

Virsmas un zemvirsmas vakances urāna nitrīdā: aprēķini no pirmajiem principiem

D. Bočarovs (bocharov@latnet.lv), D. Grjaznovs,
J. Žukovskis, J. Kotomins

Latvijas Universitāte

2010

Motivācija

Urāna mononitrīds ir daudzsološs materiāls jaunajiem IV paaudzes kodolu reaktoriem.

Nitrīdiem piemīt

- augstāka termiskā vadītspēja
- augstāks metāla blīvums nekā oksīdiem
- liela kušanas temperatūra ($\sim 2850\text{ C}^\circ$)
- laba šķīdība slāpekļskābē (degvielas pārstrādāšanas gadījumā)

Problēma un pētījuma mērķi

UN reaktoriem sintezētajos paraugos ir ievērojams daudzums skābekļa (O) piemaisījumu, kuri būtiski ietekmē degvielas īpašības.

Tāpēc ir nepieciešams izprast

- O adsorbcijas procesu uz UN virsmas,
- defektu veidošanos uz UN virsmas,
- skābekļa mijiedarbību ar izveidojamām vakancēm
- turpmāko urāna nitrīda oksidēšanos, ieskaitot skābekļa difūziju uz kristālu

Kas ir izdarīts, kur mēs esam?

Mēs pakāpeniski ieguvām informāciju par procesiem UN

1) Bezdefektu UN virsma

A First-Principles DFT Study of UN Bulk and (001) Surface: Comparative LCAO and PW Calculations

R. A. EVARESTOV,¹ A. V. BANDURA,¹ M. V. LOSEV,¹ E. A. KOTOMIN,² Yu. F. ZHUKOVSKI² D. BOCHAROV²

¹Department of Quantum Chemistry, St. Petersburg State University, 198504 St. Peterhof, University Prospect 26, Russia

²Institute for Solid State Physics, University of Latvia, 8 Kengaraga Str., Riga, LV-1063, Latvia

Received 13 January 2008; Revised 10 April 2008; Accepted 11 April 2008

DOI 10.1002/jcc.21023

Published online 21 May 2008 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

Abstract: LCAO and PW DFT calculations of the lattice constant, bulk modulus, cohesive energy, charge distribution, band structure, and DOS for UN single crystal are analyzed. It is demonstrated that a choice of the uranium atom relativistic effective core potentials considerably affects the band structure and magnetic structure at low temperatures. All calculations indicate mixed metallic-covalent chemical bonding in UN crystal with U 5f states near the Fermi level. On the basis of the experience accumulated in UN bulk simulations, we compare the atomic and electronic structure as well as the formation energy for UN(001) surface calculated on slabs of different thickness using both DFT approaches.

© 2008 Wiley Periodicals, Inc. J Comput Chem 29: 2079–2087, 2008

Key words: first-principles calculations; actinides; uranium nitride

Surface Science 603 (2009) 50–53



Contents lists available at ScienceDirect

Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/susc



First principles calculations of oxygen adsorption on the UN(001) surface

Yu.F. Zhukovskii^a, D. Bocharov^{a,b}, E.A. Kotomin^b, R.A. Evarestov^c, A.V. Bandura^c

^aInstitute for Solid State Physics, Kengaraga 8, LV-1063 Riga, Latvia

^bEuropean Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements, Hermann von Helmholtz Pl. 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

^cDepartment of Quantum Chemistry, St. Petersburg State University, Universitetskij Prospekt 26, 198504 St. Petersburg, Russia

ARTICLE INFO

Article history:
Received 18 August 2008
Accepted for publication 13 October 2008
Available online 22 October 2008

Keywords:
Density functional calculations
Uranium nitride
Chemisorption
Oxygen

ABSTRACT

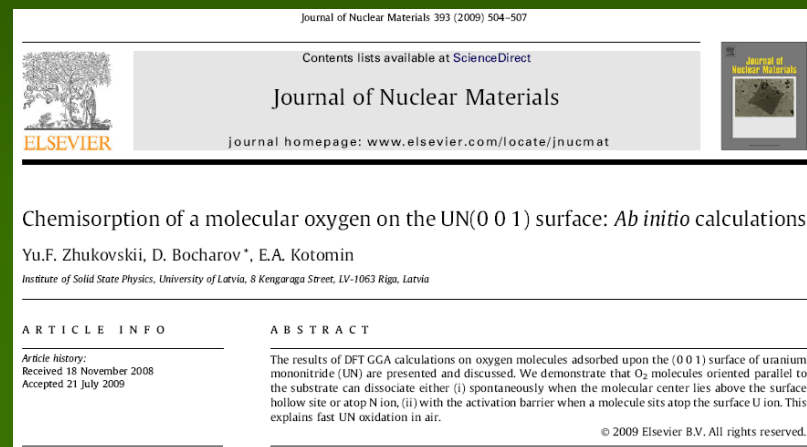
Fabrication, handling and disposal of nuclear fuel materials require comprehensive knowledge of their surface morphology and reactivity. Due to unavoidable contact with air components (even at low partial pressures), UN samples contain considerable amount of oxygen impurities affecting fuel properties. In this study we focus on reactivity of the energetically most stable (001) substrate of uranium nitride towards the atomic oxygen as one of initial stages for further UN oxidation. The basic properties of O atoms adsorbed on the UN(001) surface are simulated here combining the two first principles calculation methods based on the plane wave basis set and that of the localized orbitals.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

2) Atomāra skābekļa adsorbcija

Kas ir izdarīts, kur mēs esam?

3) Molekulāra skābekļa adsorbcija



4) Defekti uz UN virsmas

**Dotais referāts,
publikācija tiks iesniegta
tuvākajās nedēļas**

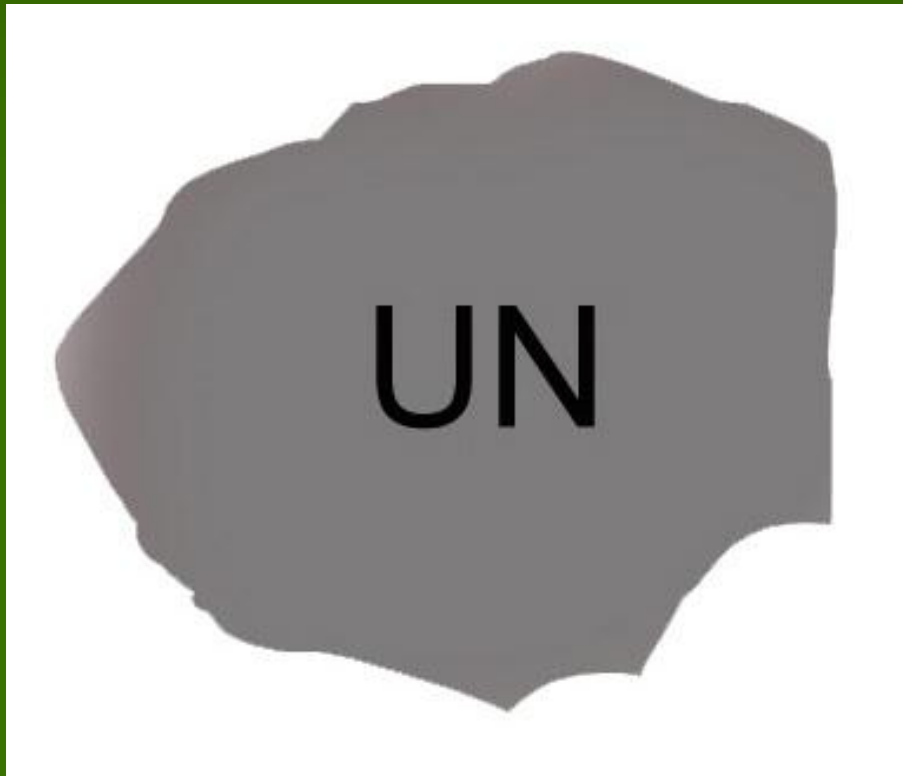
5) Skābekļa iekļaušana vakancēs

Aprēķini tika pabeigti,
materiāls tiks
prezentēts FMNT

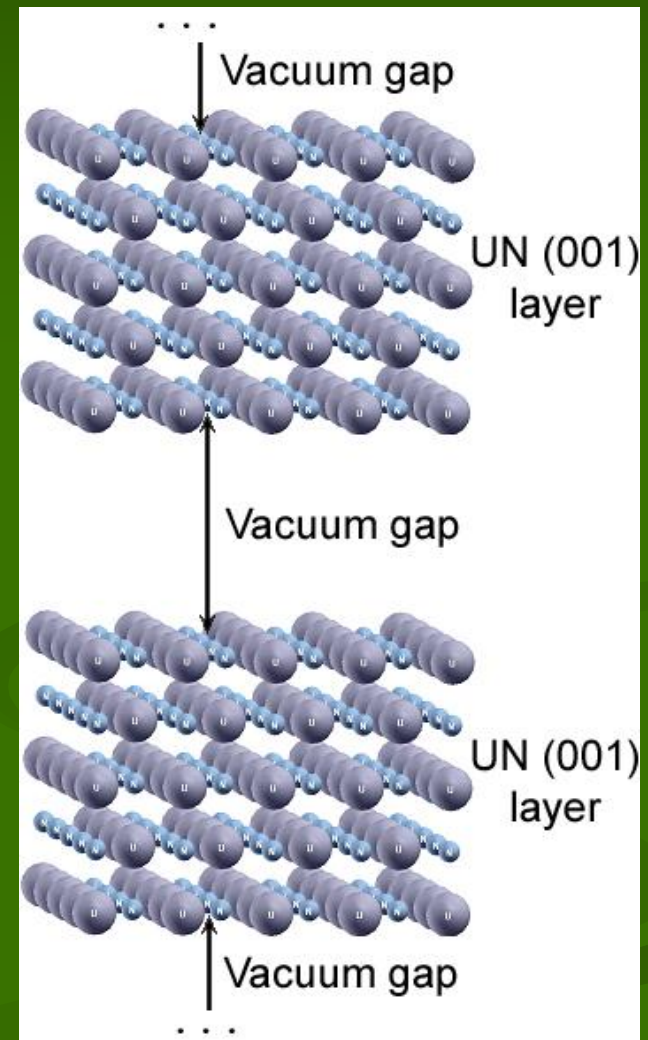
6) Skābekļa difūzija

Dotajā brīdī mēs veicam
aprēķinus

Nepieciešams VS Pietiekams



“Reāls” materiāla gabals



“Slab” modelis

Izmantotās metodes

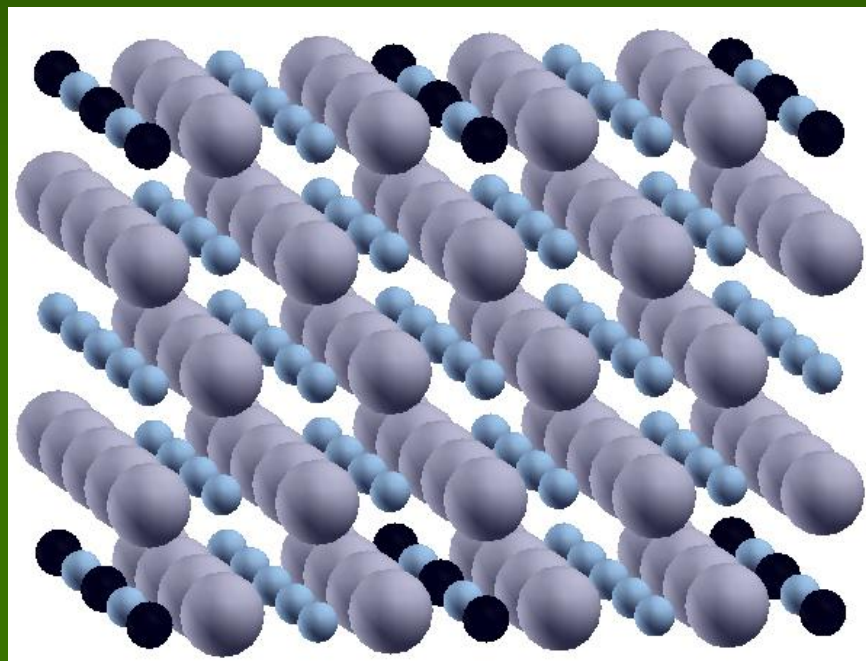
Tika izmantota kvantu ķīmijas **plakano viļņu metode** (*projector augmented-wave method*, PAW).

Dotais formālisms ir iekļauts **VASP** programmatūras kodā.

Šajā formāлизмā 3D kristālam daudzkārtēji tiek risināts Kona-Šema (Kohn-Sham) vienādojums (viens no Šrēdingera vienādojuma kvantu ķīmijas tuvinājumiem kristāliskām sistēmām), un iterāciju ceļā tiek minimizēta enerģija attiecībā pret atomu pozīcijām **paplašinātā šūnā**.

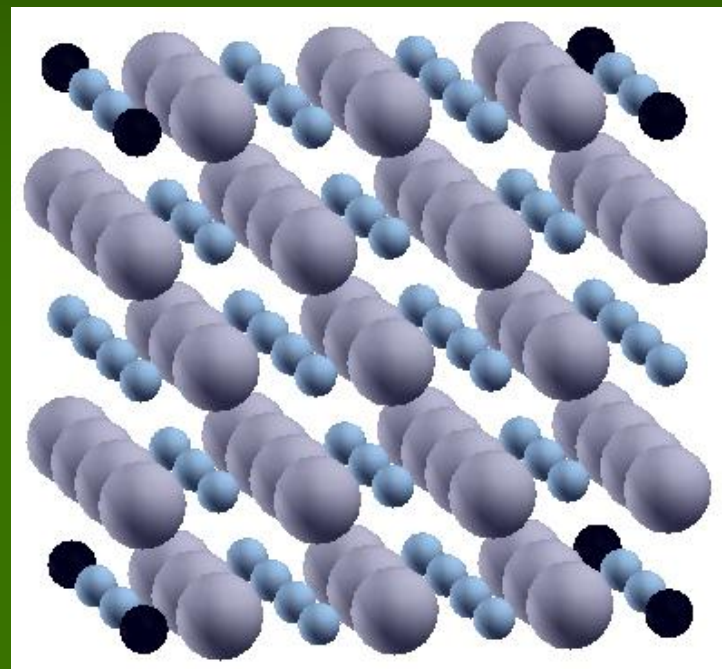
Visi atomi tika uzdoti ar pseidopotenciāliem.

Modelis: UN (001) virsmas N vakance (fcc singonija)



N vakances

2x2 paplašināta šūna

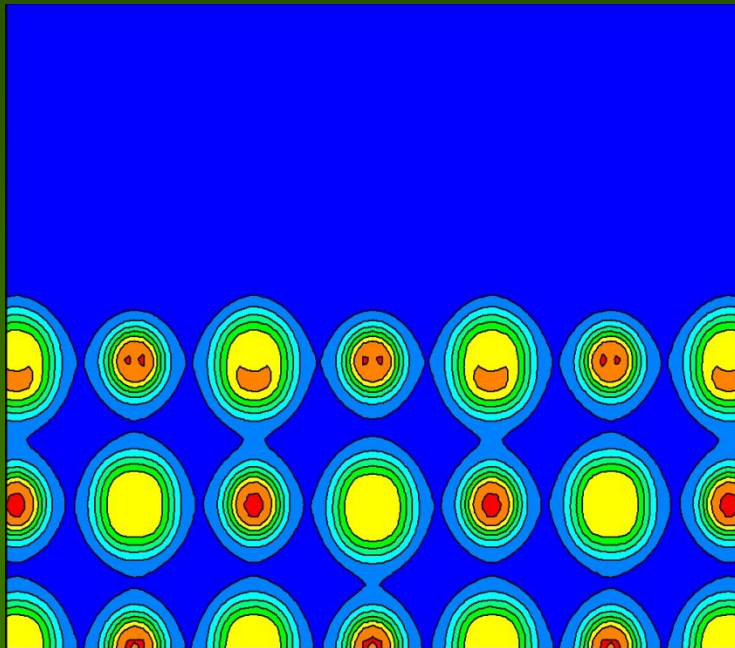


N vakances

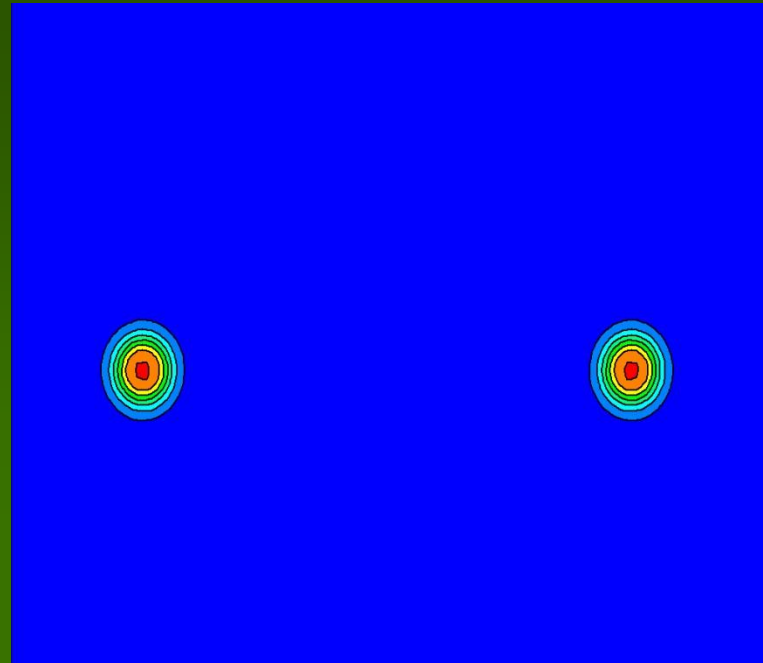
3x3 paplašināta šūna

Lai pazeminātu aprēķināšanas piepūles, tika aplūkots defektu simetrisks divpusējs izvietojums.

Tika apskatītas 2x2 un 3x3 izmēra paplašinātas šūnas

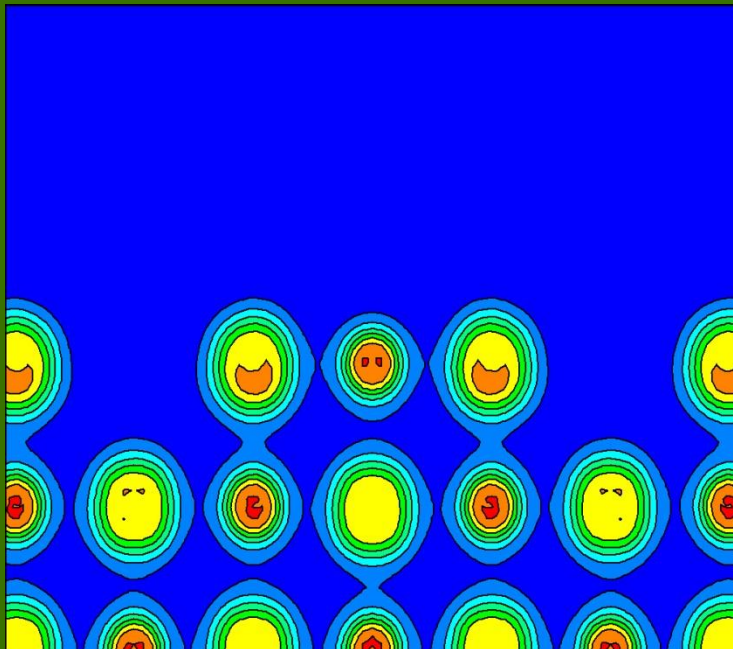


—



—

—



Diferenciālais elektronu
lādiņu blīvums:

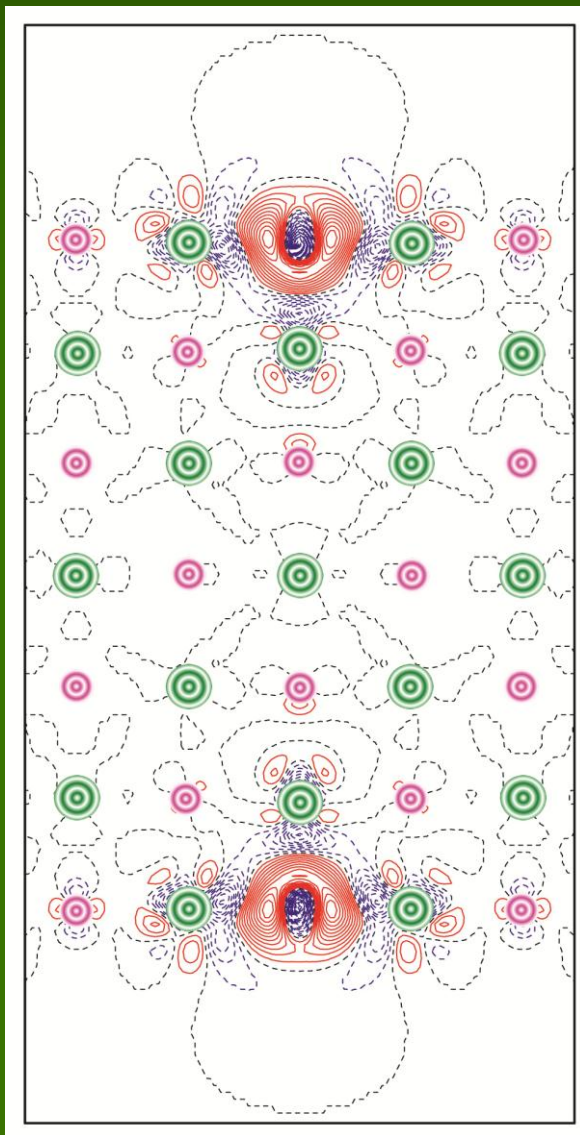
Sistēma bez vakancēm
(relaks.) —

— vakances atomi (relaks.) —

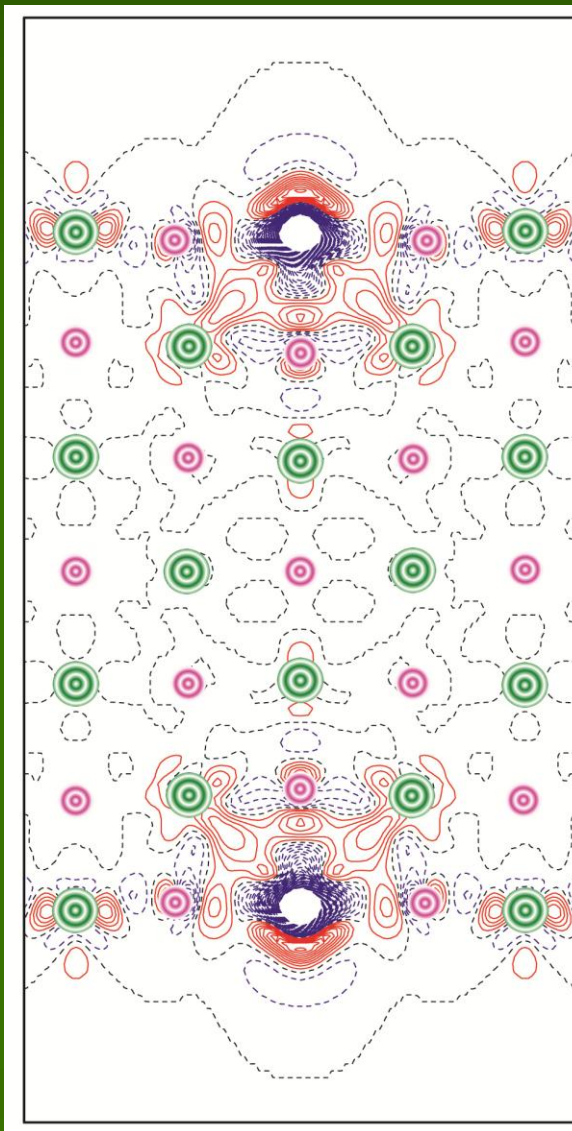
— Sistēma ar vakancēm

Diferenciālais elektronu lādiņu blīvums

N vakances



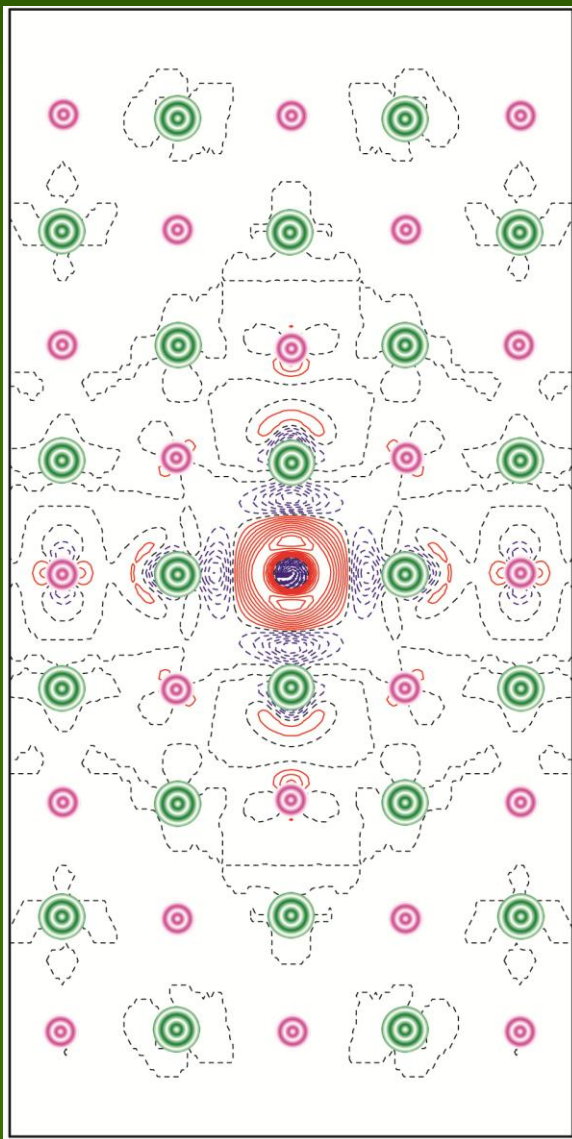
U vakances



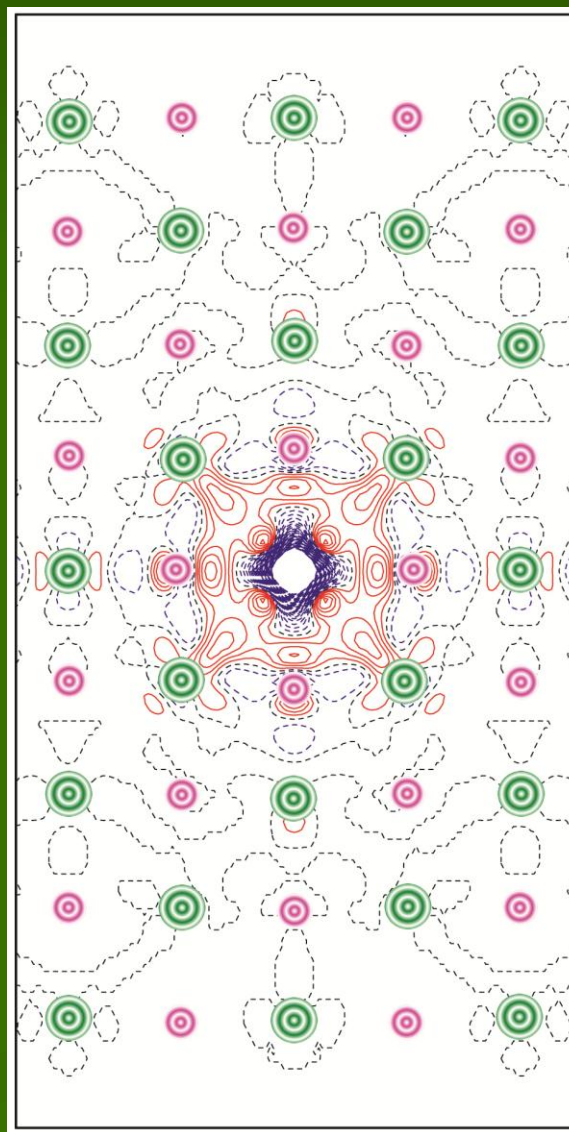
Šķērsgriezums $\perp$ (001) virsmai, 2x2 superšūna

Diferenciālais elektronu lādiņu blīvums

N vakances



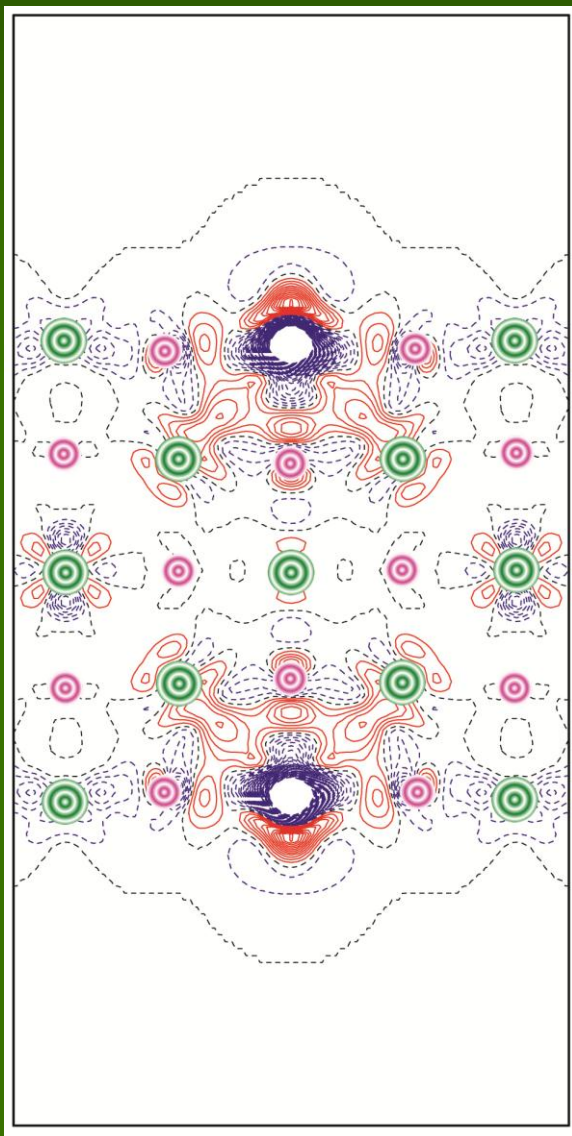
U vakances



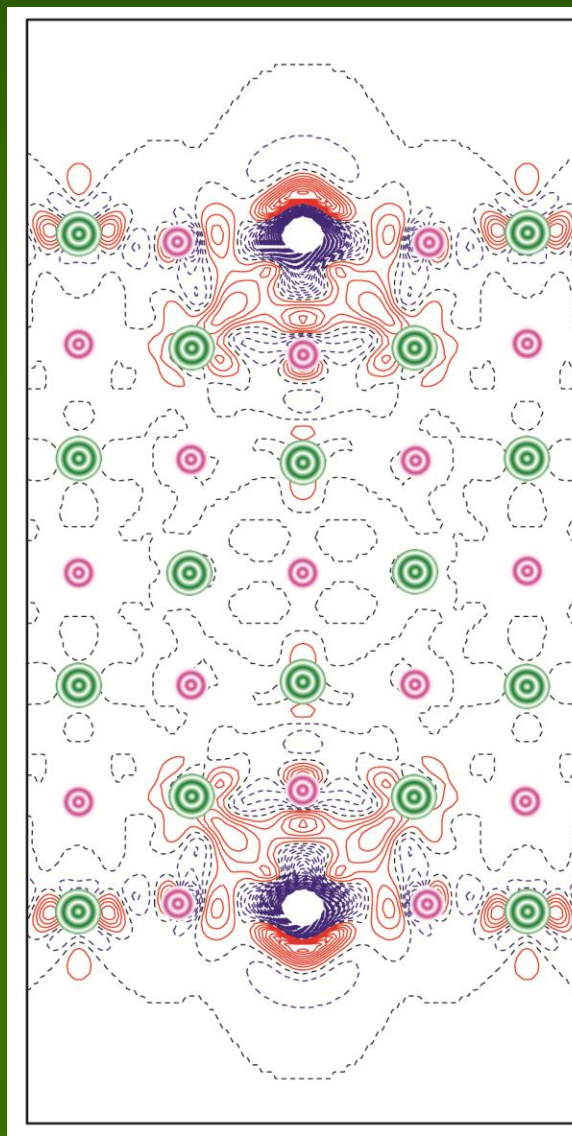
Šķērsgriezums $\perp$ (001) virsmai, 2x2 superšūna

Diferenciālais elektronu lādiņu blīvums

U vakances
5 slāņi

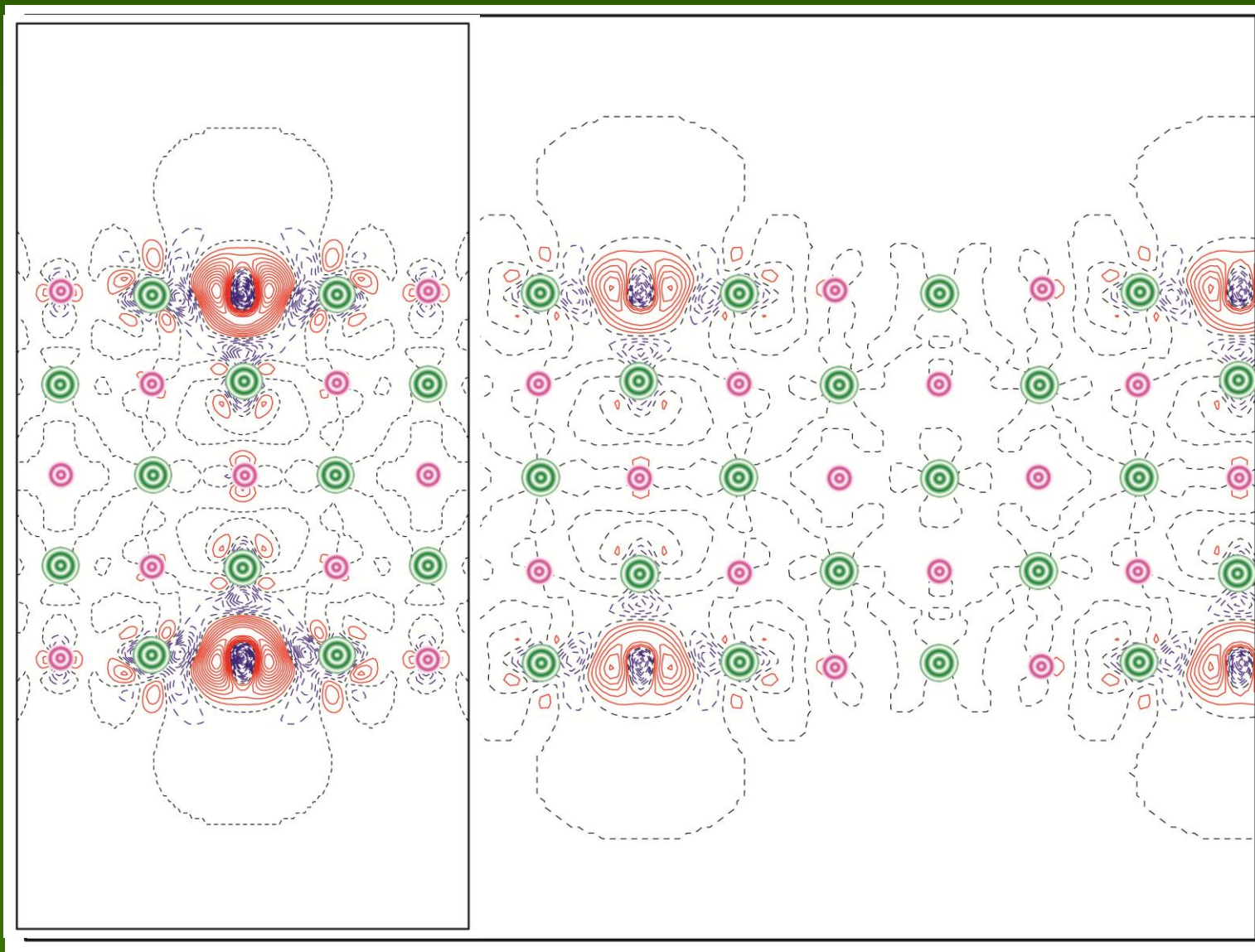


U vakances
7 slāņi



Šķērsgriezums $\perp$ (001) virsmai, 2x2 superšūna

Diferenciālais elektronu lādiņu blīvums



**N vakances
5 slāņi,**

**2x2 VS 3x3
superšūna**

Vakances veidošanās enerģija

$$E_{form} = \frac{1}{2} \left(E_{def}^{UN} + 2E_{atom}^{U/N} - E^{UN} \right)$$

$$E_{form} = E_{def}^{UN} + E_{atom}^{U/N} - E^{UN}$$

Vakances veidošanās enerģija

	Number of atomic planes in slab	U vacancy		N vacancy	
		energy of defect formation (eV) using single atom reference ^A	Average spin density on U (in μ_B)	energy of defect formation (eV) using single atom reference ^B	Average spin density on U (in μ_B)
Vacancy in surface layer	5	8.630	1.249	8.836	1.702
	7	8.608	1.294	8.841	1.546
	9	8.607	1.276	8.844	1.452
	11	8.605	1.262	8.848	1.392
	5, 3x3 supercell	8.508	1.474	8.776	1.631
	7, 3x3 supercell	8.474	1.385	8.782	1.487
Vacancy in subsurface layer	5	10.310	1.702	9.381	1.704
	7	10.290	1.575	9.465	1.546
	9	10.264	1.482	9.462	1.453
	11	10.262	1.411	9.463	1.392
	7, 3x3 supercell	10.180	1.508	9.471	1.487
Vacancy in central (mirror) layer	5	10.199	1.538	9.477	1.659
	7	10.357	1.475	9.566	1.494
	9	10.339	1.384	9.552	1.412
	11	10.392	1.341	9.559	1.364
	7, 3x3 supercell	10.231	1.385	9.553	1.487

A = -4.101 eV, B = -3.168.

2x2 vs 3x3 superšūnas U virsmas vakance

	Lādiņš					Magnētiskais moments		
	Nearest surface N	Nearest surface U	Next nearest surface U	Underlying subsurface N	Nearest U in subsurface plane	Nearest surface U	Next nearest surface U	Nearest U in subsurface plane
5	-1.5412	1.904	2.1411	-1.6188	1.7714	2.3220	0.3591	1.2411
7	-1.5397	1.8545	2.1069	-1.6221	1.7168	2.2748	0.3758	1.2957
9	-1.5413	1.8687	2.1156	-1.6085	1.7265	2.2816	0.4156	1.3056
11	-1.5367	1.9133	2.1338	-1.5900	1.7287	2.2855	0.4252	1.3144
5, 3x3	-1.5874	1.8837	1.7859	-1.6415	1.8105	2.0627	1.7838	1.2326
7, 3x3	- 1.5873	1.8451	1.804	-1.6159	1.7545	2.0524	1.7825	1.2303

Kopsavilkums

Tika iegūti rezultāti U un N vakancēm (vakanču formēšanas enerģijas, informācija par virsmas rekonstrukciju utt.).

Tika novērtēts superšūnu izmērs un “slab” biezums, kas ļauj uzskatīt vakances par vāji mijiedarbojošām. Turpmākajiem pētījumiem par O iekļaušanu un iekšējo difūziju ir nepieciešamas 3x3 superšūnas, kā arī vēlams 7-slāņu “slab” biezums.

Iegūtie rezultāti tiks pielietoti turpmākajos pētījumos, modelējot O mijiedarbību ar vakancēm un iekšējo difūziju.

Pateicības

Darba autors ir pateicīgs Robertam Evarestovam, Jurijam Mastrikovam, Vjačeslavam Kaščejevam, Sergejam Piskunovam un Aleksejam Kuzminam par vērtīgām rekomendācijām un auglīgām diskusijām darba sagatavošanas laikā.

Aprēķini ir veikti, izmantojot VASP kodu, instalētu paralēlā režīmā uz LASC superdatora (Latvian Super Cluster, <http://www.cfi.lu.lv/lasc>).

Šo darbu atbalstīja

ESF projekts



No. 2009/0216/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/044

**Paldies par
uzmanību!**