

DEFEK SUBSTITUSI CESIUM DALAM *SILICON CARBIDE* PADA BAHAN BAKAR TRISO

Dinan Andiwijayakusuma

Pusat Teknologi dan Keselamatan Reaktor Nuklir - BATAN

ABSTRAK

DEFEK SUBSTITUSI CESIUM DALAM *SILICON CARBIDE* PADA BAHAN BAKAR TRISO. Lapisan SiC dalam bahan bakar TRISO berfungsi untuk mencegah terjadinya pelepasan produk fisi Cs ke lingkungan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pelepasan produk fisi Cesium (Cs) dalam jumlah besar ke dalam reaktor terjadi pada kondisi operasi. Mekanisme pelepasan Cs dalam SiC, dipelajari melalui studi defek Cs di dalam SiC menggunakan *first-principles calculation* berbasis metoda Teori Fungsional Kerapatan (*Density Functional Theory-DFT*). Jenis defek yang dihitung adalah substitusi dan interstisial Cs dalam supersel SiC (64 atom) menggunakan paket program PHASE/0 dengan pendekatan GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Hasilnya menunjukkan bahwa Cs lebih stabil pada kondisi defek substitusi, dimana satu atom Cs mensubstitusi satu atom C dalam *bulk* SiC dengan nilai energi formasi berkisar antara 8,59 – 8,60 eV. Hasil tersebut mempunyai kesesuaian tren dengan hasil perhitungan peneliti lainnya. Berdasarkan hasil perhitungan dimungkinkan analisa lebih lanjut dengan defek yang lebih kompleks atau mekanisme lain untuk mengendalikan pelepasan Cs dalam lapisan SiC.

Kata kunci: energi formasi, difusi, TRISO, DFT

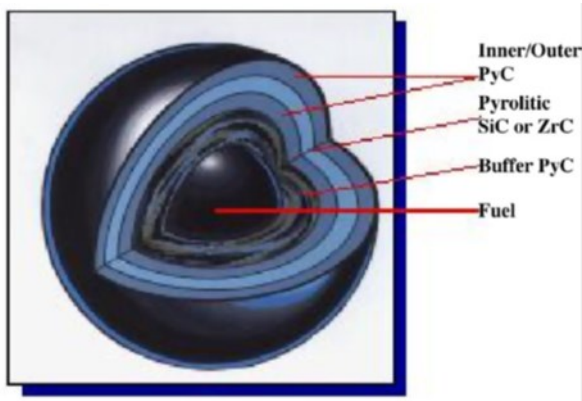
ABSTRACT

SUBSTITUTIONAL DEFECT OF CESIUM IN SILICON CARBIDE IN TRISO FUEL. The SiC in TRISO fuel is a material layer to prevent the fission product release from the fuel into the environment. However, many studies have shown that a large amount of fission product (ie.Cs) are released into the reactor under the operation of TRISO fuel. Energetics of Cs defects at bulk of cubic SiC has been studied using first-principles calculations based on density functional theory (DFT) to understand the mechanism of Cs release through its defect in SiC. The calculations were performed for substitutional and interstitial Cs defect in SiC supercell, which consist of 64 atoms, using PHASE/0 package within the Generalized Gradient Approximation (GGA). The result shows that Cs is more stable at substitutional defect condition, for which one Cs atom substitutes another C atom inside a bulk of SiC with the value of formation energy of about 8.59 – 8.60 eV. Those values are in a good agreement with the other theoretical calculation results. Based on the results of this work, a further analysis is possible by considering more complex defects or another mechanism to control Cs release from SiC layer.

Keywords: formation energy, diffusion, TRISO, DFT

PENDAHULUAN

Aspek keselamatan pada penggunaan suatu reaktor adalah pada kinerja dalam penggunaan bahan bakarnya. Jenis reaktor yang diinisiasi BATAN untuk Reaktor Daya Eksperimental adalah tipe HTGR dengan menggunakan partikel bahan bakar *Tristructural-Isotropic* (TRISO). Bahan bakar TRISO terdiri dari beberapa lapisan. Secara umum setiap pelapisan pada TRISO didesain untuk efektif mencegah terjadinya keluaran produk fisi. Sejumlah penelitian melaporkan terjadinya pelepasan produk fisi selama operasi reaktor berlangsung^[1]. Gambar 1 menunjukkan bahan bakar TRISO beserta lapisan-lapisan yang terdapat di dalamnya.

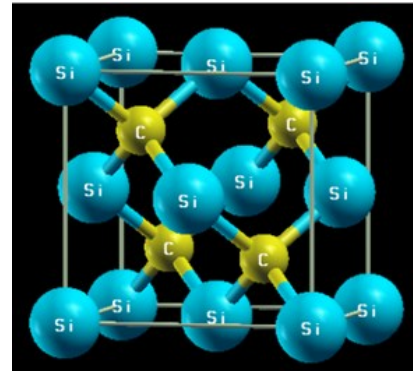


Gambar.1 Bahan bakar TRISO^[3]

STRUKTUR KRISTAL *SILICON-CARBIDE* (SiC)

Silicon-carbide (SiC) mempunyai lebih dari 250 tipe struktur dan yang paling banyak digunakan adalah C, 4H, 6H, dan 15R, simbol C, mewakili tipe kubik, H tipe hexagonal dan R adalah tipe rhombohedral. Pada Gambar 2 diperlihatkan struktur kristal 3C-SiC (kubik), dikenal dengan nama β -SiC. Struktur lain selain

kubik adalah α -SiC. Pada suhu di bawah 2373 K (~ 2100 °C), struktur β -SiC bersifat lebih stabil dibanding SiC struktur hexagonal. Hasil eksperimen menunjukkan nilai parameter konstanta kisi struktur β -SiC adalah 4.358 Å.



Gambar 2. Struktur kristal 3C-SiC^[3]

3C-SiC mempunyai struktur kristal kubik zincblende, dimana atom C berada pada posisi tetrahedral, atau dengan kata lain setiap satu atom Si mempunyai empat tetangga atom C yang terdiri dari: tiga tetangga atom C dengan panjang ikatan (*bond-length*) yang sama serta satu tetangga atom C dengan panjang ikatan yang berbeda dengan tiga atom C lainnya. Satu unit sel konvensional SiC terdiri dari delapan atom dalam aturan FCC (*face centered cubic*), seperti terlihat pada Gambar 2. Ikatan atom pada SiC adalah kovalen dan ionik^[2,5]. 3C-SiC digolongkan sebagai material dengan lebar celah pita yang besar (*wide band-gap*), yaitu sebesar 2,4 eV.

METODA KOMPUTASI

Untuk menjelaskan terjadinya difusi pada suatu material dapat dihitung dengan metode *integral release*, *ion implanted* dan *diffusion couple*. Dari ketiga metode tersebut

akan diperoleh nilai energi aktivasi dan kemudian nilai koefisien difusi dari sistem tersebut. Perhitungan energi formasi menggunakan metode simulasi atomistik *first-principle calculation* berbasis *Density Functional Theory* (DFT). Hasil dari perhitungan energi formasi tersebut dapat digunakan untuk sebagai energi aktivasi yang selanjutnya digunakan untuk menghitung koefisien difusi.

Keadaan struktur elektronik suatu sistem dapat diamati dengan melakukan perhitungan energi sistem tersebut pada keadaan dasar (*ground-state*). Metode DFT merupakan metode yang mendukung perhitungan tersebut dengan melibatkan potensial korelasi yang terdapat pada sistem tersebut. Metode ini menggunakan pendekatan Hohenberg-Kohn dan persamaan Kohn-Sham untuk memperbaiki fungsi kerapatan elektron, dimana total energi potensial eksternal suatu sistem direpresentasikan oleh fungsi kerapatan elektron $n(r)$ yang unik.

Metoda DFT umum diterapkan dalam ilmu material misalnya untuk mengakselerasi proses perancangan dan investigasi material misalnya : logam, semikonduktir, nanoteknologi dan biomaterial^[6]. Metoda DFT juga terbukti mampu digunakan untuk menginvestigasi perilaku dan kestabilan suatu material ketika terjadi cacat (*defect*) struktur material^[6]. Pada awalnya metode DFT ini dipandang berat karena membutuhkan sistem komputasi yang rumit dan canggih, namun seiring dengan perkembangan teknologi komputasi yang semakin cepat, metode ini

menjadi sangat diminati dan banyak digunakan untuk penelitian material.

Energi Formasi Cacat Kristal (Defek)

Perhitungan energi formasi akibat cacat kristal SiC oleh pengaruh Cs yang selanjutnya digunakan untuk memperoleh nilai koefisien difusi. Perhitungan energi formasi tersebut menggunakan persamaan berikut :

$$E_f = E_{def} - E_{undef} + \sum_i \Delta n_i \mu_i \dots\dots\dots(1)$$

Dimana E_f adalah energi formasi, E_{def} adalah total energi pada suatu sistem cacat kristal (*defect*) SiC, E_{undef} adalah total energi pada suatu sistem SiC kristal sempurna (*non defect*), n_i adalah selisih jumlah jenis atom i antara sistem *nondefect* dengan sistem *defect* dan μ_i adalah potensial kimia untuk jenis atom i .

Energi Formasi Defek Titik SiC – (Cs)

Mengadopsi persamaan dari Hsuan-Chung Wu dkk^[6], perhitungan energi formasi untuk defek titik substitusional atom Cs menggantikan salah satu atom Si, atau atom Cs, serta defek interstisial SiC sebagai berikut :

$$E_f(Cs_{Si}) = E_{defect}(Cs_{Si}) - [E_{perfect}(SiC) - \mu_{Si} + \mu_{Cs}] \dots\dots\dots(2)$$

$$E_f(Cs_C) = E_{defect}(Cs_C) - [E_{perfect}(SiC) - \mu_C + \mu_{Cs}] \dots\dots\dots(3)$$

$$E_f(Cs_I) = E_{defect}(Cs_I) - [E_{perfect}(SiC) + \mu_{Cs}] \dots\dots\dots(4)$$

Dimana :

$E_f(Cs_C)$ = Energi formasi substitusi atom Cs menggantikan atom C pada SiC

$E_f(Cs_{Si})$ = Energi formasi substitusi atom Cs menggantikan atom Si pada SiC

$E_f(Cs_I)$ = Energi formasi interstisial atom Cs pada SiC

- $E_{defect}(CS_C)$ = Energi total dari supercell SiC, dimana satu atom Cs mensubstitusi satu atom C
- $E_{defect}(CS_{Si})$ = Energi total dari supercell SiC, dimana satu atom Cs mensubstitusi satu atom Si
- $E_{defect}(CS_I)$ = Energi total dari supercell SiC, dimana satu atom Cs mensubstitusi satu atom Si
- μ_{Si} = Potensial kimia dari Si
- μ_C = Potensial kimia dari C
- μ_{Cs} = Potensial kimia dari Cs.

Pada peristiwa defek melibatkan pertukaran atom atau elektron dengan sumber energi luar dan distabilkan dengan adanya potensi kimia. Pada studi ini energi ikat (*binding energy*) digunakan untuk menghitung nilai potensial kimia yang terjadi pada setiap reaksi akibat defek pada kristal SiC. Nilai dari energi formasi tersebut merupakan nilai energi aktivasi yang kemudian digunakan untuk melakukan perhitungan koefisien difusi efektif (D_{eff}) menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$D^{eff} = D_0(m^2s^{-1}) * Exp\left(\frac{-Q(kJ.mol^{-1})}{k_bT}\right) \dots\dots (5)$$

Dimana k_b adalah konstanta Boltzman, D_0 merupakan konstanta prefaktor, T adalah temperatur dan Q adalah energi aktivasi (yang dalam hal ini merupakan energi formasi).

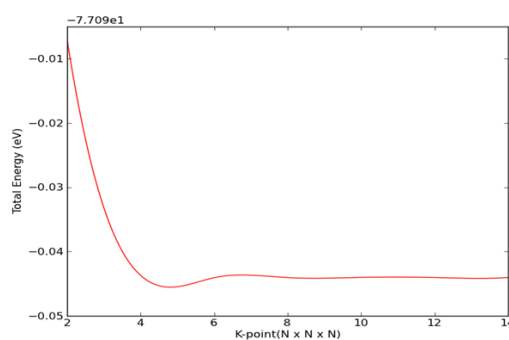
Pemodelan SiC menggunakan PHASE/0

Dilakukan pemodelan SiC serta perhitungan berbasis DFT menggunakan perangkat lunak PHASE/0^[16]. Terdapat pende-

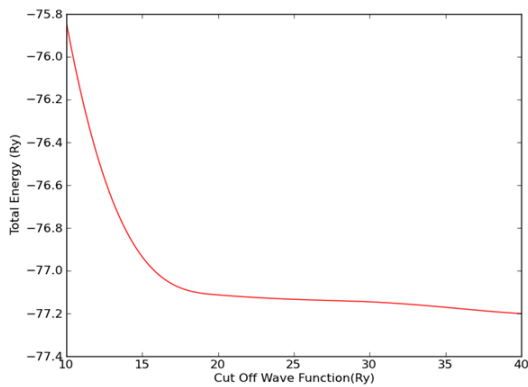
katan-pendekatan dalam pemodelan ini, yaitu menggunakan jenis pendekatan energi pertukaran *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Untuk membuat pemodelan dan perhitungan yang akurat, maka dilakukan tes konvergensi pada nilai konstanta kisi (*lattice constant*), *kpoint-mesh* dan *cut-off wave function*. Beberapa set perhitungan total energi menggunakan PHASE/0 dilakukan dengan variasi nilai k-point mesh, yaitu 2x2x2, 4x4x4, 8x8x8, 10x10x10, 12x12x12 dan 14x14x14. Untuk nilai awal *cut off wave function* menggunakan nilai 30 Ry yang selanjutnya juga divariasikan untuk memperoleh nilai yang optimal setelah *kpoint mesh* telah diperoleh.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dilakukan perhitungan optimasi geometri dengan memvariasikan parameter-parameter sesuai dengan penjelasan pada metode komputasi, diperoleh hasil seperti pada gambar berikut :

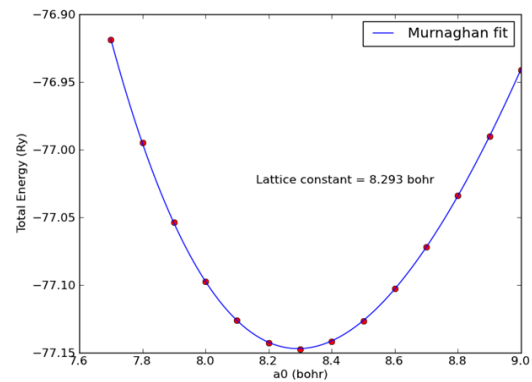


Gambar 3. Total energi sebagai fungsi dari *kpoint mesh*



Gambar 4. Total energi sebagai fungsi dari *cut-off wave function*

Dari grafik pada Gambar 3, diperoleh nilai konvergensi pada kpoint-mesh mulai $8 \times 8 \times 8$ dan pada Gambar 4 diperoleh konvergensi nilai *cut-off wave function* mulai 25 Ry. Selanjutnya kedua nilai tersebut digunakan pada perhitungan tes konvergensi nilai *lattice parameter* untuk unit sell (8 atom).



Gambar 5. Total energi sebagai fungsi dari *lattice constant* SiC

Diperoleh hasil perhitungan *lattice parameter* seperti ditunjukkan pada Tabel 1 berikut di bawah ini:

Tabel 1. Perbandingan nilai *lattice constant* yang diperoleh dengan hasil perhitungan teoritik lain dan nilai dari hasil eksperimen

Parameter	Hasil perhitungan	Ref ^[9]	Ref ^[10]	Ref ^[11]	Ref ^[12]	Ref ^[12] Eksperimen
a_0	8,29	8,28	8,28	8,27	-	8,24
E-coh (eV/)	7,46	6,58	7,32	-	7,55	6,34

Dari Gambar 5 diperoleh plot grafik dari perhitungan total energi dengan nilai *lattice constant* yang bervariasi. Hasil plot dilakukan *fitting* menggunakan persamaan *murnaghan*^[15] sehingga diperoleh juga nilai energi kohesinya. Nilai *lattice constant* (a_0) yang diperoleh yaitu sebesar 8,293 bohr cukup mendekati dengan nilai hasil eksperimen dan perhitungan lain, dapat dilihat pada Tabel 1. Nilai *lattice constant*

tersebut menunjukkan bahwa pemodelan yang dibuat sudah cukup baik untuk dilanjutkan pada sistem yang lebih besar, yaitu supersel. Namun untuk lebih meyakinkan hasil tersebut, maka dilakukan perhitungan sifat elektronik untuk mengetahui struktur pita elektronik (*Band-Structure*) dan *Density of States* (DoS) dari model SiC yang dibuat.

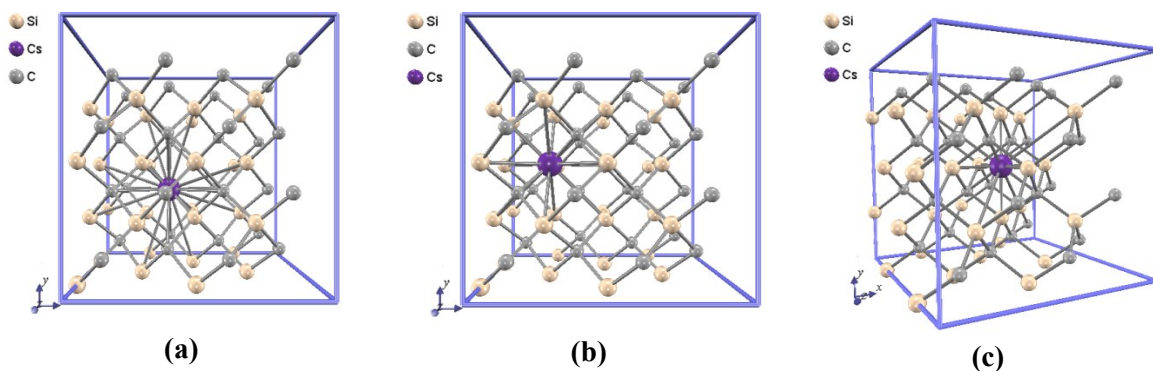
Table 2. Nilai energi celah pita (*band gap*) pada 3C-SiC dibandingkan dengan hasil perhitungan teoritik lain dan hasil eksperimen

Parameter	Hasil perhitungan	Ref ^[8]	Ref ^[13]	Ref ^[7] Eksperimen
E-gap (eV)	1,36	1,37	1,32	2,39

Dari Tabel 2 dapat dilihat bahwa terjadi perbedaan nilai celah pita energi (*band-gap*) yang diperoleh pada komputasi ini yaitu sebesar 1,36 eV dengan nilai eksperimen sebesar 2,39 eV. Namun nilai yang diperoleh memiliki nilai yang hampir sama dengan hasil perhitungan teoritik lainnya. Hal ini dimungkinkan karena adanya pendekatan GGA yang kurang begitu akurat dalam perhitungan *band-gap*, diperlukan beberapa pendekatan lain, misal GGA+U. Namun struktur elektronik yang diperoleh sudah sesuai dengan referensi dan perhitungan teoritik lainnya. Berdasarkan penelitian dari Gali^[14], galat *band-gap* pada semikonduktor SiC diberi toleransi sekitar 1eV, sehingga dengan demikian pemodelan yang telah dibuat sudah cukup baik dan bisa dikembangkan untuk sistem yang lebih besar, yaitu supercell 64 atom.

Perhitungan Defek Titik SiC – (Cs)

Perhitungan defek titik material SiC dengan diberi cacat kristal menggunakan atom dari produk fisi berupa Cs. Defek yang diberikan adalah *point defect* yaitu menggantikan salah satu atom Si atau atom C dengan satu atom Cs. Defek lainnya yaitu defek interstitial, yaitu menempatkan satu atom produk fisi (Cs) pada posisi oktahedral diantara atom-atom Si dan C. Dari perhitungan defek ini akan diamati pada struktur geometri apakah defek yang diberikan oleh atom produk fisi (Cs) akan stabil. Gambar 6 menunjukkan bentuk pemodelan defek titik substitusional dan interstitial.



Gambar 6. Struktur kristal Cs mensubstitusi 1 atom C pada supercell SiC (a)
 Struktur kristal Cs mensubstitusi 1 atom Si pada supercell SiC (b)
 Struktur kristal Cs interstitial (c)

Pada peristiwa defek melibatkan pertukaran atom atau elektron dengan sumber energi luar dan distabilkan dengan adanya potensi kimia. Pada studi ini energi ikat (*binding energy*) digunakan untuk menghitung nilai potensial kimia yang terjadi pada setiap reaksi akibat defek pada kristal SiC. Hasil perhitungan *binding energy* dan potensial kimianya ditampilkan pada Tabel 3 dan Tabel 4 berikut :

Tabel 3 Binding energy dari Si, C, dan SiC

Unsur	Binding Energy (eV)
Si	5,39
C (graphite)	9,02
SiC (per pair of atoms)	14,92

Tabel 4 potensial kimia dari atom Si dan C atoms pada kondisi Si-rich dan C-rich

Kondisi Batas	Hasil perhitungan	
	μ_{Si} (eV)	μ_C (eV)
Si-rich	-5,38	-9,53
C-rich	-5,89	-9,02

Dari hasil perhitungan *binding energy* dan potensial kimia di atas, selanjutnya dilakukan perhitungan untuk memperoleh nilai formasi energi untuk mengetahui kestabilan geometri dari pengaruh defek yang diberikan dan selanjutnya dari formasi energi tersebut dilakukan perhitungan koefisien difusi dari atom produk fisi yang diamati pengaruhnya pada SiC. Dari hasil pada Tabel 3 dan Tabel 4 tersebut dilakukan perhitungan energi formasi untuk mengetahui kestabilan geometri dari pengaruh defek yang diberikan. Tabel 5 menunjukkan hasil perhitungan energi formasi defek Cs terhadap SiC sebagai berikut :

Tabel 5. Energi Formasi defek Cs pada SiC

Cs defect in SiC	Chemical potential Boundary condition	Formation Energy (eV)	
		This work	Ref ^[5]
Cs Substitute Si Site	Si-rich	10.18	14.58
	C-rich	10.16	14.19
Cs Substitute C Site	Si-rich	8.59	12.07
	C-rich	8.60	12.46
Cs Interstitial	Si-rich	13.23	26.55
	C-rich	13.23	26.55

Hasil perhitungan energi formasi pada Tabel 5 menunjukkan bahwa defek interstisial Cs terhadap oktahedral SiC membutuhkan energi yang lebih besar dibandingkan dengan defek substitusi Cs terhadap SiC. Selain itu hasil perhitungan defek substitusi atom Cs menggantikan atom C membutuhkan energi yang lebih rendah dibandingkan dengan defek substitusi atom Cs. Hasil perhitungan tersebut menunjukkan bahwa defek substitusi Cs terhadap SiC lebih stabil secara energi (*energetically*) dibandingkan dengan defek interstisial Cs terhadap SiC, serta posisi atom Cs lebih stabil pada posisi substitusi atom Cs menggantikan atom C terhadap SiC. Tren hasil perhitungan ini cukup sesuai dengan hasil perhitungan teoritik lain pada referensi.

KESIMPULAN

Studi defek substitusi Cs dalam SiC pada bahan bakar TRISO telah dilakukan. Pada komputasi ini perhitungan defek substitusi Cs di dalam SiC menggunakan *first-principles calculation* berbasis metoda Teori Fungsional Kerapatan (*Density Functional Theory-DFT*). Digunakan geometri kubik 3C-SiC, dan dilakukan optimasi struktur geometri SiC untuk memastikan akurasi perhitungan dan diperoleh hasil nilai *lattice constant* (a_0) sebesar 8,293 bohr mendekati nilai hasil eksperimen dan perhitungan komputasi lain. Hasil perhitungan akhir, yaitu energi formasi yang diperoleh menunjukkan bahwa Cs lebih stabil pada kondisi defek substitusi, dimana satu atom Cs mensubstitusi satu atom C dalam *bulk* SiC dengan nilai energi formasi berkisar antara 8,59

8,60 eV. Tren hasil yang diperoleh pada perhitungan ini cukup sesuai dengan hasil perhitungan teoritik lain pada referensi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dr. Geni Rina Soenaryo. M.Sc sebagai Kepala Pusat Teknologi Dan Keselamatan Reaktor Nuklir – PTKRN BATAN atas sarannya, sehingga makalah ini dapat diselesaikan dengan baik. Penelitian ini sepenuhnya dibiayai oleh pemerintah Indonesia melalui DIPA PTKRN 2016.

DAFTAR PUSTAKA

1. K. SAWA, S. UETA, “Research and development on HTGR fuel in the HTTR project”, *Nuclear Engineering and Design* 233 (2004) 163–172.
2. D. SHRADER et.al, “Ag diffusion in cubic silicon carbide”, *Journal of Nuclear Materials* 408, 257– 271 (2011).
3. L. L. SNEAD et al., *Handbook of SiC Properties for Fuel Performance Modeling*. 2007. Medium: ED; Size: 329.
4. TRAM BUI, “Structural and Electronic Properties of Cs-doped SiC : A First Principles Investigation”, Master Thesis in Materials Science and Engineering Boise State University, (2012).
5. HSUAN-CHUNG WU et al, “Electronic and Optical Properties of Substitutional and Interstitial Si-Doped ZnO” *Materials* 2012, 5, pp 2088-2100,

- (2012). doi:10.3390/ma5112088.
6. J. FAN, P.K. CHU, "Silicon Carbide Nanostructures", Engineering Materials and Processes (chapter 2), Springer International Publishing Switzerland (2014). doi : 10.1007/978-3-319-08726-9_2
 7. P. P. K. KARCH et al, "Ab Initio Calculation of Structural, Lattice Dynamical, and Thermal Properties of Cubic Silicon Carbide". International Journal of Quantum Chemistry, 56, p. 801-817, (1995).
 8. GAO FEI et al, "Native defect properties in β -SiC: Ab initio and empirical potential calculations". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 180 (1-4): p. 286-292. (2001)
 9. RENEE M. VAN GINHOVEN et al., "Theoretical study of helium insertion and diffusion in 3C-SiC". Journal of Nuclear Materials,. 348 (1-2): p. 51-59. (2006)
 10. E. ZIAMBARAS, E. SCHRÖDER, "Theory for structure and bulk modulus determination". Physical Review B, 68 (6): p. 064112. (2003).
 11. Z.C. FENG, "SiC Power Materials: Devices and Applications". Springer. (2004).
 12. I. S. SANTOS DE OLIVEIRA, R.H. MIWA, "Boron and nitrogen impurities in SiC nanowires". Physical Review B, 79 (8): p. 085427. (2009).
 13. D. M. SIMANOVSKII, et al, "Midinfrared Optical Breakdown in Transparent Dielectrics", Phys. Rev. Lett, 91, 107601.(2003).
 14. A. GALLI, "Time-dependent density functional study on the excitation spectrum of point defects in semiconductors", physica status solidi (b), 248(6): p. 1337- 1346, (2011).
 15. V.G. TYUTEREV, NATHALIE VAST, "Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy", Computational Materials Science 38 (2006) 350-353.
 16. THE INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE (IIS), "First-principles Electronic Structure Calculation Program PHASE/0 2014 User's manual". (2014).