметить, что существует мнение (см., например, [19]), согласно которому дырки в валентной зоне могут быть локализованы и образовывать малые поляроны  $U^{5+}$ .

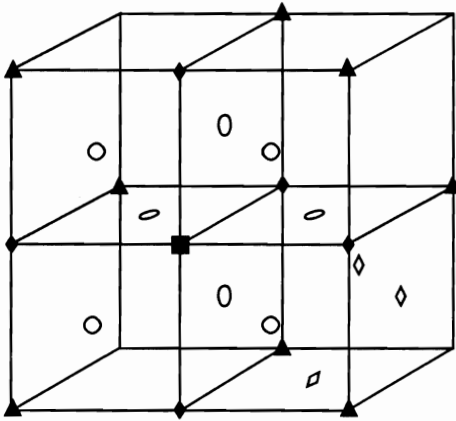


Рис. 2. Расположение узлов различного сорта вокруг пробного дефекта в подрешетке образуемой межузлиями. ■ — пробный дефект (0), ○ — блокируемые узлы (1), ◆, ▲, ◇ — узлы (2), (3), (4), из которых возможна блокировка узлов (1)

В этом случае выражение (7) принимает вид

$$n_h = \frac{2n}{1 + (1 + 8n \exp(\varepsilon_a/kT))^{1/2}}. \quad (10)$$

Ниже мы рассмотрим также и этот случай.

Для расчета энтропийного вклада в функционал свободной энергии (1) следует учесть, что кулоновское взаимодействие заряженных дефектов, экранированное на больших расстояниях, приводит к сильному отталкиванию дефектов с одинаковым знаком заряда на близких расстояниях (порядка межатомных). Поэтому, следуя [2], при расчете числа состояний мы будем считать, что добавление одной кислородной вакансии приводит к тому, что количество остающихся свободных мест для размещения последующих вакансий уменьшается на 7 (одно место занимает сам дефект и шесть ближайших соседей он блокирует). При этом, когда концентрация дефектов достаточно высока, находящиеся рядом вакансии могут блокировать одни и те же узлы, что приводит к уменьшению эффективного числа блокируемых одной вакансией узлов по сравнению со случаем разреженного газа вакансий (когда их концентрация стремится к нулю). В Приложении рассмотрены возможные конфигурации взаимодействующих дефектов в кристаллической решетке со структурой флюоритов, и на основании этого вычислен вклад в конфигурационную энтропию, определяемый вакансиями (формула (П.1)).

Рассмотрим вклад в энтропию от распределения межузлий  $O_i^{2-}$ . Предположим сначала, что ионы  $O_i^{2-}$  могут располагаться в идентичных позициях внутри свободных от урана кубов кислородной подрешетки (например, в их центрах, отвлекаясь от возможных положений  $O_i^{2-}$  внутри куба), которые образуют ГЦК решетку с ребром равным двум межатомным расстояниям кислородной подрешетки. Находящийся в узле такой решетки пробный дефект (см. рис. 2) блокирует 12 ближайших соседей — узлов (1). Для нахождения среднего числа блокируемых пробным дефектом узлов необходимо, как и в предыдущем случае (см. Приложение), рассмотреть возможные конфигурации расположения межузлий в узлах (2), (3), (4) и вычислить их вероятности. Однако в данном случае задача усложняется, поскольку расположение частиц в узлах (2), (3), (4) не является независимым. Поэтому для вычисления числа состояний мы воспользуемся следующим приемом. Рассмотрим случай, когда концентрация межузлий столь высока, что они заполняют все возможные положения, при условии того, что ближайшие к



ним соседи свободны вследствие блокировки. При этом дефекты будут полностью занимать узлы одной из четырех простых кубических подрешеток, на которые разбивается исходная ГЦК решетка. Примем такую конфигурацию за новое основное состояние (4-кратно вырожденное). Число узлов новой подрешетки  $K = M/8$ , где  $M$  — число узлов анионной подрешетки. Если количество межузлий  $N$  меньше  $K$ , то в подрешетке образуется  $K - N$  незаполненных мест, в результате число состояний, соответствующее данному количеству межузлий, есть

$$C_K^{K-N} = C_K^N.$$

Как следует из расчетов [4], в реальности межузлие  $O_i^{2-}$  располагается не в центре куба анионной подрешетки, а вблизи его ребер (см. рис. 1). Следовательно, каждое межузлие имеет внутри куба 12 различных положений. Кроме того, релаксирующие атомы кластеров (3 : 1 : 2) могут смещаться в двух различных направлениях, так что общее число состояний кластера, связанного с данным узлом подрешетки, равно 24. В итоге, общее число состояний, соответствующее конфигурационной энтропии подсистемы межузлий, равно

$$\Gamma = 24^N C_K^N.$$

Вклад в конфигурационную энтропию, определяемый распределением межузлий, соответственно, принимает вид

$$S = n \ln 24 - n \ln n - (0.125 - n) \ln(0.125 - n). \quad (11)$$

В работе [6] проводился расчет энтропии образования пары Френкеля, определяемой изменением фононного спектра, по формуле

$$\Delta S = -k \ln \left( \prod_i^{3N} \omega'_i / \prod_i^{3N} \omega_i \right), \quad (12)$$

справедливой для высоких температур (выше температуры Дебая), где  $\omega_i$  — спектр идеального кристалла,  $\omega'_i$  — спектр кристалла с дефектом. Полученная в результате расчетов величина  $\Delta S \approx 4k$  представляет собой вклад неконфигурационной энтропии в общее выражение (1).

Подставляя в формулу (1) выражение для корреляционной энергии (2) с учетом (9), а также выражения (П.1), (11), (12), определяющие различные энтропийные вклады, и используя значения входящих сюда численных параметров, указанных выше, окончательно получим следующее выражение для функционала свободной энергии в расчете на один узел анионной подрешетки:

$$F = 3.67n - \frac{0.09(8n - 2n_h)^{3/2}}{\sqrt{kT}} + kT \left( 2n \ln n + (0.125 - n) \ln(0.125 - n) - S_v(n) - 7.1n \right), \quad (13)$$

где свободная энергия и величина  $kT$  выражается в электронвольтах, а концентрация дырок определяется выражениями (8) либо (10).

Отметим также, что обычно (см., например, [14]) член в формуле для свободной энергии, пропорциональный  $nkT$ , определяется вкладом неконфигурационной энтропии, например, изменением фононного спектра, связанного с появлением дефектов.

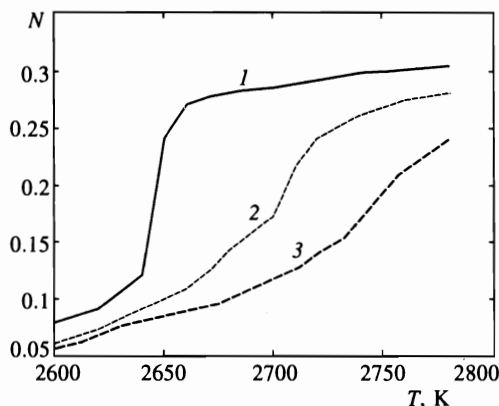


Рис. 3. Зависимость равновесной концентрации дефектов от температуры при различных значениях  $\varepsilon_a$ : 1 —  $\varepsilon_a = 1.05$  эВ, 2 —  $\varepsilon_a = 0.97$  эВ, 3 —  $\varepsilon_a = 0.9$  эВ

Как следует из сказанного выше, в нашей модели вклад в свободную энергию, пропорциональный  $nkT$ , вносит также часть конфигурационной энтропии, определяемой формулой (11). В итоге коэффициент при  $nkT$  будет равен приблизительно 7, что согласуется с результатами экспериментов [16], в которых данная величина оценивалась из измерений теплоемкости в области температур от 300 до 1500 К.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для описания высокотемпературного поведения диоксида урана, а именно, для нахождения степени разупорядочения анионной подрешетки и построения зависимости теплоемкости от температуры, нужно исследовать полученную систему уравнений (8), (13). Равновесная концентрация вакансий в кислородной подрешетке определяется путем нахождения минимума функционала свободной энергии (13) при условии, что концентрация дырок определяется уравнением (8). Ввиду того что в настоящее время положение электронного уровня  $F$ -центра ( $\varepsilon_a \approx 1$  эВ) является величиной расчетной, а не измеренной экспериментально, построение зависимости концентрации дефектов от температуры проводится при варьировании величины  $\varepsilon_a$  в некоторой окрестности указанного значения 1 эВ. Полученные зависимости изображены на рис. 3 для трех различных значений  $\varepsilon_a$ . При этом измеряемая в эксперименте величина  $N(T)$  есть суммарная концентрация вакансий, образованная как вакансиями, соответствующими настоящим парам Френкеля, так и вакансиям, возникающим в результате смещения релаксирующих в кластере (3 : 1 : 2) атомов. В соответствии с этим на графике по оси абсцисс откладывалась величина  $N(T) = 3n(T)$ , где  $n(T)$  — величина, соответствующая минимуму  $F$  при данной температуре.

Наилучшему совпадению расчетной кривой  $N(T)$  с измеряемой экспериментально в области  $T_{crit}$  соответствует значение  $\varepsilon_a \approx 0.97$  эВ. При увеличении  $\varepsilon_a$  область перехода (т. е. область температур, в которой происходит существенное изменение равновесной концентрации и наблюдается резкий рост теплоемкости) смещается в сторону меньших температур и меньших концентраций. Физически это соответствует тому, что с ростом  $\varepsilon_a$  уменьшается степень возбуждения электронной подсистемы при данной температуре и, следовательно, степень экранировки вакансий электронами, так что зна-

чение корреляционной энергии при данных концентрациях возрастает. При больших значениях  $\varepsilon_a$  ( $\geq 1.05$  эВ) концентрация дырок становится пренебрежимо малой по сравнению с концентрацией вакансий,  $n_h \ll n$ , и возбуждение электронной подсистемы перестает влиять на поведение подсистемы точечных дефектов. Этот случай фактически соответствует модели [2], в которой электронная подсистема вообще не рассматривалась. Кроме того, при больших значениях  $\varepsilon_a$  рост равновесной концентрации вакансий при повышении температуры становится очень резким, так что при  $\varepsilon_a \geq 1.05$  эВ равновесная концентрация в области перехода меняется скачком, а не плавно, что находится в противоречии с результатами общего феноменологического рассмотрения данного перехода [8] и экспериментальными наблюдениями [4].

Учитывая приведенный выше анализ, следует сделать некоторые критические замечания относительно выражений для конфигурационной энтропии, использовавшихся в некоторых других моделях. В работе [2] учет блокировки ближайших узлов приводил к тому, что член в свободной энергии, определяемый конфигурационной энтропией, приблизительно имел вид

$$S_{conf} \approx -2n \ln(n) + (0.5 - 13n) \ln(0.5 - 13n) + (1 - 7n) \ln(1 - 7n), \quad (14)$$

где числа 13 и 7 определяли уменьшение вакантных узлов при добавлении одного дефекта соответственно для подсистемы межузлий и вакансий. Число распределяемых по возможным узлам дефектов не может превышать суммарного числа узлов, что соответствует тому, что выражения под знаком логарифма в уравнении (14) должны быть положительными. Отсюда сразу следует, что в данной модели концентрация дефектов  $n$  не может превышать  $1/(2 \cdot 13) \approx 0.04$ . Следовательно, область фазового перехода, для которой в соответствии с измерениями [4] характерны значения концентраций  $n \approx 0.1$ , вообще не может быть описана в рамках данной модели.

Попытка учета того, что разные дефекты могут блокировать одни и те же узлы (так что эффективное число блокируемых узлов уменьшается с ростом концентрации), была проделана в работе [5], что привело к следующему выражению для конфигурационной энтропии:  $\ln(C_N^{\alpha M} C_N^{2\beta M})$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  сами зависят от  $N$ , и, в частности,  $\alpha$  выражается формулой  $\alpha = (1 + 18N/M)^{-1}$ . Рассуждения, аналогичные предыдущим, дают для максимально возможных концентраций дефектов  $n = N/M$  значения порядка 0.11, что находится в противоречии со значениями концентраций  $n \approx 0.2$ , полученными в [5] в результате численных расчетов для температур выше температуры перехода.

Построение зависимости равновесной концентрации вакансий от температуры может быть проведено также для случая, когда концентрация дырок определяется зависимостью (10), т. е. в предположении того, что дырки локализованы на атомах урана. В этом случае хорошее количественное совпадение зависимости  $N(T)$  с измеряемой экспериментально [4] достигалось при меньших значениях  $\varepsilon_a \approx 0.88$  эВ, что также неплохо согласуется с расчетной величиной  $\varepsilon_a \approx 1$  эВ.

Следует отметить, что значение неконфигурационной энтропии (определяющее в нашей модели коэффициент при  $nkT$  в выражении для свободной энергии) также является величиной приближенной. Поэтому дополнительно исследовалось поведение  $N(T)$  при слабом варьировании данной величины в пределах  $\pm 5\%$ . Полученные при этом изменения в поведении концентрации оказались несущественными.

Вычисление теплоемкости проводилось в соответствии с термодинамической формулой  $C = -T \partial^2 F / \partial T^2$ , где при вычислении производной по температуре в выражении для функционала свободной энергии (13) подставлялась равновесная концентрация

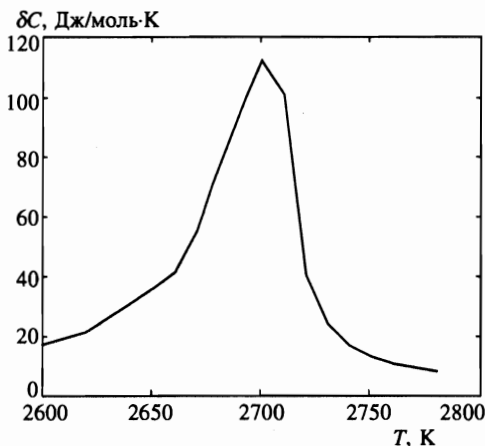


Рис. 4. Зависимость избыточной теплоемкости  $\delta C$  от температуры при  $\varepsilon_a = 0.97$  эВ

$n(T)$ . При этом в соответствии с точностью проводимых расчетов не делалось разницы между величинами  $C_V$  и  $C_P$ . Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [4] показывает, что предлагаемая модель хорошо описывает поведение теплоемкости и наряду с температурой перехода удовлетворительно воспроизводит высоту пика теплоемкости ( $\delta C_{max} \approx 100$  Дж/моль·К) и ширину температурного интервала размытия ( $\delta T \approx 80$  К) данного пика (см. рис. 4).

#### 4. ВЫВОДЫ

Таким образом, в данной работе предлагается модель, позволяющая на основании имеющихся расчетных и экспериментальных данных достичь удовлетворительного количественного описания разупорядочения кислородной подсистемы и аномального поведения теплоемкости диоксида урана в области высокотемпературного фазового перехода. В качестве основы бралась модель, предложенная в работе [2], в которой учитывалось, что  $UO_2$  является ионным кристаллом, и, следовательно, образующиеся дефекты обладают зарядом. При достижении некоторой критической концентрации дефектов с ростом температуры экранировка зарядов образующихся дефектов по механизму Дебая-Хюккеля сильно понижает изначальную энергию образования пар Френкеля, что в результате может приводить к резкому росту их равновесной концентрации. При этом кулоновское отталкивание дефектов одного сорта на межатомных расстояниях не экранировано и очень велико, так что при вычислении числа состояний в конфигурационной энтропии необходимо учитывать блокировку соседних узлов, занимаемых дефектами одного сорта. В модели [2] учет этих факторов позволил качественно объяснить механизм фазового перехода, однако, вычисленная здесь же концентрация дефектов, определяющая начало перехода в суперионное состояние  $n \approx 3 \cdot 10^{-3}$ , оказалась на два порядка ниже значения  $n \approx 0.1$ , измеренного в [4] методом нейтронного рассеяния.

В настоящей работе удовлетворительное количественное совпадение с экспериментальными данными было достигнуто благодаря учету следующих двух факторов.

1. Важным параметром, определяющим величину корреляционной энергии в системе электростатически взаимодействующих дефектов, является заряд этих дефектов.

Для дефектов кристаллической решетки диоксида урана, играющих основную роль при описании фазового перехода, величины зарядов обычно принимаются равными  $Z = \pm 2$  соответственно для положительно заряженных кислородных вакансий и отрицательно заряженных кислородных межузлий. Однако более детальное рассмотрение зарядового состояния вакансионных дефектов показывает, что в результате взаимодействия кристаллических дефектов с электронной подсистемой полупроводникового кристалла  $\text{UO}_2$  заряд этих дефектов может существенно изменяться с ростом температуры. Это связано с тем, что вакансии кислородной подрешетки образуют  $F$ -центры, электронный уровень  $\epsilon_a$  которых лежит в запрещенной зоне (шириной  $\approx 2$  эВ) вблизи положения химического потенциала для бездефектного кристалла. По мере роста концентрации дефектов при повышении температуры положение химического потенциала в кристалле с дефектами начинает определяться наличием последних, что, в свою очередь, может приводить к самосогласованному изменению степени заполнения уровня  $\epsilon_a$  и степени возбуждения электронной подсистемы. Учет данного взаимодействия в значительной степени влияет на эффективный заряд вакансий, а следовательно, и на поведение системы в целом.

2. Сильное кулоновское отталкивание дефектов одного сорта на близких расстояниях приводит к блокировке ближайших к данному дефекту узлов. Учет этого явления приводит к тому, что число возможных мест для размещения дефектов одного сорта уменьшается и меняется выражение для конфигурационной энтропии. Проведенное ранее [8, 9] общее феноменологическое рассмотрение поведения системы при исследуемом переходе накладывает жесткие ограничения на вид свободной энергии и, в частности, на вид конфигурационной энтропии. Это требует более детального и последовательного описания конфигурационного распределения атомов и дефектов по узлам кристаллической решетки, в частности, более точного рассмотрения блокировки узлов на близких расстояниях с учетом реальной симметрии кристаллической решетки флюоритов.

Учет этих двух факторов позволил развить микроскопическую модель, в рамках которой удастся получить количественное описание структурного перехода в кристалле  $\text{UO}_2$  в области  $T_{crit}$ , адекватное следующим экспериментальным наблюдениям: 1) при повышении температуры от 2650 до 2730 К наблюдается существенный рост разупорядочения анионной подрешетки, так что равновесная концентрация дефектов в этом диапазоне возрастает от 0.02 до 0.25 в расчете на узел кислородной подрешетки; 2) соответствующая этому аномалия в поведении теплоемкости имеет вид размытого пика с максимальной высотой  $\delta C_{max} \approx 100$  Дж/моль·К и шириной температурного интервала размытия  $\delta T \approx 80$  К.

Кроме этого, на базе развитой модели проводится критическое рассмотрение моделей, предлагавшихся ранее для описания суперионного перехода в диоксиде урана.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность А. М. Дыхне за полезное обсуждение статьи.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке фонда ISF (грант № N6P000).

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Вычислим среднее число блокируемых одной вакансией узлов в случае, когда концентрация вакансий отлична от нуля. Пусть в узле (0) расположен пробный дефект (рис. 5), блокирующий 6 соседних узлов (1) из первой координационной сферы. Узлы

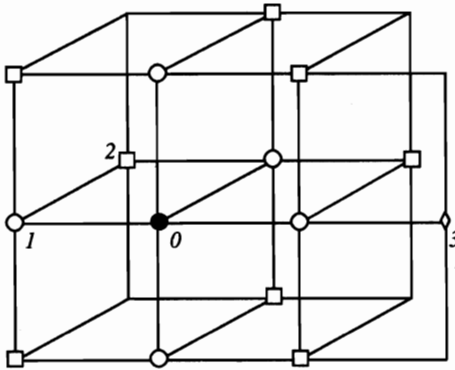


Рис. 5. Расположение узлов различного сорта вокруг пробного дефекта в анионной подрешетке. ● — пробный дефект (0), ○ — блокируемые узлы (1), □, ◇ — узлы (2) и (3) соответственно второй и третьей координационных сфер

(1) могут быть уже заблокированы, если в узлах (2) второй координационной сферы или в узлах (3) третьей уже находятся другие дефекты. При этом, ввиду того что узлы (2) и (3) не являются ближайшими соседями, вероятности нахождения дефектов в каждом из них считаются независимыми и равны  $P = n$ , где  $n$  — средняя концентрация дефектов. Общее количество узлов (2) и (3), из которых могут блокироваться узлы (1), равно 18.

Вероятность того, что все узлы (2), (3) свободны, равна:

$$P_6 = (1 - n)^{18},$$

где индекс 6 указывает на то, что пробный дефект блокирует 6 узлов.

Вероятность того, что один узел (1) уже заблокирован и пробный дефект блокирует 5 узлов, равна:

$$P_5 = 6(1 - n)^{17}n.$$

Вероятность того, что уже заблокировано 2 узла типа (1), равна

$$P_4 = 12(1 - n)^{17}n + 15(1 - n)^{16}n^2 + 24(1 - n)^{16}n^2,$$

где первое слагаемое есть вероятность того, что в узлах (2) находится один дефект, второе, что два дефекта находятся в узлах (3), и третье, — что дефекты занимают узел (2) и узел (3), расположенные рядом, так что блокируются два узла типа (1). Аналогично с точностью до  $n^2$  вычисляются

$$P_3 = 48(1 - n)^{16}n^2 + 30(1 - n)^{16}n^2,$$

$$P_2 = 36(1 - n)^{16}n^2.$$

В итоге для среднего числа заблокированных пробным дефектом узлов получаем

$$\alpha(n) = \sum_{k=2}^6 kP_k(n) \left( \sum_{k=2}^6 P_k(n) \right)^{-1} = 6 - 30n - 867n^2.$$

Вычислим теперь число состояний  $\Gamma$  для системы из  $N$  дефектов, занимающих  $M$  возможных узлов. По аналогии с простой системой, когда одна частица занимает одно положение, пишем

$$\Gamma = \frac{1}{N!} M \left( M - \left( 1 + \alpha \left( \frac{1}{M} \right) \right) \right) \left( M - \left( 2 + \alpha \left( \frac{1}{M} \right) + \alpha \left( \frac{2}{M} \right) \right) \right) \times \\ \times \dots \left( M - \left( N - 1 + \sum_1^{N-1} \alpha \left( \frac{k}{M} \right) \right) \right)$$

или при замене в каждом члене суммы интегралом

$$\sum_{k=1}^K \left( 1 + \alpha \left( \frac{k}{M} \right) \right) = M \int_0^{K/M} (1 + \alpha(x)) dx = M \beta \left( \frac{K}{M} \right) = \\ = M \left( 7 \left( \frac{K}{M} \right) - 15 \left( \frac{K}{M} \right)^2 - 286 \left( \frac{K}{M} \right)^3 \right),$$

получаем следующее выражение для энтропии:

$$S_v = \ln \left( \prod_{K=0}^N \left( M - M \beta \left( \frac{K}{M} \right) \right) \right) - N \ln \left( \frac{N}{e} \right) = \sum_{K=0}^N \ln \left( 1 - \beta \left( \frac{K}{M} \right) \right) - N \ln \left( \frac{N}{M e} \right).$$

Повторно переходя от суммирования к интегрированию, получаем окончательное выражения для вклада вакансий в конфигурационную энтропию:

$$S_v = M \left\{ \int_0^n \ln (1 - 7n + 15n^2 + 286n^3) dn - n \ln n + n \right\}. \quad (\text{П.1})$$

## Литература

1. K. A. Young, J. Nucl. Mater. **84**, 283 (1979).
2. S. W. Tam, T. K. Fink, and L. Leibowitz, J. Nucl. Mater. **130**, 199 (1985).
3. N. H. March, D. D. Richardson, and M. P. Tosi, Sol. State Comm. **35**, 903 (1980).
4. M. T. Hutching, J. Chem. Soc. Far. Trans2 **83**, 1121 (1987).
5. T. P. Hiernaut, G. T. Hyland, and C. Ronchi, Intern. J. of Termophysics **14**, 259 (1993).
6. R. A. Jackson, A. D. Murray, J. H. Harding, and C. R. A. Catlov, Phil. Mag. A **53**, 27 (1986).
7. J. Oberschmidt, Phys. Rev. B **23**, 5038 (1981).
8. М. С. Вешунов, ФТТ **33**, 1297 (1991).
9. M. S. Veshchunov, J. Nucl. Mater. **175**, 184 (1990).
10. В. Г. Вакс, В. И. Зиненко, В. Е. Шнейдер, УФН **141**, 629 (1983).
11. В. Г. Вакс, Н. Е. Зейн, В. И. Зиненко, В. Г. Орлов, ЖЭТФ **87**, 2030 (1984).
12. C. R. A. Catlov, Proc. R. Soc. Lond. A **353**, 531 (1977).
13. Ю. Я. Гуревич, Ю. И. Харкац, *Суперионные проводники*, Наука, Москва (1992).
14. K. N. Clausen, M. A. Hackett, W. Hayes et al., Physica B **156/157**, 103 (1989).
15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика* ч. 1, Наука, Москва (1976), с. 267.
16. T. Matsui, Yu. Arita, and K. Naito, J. Nucl. Mater. **188**, 205 (1992).
17. В. Л. Виннецкий, Г. А. Холодарь, *Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках*, Наукова Думка, Киев (1969).
18. В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников, *Физика полупроводников*, Наука, Москва (1990).
19. C. R. A. Catlov, J. Chem. Soc., Far. Trans2 **83**, 1065 (1987).