

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ И ЯВЛЕНИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

УДК 004.942:544.022.344.3:544.032.6

ДИНАМІКА ФОРМУВАННЯ ДЕФЕКТІВ ТА ЇХ АНІГІЛЯЦІЇ В СТРУКТУРІ ЦИРКОНУ ЗА ДАНИМИ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

А.П. Шпак¹, О.Є. Гречанівський², А.С. Литовченко¹, С.Ю. Саснко³

¹Національний авіаційний університет, м. Київ, Україна;

²Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення НАНУ, м. Київ, Україна;

E-mail: grechanovsky@i-c.com.ua;

³ІНЦ «Харківський фізико-технічний інститут», м. Харків, Україна

Використовуючи метод молекулярної динаміки було проведено комп'ютерне моделювання (МД моделювання) для дослідження радіаційного пошкодження в цирконі ($ZrSiO_4$) при температурі 300 К. В якості міжатомних потенціалів використовувались букінгемівський потенціал та потенціал Морзе, а в якості атома віддачі використовували атом урану з початковою кінетичною енергією 1 кеВ. В результаті були отримані залежності кількості зміщених атомів Zr, Si та O від часу та функції радіального розподілу для пар атомів Si-O та Si-Si. Результати МД-моделювання показують, що максимальна кількість зміщених атомів (приблизно 100 атомів) досягається при $t \approx 0,27$ пс, а кінцева кількість – дорівнює приблизно 70 атомів при $t > 1$ пс.

1. ВСТУП

Розвиток атомної енергетики породжує ряд проблем, що стосуються утилізації довго існуючих радіоактивних відходів (РАВ). Однією з найважливіших проблем у цьому сенсі є вибір радіаційно стійких матриць, які при контакті з довго існуючими високоактивними відходами (ВАВ) на протязі тривалого строку не будуть змінювати свої фізико-хімічні властивості. Складання ВАВ є звичайним способом їх захоронення. Однак в останні десятиліття було показано, що для утилізації ВАВ кристалічна кераміка підходить значно краще. На цей час розроблено багато керамічних матеріалів для утилізації ВАВ, включаючи плутоній [1-2]. Активно досліджуються такі матеріали, як TiO_2 , перовскіт $CaTiO_3$, цирконоліт $CaZrTi_2O_7$, ZrO_2 , циркон $ZrSiO_4$, пірохлори $Gd_2Ti_2O_7$ та $Gd_2Zr_2O_7$, монацити APo_4 та інші складні окисли [3-5].

Структура циркону ($ZrSiO_4$) розглядається як одна з перспективних мінеральних матриць для утилізації довгоіснуючих високоактивних радіоактивних елементів, не дивлячись на те, що структура циркону переходить з кристалічного в аморфний (метамікний) стан при дії на неї великих доз внутрішнього опромінення внаслідок α -розпаду урану або торію на протязі сотень мільйонів років [6-7]. Внаслідок α -розпаду ядер урану або торію утворюються [8]:

– α -частинки з енергією 4,2...5,5 МеВ, які в основному характеризуються електронним

гальмуванням. α -Частинка на своєму шляху, довжина якого складає 10...20 мкм, зміщує близько 100 атомів. Більшість з цих атомів зміщується в кінці шляху α -частинки;

– важкі ядра віддачі з енергією близько 0,1 МеВ, які в основному характеризуються ядерним гальмуванням. Ядро віддачі на своєму шляху, довжина якого складає 20 нм, зміщує близько 800 атомів.

Оскільки формування більшості дефектів протягом α -розпаду атомів урану або торію відбувається протягом десятих долей пікосекунди, то для дослідження динаміки формування дефектів та їх анігіляції (часткового відновлення структури) необхідно виконувати комп'ютерне моделювання відповідної структури. Тому в цій статті ми провели комп'ютерне моделювання динаміки формування дефектів та їх анігіляції в структурі циркону. Моделювання проводилося методом молекулярної динаміки (МД-моделювання).

2. МЕТОДИКА МОДЕЛЮВАННЯ ТА МІЖАТОМНІ ПОТЕНЦІАЛИ

При моделюванні міжатомні потенціали були взяті з [9]. Взаємодії Zr-O та O-O були взяті у вигляді букінгемівського потенціалу

$$y(r) = A \exp(-r/\rho) - Cr^{-6} \quad (1)$$

з $A=1477$ еВ; $\rho=0,317$ Å; $C=0$ для взаємодії Zr-O та $A=9245$ еВ; $\rho=0,2617$ Å; $C=100$ еВ·Å⁶ для взаємодії O-O. Взаємодія Si-O була взята у вигляді потенціалу Морзе

$$y(r) = D[\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2\exp(-\alpha(r - r_0))] \quad (2)$$

з параметрами $D=1,252$ еВ; $\alpha=2,83$ Å⁻¹ та $r_0=1,627$ Å. Ефективні заряди Zr, Si та O дорівнюють відповідно 3,428, 1,356 та -1,196. На малих відстанях (менше 1 Å) парні потенціали розраховувались, беручи до уваги між'ядерний потенціал ZBL [10].

Для МД-моделювання ми використали версію 3.04 пакету програм DL_POLY [11]. DL_POLY – пакет програм по моделюванню, розроблений Білом Смітом (W. Smith) та Т. Форестером (T.R. Forester) в Даресбургській лабораторії (Великобританія) у 1996 році. Фрагмент структури, що містить 17496 атомів (розміри цього фрагмента 62×62×54 Å), був приведений в стан рівноваги при температурі 300 К. При цьому один атом цирконію був заміщений на атом урану. Цьому атому урану була надана швидкість в напрямку [111], що відповідає енергії 1 кеВ. Обмежені можливості обчислювальної техніки унеможливили використання більших енергій. Це ж саме відзначали деякі інші автори [12].

Комп'ютерні моделювання були проведені з використанням мікροканонічного ансамблю NVE (кількість атомів в структурі, об'єм структури та енергія залишаються сталими) [13]. На першому етапі МД-моделювання (на протязі 0,01...0,05 пс з

моменту початку моделювання) швидкості іонів досягають достатньо великих значень (до 1000 Å/пс). Тому на протязі перших 0,05 пс часовий шаг моделювання для системи, яку моделюють, складає $2 \cdot 10^{-5}$ пс. Після цього шаг моделювання повільно зростає до величини $2 \cdot 10^{-3}$ пс, яка досягається в кінці моделювання [14-15]. Для відводу кінетичної енергії з системи енергії та швидкості всіх атомів у зовнішньому шарі товщиною 2 Å приводились до значень, еквівалентних температурі моделювання (300 К).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 показано розвиток каскаду зміщення в структурі циркону внаслідок руху атому урану в цій структурі. Він демонструє динаміку зміни розміру регіону, в якому відбувається зміщення атомів зі своїх положень за рахунок їх зіткнення з рухомих атомом урану. Динаміку цього процесу можна розглядати наступним чином. Протягом руху атому урану його енергія внаслідок багатьох зіткнень розсіюється на оточуючих атомах, що зміщуються зі своїх початкових позицій. В результаті утворюється сильно пошкоджений аморфний регіон, що оточений слабо деформованими зонами, в яких наявні тільки точкові дефекти (наприклад розірвані зв'язки). Значна частина зміщених атомів повертається до своїх початкових позицій на протязі декількох пікосекунд, частково відновлюючи цим структуру циркону. Інші атоми формують каскад зміщення (див. рис. 1).

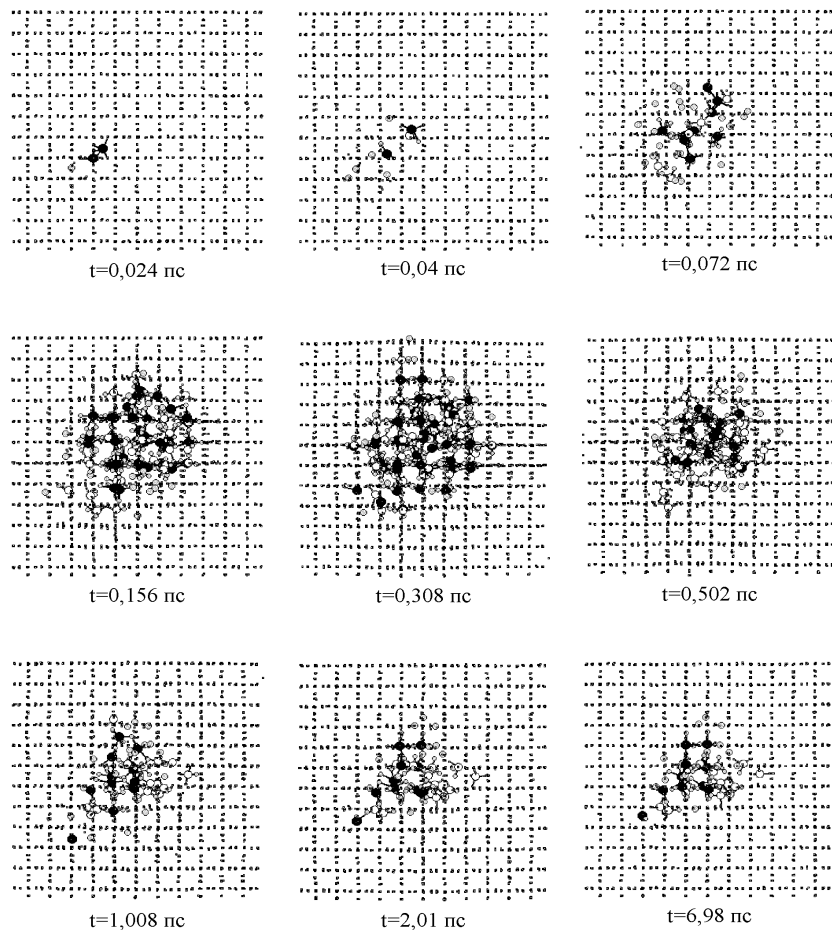


Рис. 1. Розвиток каскаду зміщення в структурі циркону. Більші великі чорні та білі шари відповідають атомам Zr та Si, менші сірі шари відповідають атомам O (площина малюнка перпендикулярна [001])

Для вимірювання кількості зміщених атомів ми вважали атом зміщеним, якщо відстань між початковим положенням атома та кінцевим положенням атома більша, ніж $1,5 \text{ \AA}$ [10].

В результаті МД-моделювання отримали залежність кількості зміщених атомів від часу (рис. 2) та функції радіального розподілу для пар атомів Si-O та Si-Si (рис. 3-4).

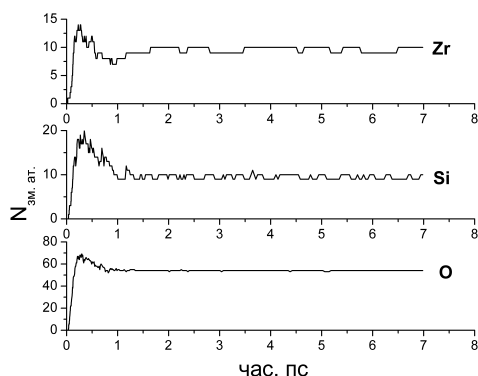


Рис. 2. Залежність кількості зміщених атомів цирконію (Zr), кремнію (Si) та кисню (O) від часу

Аналізуючи рис. 2, можна помітити, що максимальна кількість зміщених атомів $N_{\max} \approx 100$ досягається при $t \approx 0,27 \text{ пс}$, а відновлення структури

припиняється при $t \approx 1 \text{ пс}$. Кількість зміщених атомів після цього часу майже не зменшується і становить приблизно 70 атомів.

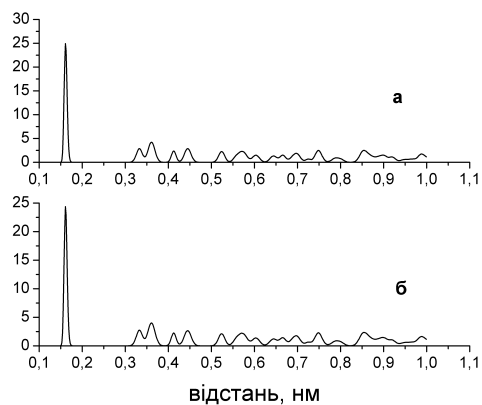


Рис. 3. Функція радіального розподілу для пари атомів Si-O для структури циркону, що знаходиться в кристалічному (а) та у пошкодженому стані (б)

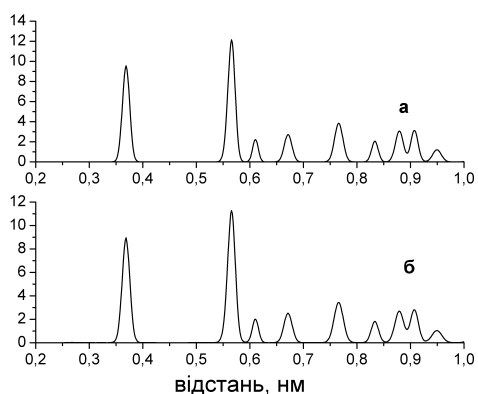


Рис. 4. Функція радіального розподілу для пари атомів Si-Si для структури циркону, що знаходиться в кристалічному (а) та у пошкодженому станах (б)

На рис. 3 та 4 зображені функції радіального розподілу для пар атомів Si-O та Si-Si для структури циркону, що знаходиться в кристалічному та пошкодженому станах.

4. ВИСНОВКИ

Методом МД-моделювання показано, що максимальна кількість зміщених атомів в структурі циркону (при початковій кінетичній енергії атому урану 1 кеВ) $N_{\max} \approx 100$ досягається при $t \approx 0,27$ пс, а відновлення структури припиняється при $t \approx 1$ пс. Кількість зміщених атомів після цього часу майже не зменшується і становить приблизно 70 атомів.

Із аналізу функцій радіального розподілу показано, що після формування в структурі циркону каскаду зміщення форма кривих радіального розподілу залишається тою ж самою, що й у випадку непошкодженої структури. Однак висоти піків в першому випадку будуть меншими за висоти піків в другому випадку. Так, висота першого піку для пари Si-O зменшилась на 2,2 %, а для пари Si-Si – на 6,4 %, що свідчить про незначне зменшення ступеню кристалічності структури.

ПОДЯКИ

Комп'ютерне моделювання було виконано на комп'ютері Intel Pentium Гречанівським О.Є., який вдячний Білу Сміту (W. Smith) за надання ліцензії на користування пакетом програм DL_POLY.

ЛІТЕРАТУРА

1. A.E. Ringwood, S.E. Kesson, N.G. Ware, W.O. Hibberson, A. Major. Immobilization of high

level nuclear reactor wastes in SYNROC // *Nature*. 1979, v. 278, p. 219–223.

2. R.C. Ewing, W. Lutze, W.J. Weber. Zircon: A host phase for the disposal of weapons plutonium // *J. Mater. Res.* 1995, v. 10, p. 243.

3. K.E. Sickafus, L. Minervini, R.W. Grimes, J.A. Valdez, M. Ishimaru, F. Li, K.J. McClellan, T. Hartmann. Radiation Tolerance of Complex Oxides // *Science*. 2000, v. 289, p. 748–751.

4. A. Meldrum, S.J. Zinkle, L.A. Boatner, R.C. Ewing. Heavy-ion irradiation effects in the ABO_4 orthosilicates: Decomposition, amorphization, and recrystallization // *Phys. Rev. B*. 1999, v. 59, p. 3981–3992.

5. L.W. Hobbs, F.W. Clinard, S.J. Zinkle, R.C. Ewing. Radiation effects in ceramics // *J. Nucl. Mater.* 1994, v. 216, p. 291–321.

6. W.J. Weber, R.C. Ewing, L.M. Wang. The radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in zircon // *J. Mater. Res.* 1994, v. 9, p. 688.

7. A.P. Shpak, A.E. Grechanovsky, A.S. Lytovchenko, G.V. Legkova, S.Yu. Sayenko. Influence of temperature and uranium on the radiation stability of zircon // *J. Nucl. Mater.* 2005, v. 347, p. 73–76.

8. M.T. Robinson. Basic physics of radiation damage production // *J. Nucl. Mater.* 1994, v. 216, p. 1–28.

9. K.O. Trachenko, M.T. Dove, T. Geisler, I. Todorov, B. Smith. Radiation damage effects and percolation theory // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004, v. 16, p. 2623–2627.

10. J.P. Crocombette, D. Ghaleb. Molecular dynamics modeling of irradiation damage in pure and uranium-doped zircon // *J. Nucl. Mater.* 2001, v. 295, p. 167–178.

11. I.T. Todorov, W. Smith. DL_POLY_3: the CCP5 national UK code for molecular-dynamics simulations // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2004, v. 362, p. 1835–1852.

12. K.O. Trachenko, M.T. Dove, E.K.H. Salje. Atomistic modeling of radiation damage in zircon // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2001, v. 13, p. 1947–1959.

13. R. Devanathan, L.R. Corrales, W.J. Weber, A. Chartier, C. Meis. Molecular dynamics simulation of disordered zircon // *Phys. Rev. B*. 2004, v. 69, N 6, 064115.

14. R. Devanathan, L.R. Corrales, W.J. Weber, A. Chartier, C. Meis. Molecular dynamics simulation of defect production in collision cascades in zircon // *Nucl. Instr. and Meth. B*. 2005, v. 228, p. 299–303.

15. I.T. Todorov, J.A. Purton, N.L. Allan, I. Todorov, M.T. Dove. Simulation of radiation damage in gadolinium pyrochlores // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2006, v. 18, p. 2217–2234.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ДИНАМИКИ ФОРМУВАННЯ ДЕФЕКТІВ І ЇХ АННІГІЛЯЦІЙ В СТРУКТУРІ ЦИРКОНА

А.П. Шпак, А.Е. Гречановський, А.С. Литовченко, С.Ю. Саєнко

Используя метод молекулярной динамики, было проведено компьютерное моделирование (МД-моделирование) для изучения радиационного повреждения в цирконе ($ZrSiO_4$) при температуре 300 К. В качестве межатомных потенциалов использовались букингемовский потенциал и потенциал Морзе, а в качестве атома отдачи использовали атом урана с начальной кинетической энергией 1 кэВ. В результате были получены зависимости количества смещённых атомов Zr, Si и O от времени и функции радиального распределения для пар атомов Si-O и Si-Si. Результаты МД-моделирования показали, что максимальное количество смещённых атомов (100 атомов) достигается при $t \sim 0,27$ пс, а конечное количество смещённых атомов равно 70 при $t > 1$ пс.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF DISPLACEMENT CASCADES IN ZIRCON

A.P. Shpak, A.E. Grechanovsky, A.S. Lytovchenko, S.Yu. Sayenko

Molecular dynamics simulation with Buckingham and Morse empirical potentials has been used to study radiation damage in zircon ($ZrSiO_4$) at 300 K, where a uranium atom was used as the primary knock-on atom with a kinetic energy of 1 keV. The dependence of number of displaced Zr, Si and O atoms versus simulation time and Si-O and O-O RDF functions have been drawn. The results of the MD simulations show that the maximal number of displaced atoms is closely equal to 100 for $t \sim 0.27$ ps, and the end number of displaced atoms is closely equal to 70 for $t > 1$ ps.