

07,08

Гелиевая дефектоскопия цериево-гадолиниевой керамики $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ с субмикроструктурной структурой в области примесного разупорядочения

© А.В. Коромыслов, А.Н. Жиганов, М.А. Коваленко, А.Я. Купряжкин

Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

E-mail: a.v.koromyslov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 14 мая 2013 г.

В окончательной редакции 11 июня 2013 г.)

Методом гелиевой дефектоскопии цериево-гадолиниевой керамики $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ с субмикроструктурной структурой в диапазоне температур $T = 740\text{--}1123\text{ K}$ и давлений насыщения $0.05\text{--}15\text{ MPa}$ определена концентрация анионных примесных вакансий, образующихся при диссоциации гадолиниевых вакансионных комплексов. Получены значения энергии диссоциации комплексов $E_{\text{эф}}^D = 0.26 \pm 0.06\text{ eV}$ и энергии растворения гелия в анионных вакансиях в области примесного разупорядочения $E^P = -0.31 \pm 0.09\text{ eV}$. Указанный механизм растворения подтверждается исследованием электропроводности керамики и моделированием распада комплексов методом высокоскоростной молекулярной динамики. Предполагается, что уменьшение эффективной энергии растворения в сравнении с низкотемпературными исследованиями, проведенными ранее, обусловлено взаимным отталкиванием вакансий, образующихся при диссоциации гадолиниевых вакансионных комплексов в высококонцентрированных растворах Gd в CeO_2 при повышении температуры.

1. Введение

Исследование дефектообразования при распаде примесно-вакансионных комплексов в высококонцентрированных растворах Gd в CeO_2 имеет важное значение для разработки топливных элементов для атомно-водородной энергетики и получения высококонцентрированных растворов изотопов гелия в дефектных ионных кристаллах.

Самостоятельный интерес при этом представляет определение энергии связи атомов гелия с ионами исследуемой керамики. Последнее обусловлено тем, что ранее при исследованиях взаимодействия гелия с ионными кристаллами LiF [1], CaF_2 [2] была зарегистрирована достаточно высокая энергия связи атомов гелия в кристаллической решетке кристаллов LiF ($-0.32 \pm 0.08\text{ eV}$) и CaF_2 ($-0.5 \pm 0.1\text{ eV}$). При исследованиях растворимости гелия в $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ в приближении насыщения гелием свободных вакансий, образовавшихся в результате отрыва одиночных вакансий от гадолиниевых кластеров, получено еще более высокое по абсолютной величине значение энергии связи гелия с ионами цериево-гадолиниевой керамики: $-0.8 \pm 0.2\text{ eV}$ [3]. О сильной связи гелия с ионными кристаллами свидетельствуют также работы по исследованию захвата гелия деформированными кристаллами LiF при температурах жидкого гелия (см., например, [4]).

Вместе с тем характер поведения температурной зависимости электропроводности [5] данных кристаллов указывает на наличие (для состава $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) трех температурных областей. Высокотемпературная область ($T > 1850\text{ K}$) соответствует собственному разупорядочению анионной подрешетки, область средних

температур ($T < 1850\text{ K}$) характеризуется диссоциацией примесно-вакансионных комплексов, низкотемпературная область обусловлена кластеризацией примесных ионов и вакансий (температура границы этой области зависит от типа и концентрации примеси и ее положение, согласно имеющимся данным, четко не определено). Ввиду того что концентрация примесных иновалентных ионов гадолиния велика, процесс распада комплексов может быть более сложным, чем предполагалось в наших ранних работах [3,6], в которых исследования проводили в низкотемпературной области.

Представляет интерес провести исследования по гелиевой дефектоскопии указанных кристаллов в области средних температур.

2. Методика исследования

Образцы керамики $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ для исследования были изготовлены и любезно предоставлены В.В. Ивановым (Институт электрофизики УрО РАН). Образец представлял собой твердый раствор Gd в кристалле CeO_2 , имеющий структуру флюорита, с периодом решетки $a = 0.54247 \pm 0.00005\text{ nm}$, размером субзерен $150 \pm 1\text{ nm}$ и пористостью 4%. Методика получения и исследования характеристик образца детально изложена в работе [7]. Дополнительный анализ на содержание основных примесей, проведенный нами методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, показал наличие следующих примесей (wt.%): Na — не более 0.06, Ca — не более 0.05, Fe — не более 0.01.

Исследование растворимости гелия в образце проводилось на установке для гелиевой дефектоскопии, в которой насыщенный в газовой фазе при определен-

Таблица 1. Параметры потенциалов взаимодействия [8]

Тип связи	Q	A_{ij}, eV	B_{ij}, nm^{-1}	$C_{ij}, eV \cdot nm^6$
O–O	0.628	50211.74	55.2	$74.7961 \cdot 10^6$
Ce–O		722.45	27.83855	0
Gd–O		543.6734	27.83855	0

ном давлении и температуре кристалл перемещали в вакууме в измерительную камеру и дегазировали при высокой температуре. Количество выделившегося гелия измерялось при помощи модернизированного масс-спектрометра МИ-1201, работающего в квазистатическом режиме откачки по гелию. Калибровка проводилась методом двукратного расширения известного количества гелия в калибровочные объемы [6].

Для определения соответствующей области примесного разупорядочения кристаллов проводилось измерение электропроводности образцов керамики состава $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ двухзондовым мостовым методом аналогично методике работы [7].

Также проводилось моделирование ионных кристаллов методом молекулярной динамики (МД) по методике, аналогичной описанной в [8]. Для МД-моделирования использовалось приближение жестких ионов (электронная оболочка жестко связана с ядром). Потенциал взаимодействия U_{ij} для частиц i и j записывался в виде суммы дальнедействующего кулоновского члена и некулоновских членов в форме Букингема

$$U_{ij}(r_{ij}) = K_E Q^2 q_i q_j / r_{ij} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - C_{ij} r_{ij}^{-6}, \quad (1)$$

где r_{ij} — расстояние между частицами, K_E — электростатическая постоянная, q_i, q_j — целочисленные заряды ионов, A_{ij}, B_{ij} и C_{ij} — параметры потенциала, описывающие отталкивание и дисперсионное притяжение соответственно.

Величину зарядов катионов церия, гадолиния и анионов кислорода в кулоновской составляющей потенциала варьировали безразмерным множителем Q [8]. При моделировании полагали, что взаимодействие катион–катион только кулоновское, а при учете взаимодействия катион–анион пренебрегали дисперсионным притяжением ($C_{ij} = 0$). Параметры потенциалов приведены в табл. 1.

Расчет межчастичных сил, который является наиболее ресурсоемкой вычислительной частью метода МД, был реализован на графическом процессоре. Это позволило ускорить выполнение шага МД более чем на два порядка по сравнению с классической реализацией прямого суммирования на центральном процессоре. Интегрирование уравнений движения проводилось методом Эйлера с полшагом с временным шагом $3.5 \cdot 10^{-15}$ s, а общее время моделирования систем из 40 000 ионов достигало 1 μ s.

Примесь в кристалле распределялась тремя способами: одиночные ионы Gd, парные ионы и по четыре иона Gd вокруг узла кислородной подрешетки. При

моделировании учитывалось три типа вакансий по числу ионов Gd в ближайшем окружении ($N = 0, 1$ и 2), рассчитывалась их концентрация C_V^N для различных температур и определялась энергия образования вакансий каждого типа в области примесного разупорядочения.

Методика расчета концентраций вакансий указанных выше типов заключалась в следующем. За каждые 500 МД-шагов усредняли положение ионов и по этим усредненным координатам проверяли, находится ли ион кислорода в сфере (с радиусом 0.25 периода решетки флюорита) с центром в узле кислородной подрешетки. Если в данной сфере ион кислорода не обнаруживали, то принимали, что в обрабатываемом узле находится вакансия, для которой и определяли число ионов Gd в ближайшем катионном окружении. Проводя при заданной температуре длительное моделирование и усредняя концентрации вакансий, получали равновесные концентрации вакансий всех типов.

3. Обсуждение результатов измерений

На рис. 1 представлены зависимости растворимости от давления насыщения. Как следует из рисунка, кривые растворимости позволяют выделить два участка. Первый (начальный) участок — с линейной зависимостью от давления насыщения, второй — „плато“ (постоянство растворимости в пределах погрешности эксперимента в рамках исследуемого диапазона давлений). Таким образом, приведенные кривые указывают на то, что механизм растворения соответствует растворению атомов He в каком-либо виде кристаллических дефектов исследуемой керамики.

Зависимости растворимости гелия от температуры, как было показано ранее [3], могут быть описаны выражением эффективной растворимости для насыщаемого типа дефектов

$$C_{\text{eff}} = \frac{C^*(T)LP \exp(-E^P/kT)}{1 + LP \exp(-E^P/kT)}. \quad (2)$$

Здесь T, P — температура и давление насыщения, E^P — энергия растворения атома гелия в вакансии,

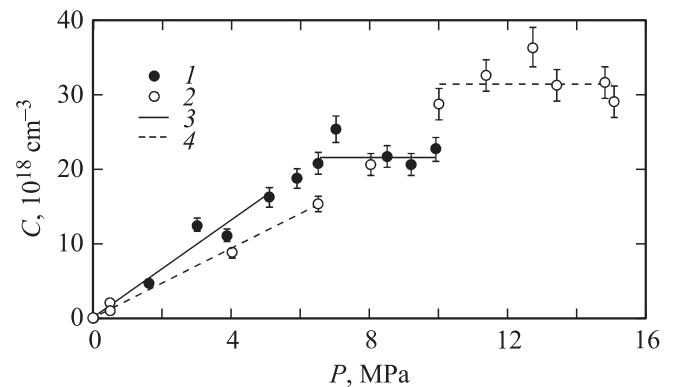


Рис. 1. Зависимость растворимости гелия в $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ от давления насыщения. T, K : 1 — 773, 2 — 873, 3, 4 — аппроксимация при 773 и 873 К соответственно.

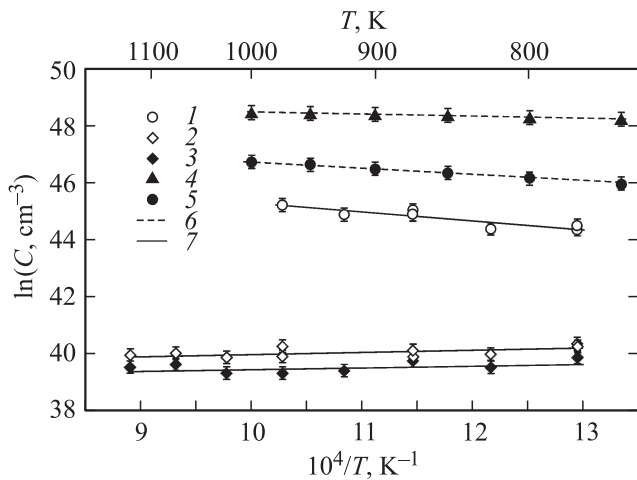


Рис. 2. Температурная зависимость растворимости гелия в $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$. 1 — растворимость на „плато“, 2 — растворимость для линейного участка, 3 — растворимость для линейного участка при меньших (в 3 раза) временах насыщения, 4, 5 — равновесная концентрация анионных вакансий с числом ионов Gd в ближайшем окружении N , полученная методом МД-моделирования (4 — $N = 1$, 5 — $N = 0$), 6 — аппроксимация данных, полученных методом МД-моделирования, 7 — аппроксимация экспериментальных данных.

L — константа, включающая энтропийный множитель и слабо зависящая от температуры, $C^*(T)$ — концентрация несвязанных, нейтральных вакансий, которая может быть представлена при низких температурах в виде экспоненты [9]

$$C^*(T) = C_0^* \exp(-E_{\text{eff}}^D/kT), \quad (3)$$

где E_{eff}^D — энергия диссоциации примесно-вакансионного комплекса с отрывом одиночной нейтральной вакансии.

В приближении малого заполнения позиций растворения можно получить из (2), (3) выражение для растворимости гелия в кристаллах

$$C_{\text{eff}}^P = LC_0^*P \exp(-E_{\text{eff}}^P/kT). \quad (4)$$

Для выявления типа дефектов исследовалась температурная зависимость растворимости гелия в образцах в области „плато“ (рис. 2, кривая 1) и в области линейного участка при давлении насыщения, равном одной атмосфере (рис. 2, кривая 2) в диапазоне температур насыщения $T = 740-1123$ К.

Чтобы подтвердить объективность методики исследования для температурной зависимости участка, соответствующего линейному, дополнительно приведены данные при меньших (в 3 раза) временах насыщения (рис. 2, кривая 3). Во всем интервале температур эти кривые можно аппроксимировать экспоненциальными зависимостями с эффективной энергией растворения атома гелия.

В результате аппроксимации экспериментальных данных были получены параметры зависимости растворимости от температуры насыщения в линейной области

(рис. 2, кривая 2)

$$C_{\text{eff}}(T) = (1.2_{-0.4}^{+0.5}) \cdot 10^{17} \times \exp\left(\frac{(0.06 \pm 0.03)}{kT}\right) [\text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}]. \quad (5)$$

В этой же области при меньших (в 3 раза) временах насыщения (рис. 2, кривая 3) наблюдалась аналогичная зависимость с эффективной энергией растворения $E_{\text{eff}} = -0.07 \pm 0.04$ eV.

Видно, что даже при таких сильно различающихся временах насыщения температурные зависимости растворимости в линейной по давлению области находятся достаточно близко друг от друга и имеют одинаковый отрицательный наклон и соответственно равные энергии растворения. Это обстоятельство указывает на возможное растворение He в дислокациях, вакансиях или на поверхности исследуемой керамики.

По физическому смыслу экспериментально полученная в настоящей работе температурная зависимость растворимости $C_{\text{eff}}^P(T)$ в районе „плато“ (рис. 2, кривая 1), согласно (2) и (3), соответствует концентрации насыщенных дефектов $C_{\text{eff}}^P = C^*(T)$

$$C^*(T) = (9_{-5}^{+11}) \cdot 10^{20} \exp\left(-\frac{0.26 \pm 0.06}{kT}\right) [\text{cm}^{-3}]. \quad (6)$$

Поэтому экспериментально зарегистрированный рост с температурой концентрации насыщаемых гелием дефектов позволяет в первом приближении исключить из всех возможных типов насыщаемых дефектов поверхность, границы зерен и дислокации исследуемой керамики.

Для подтверждения этого предположения были проведены измерения электропроводности указанных образцов в интервале температур $T = 740-1123$ К. На рис. 3

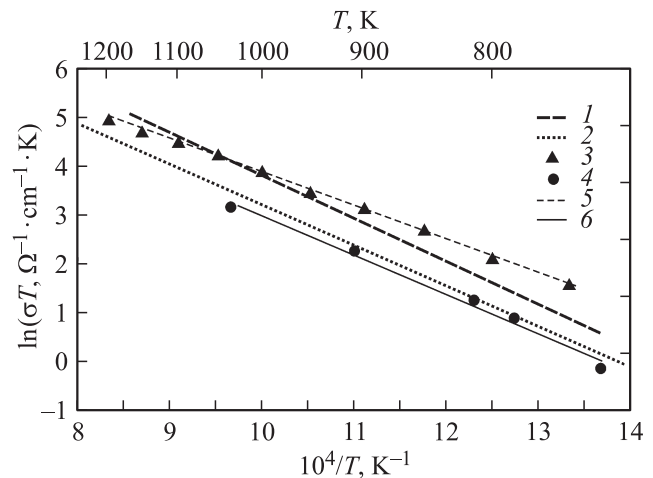


Рис. 3. Температурная зависимость σT в $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$. 1, 2 — экспериментальные данные [7] и [5] соответственно, 3 — расчет методом МД, 4 — наши экспериментальные данные, 5 — аппроксимация данных, рассчитанных методом МД, 6 — аппроксимация экспериментальных данных, полученных нами.

Таблица 2. Параметры зависимости σT от температуры (7) для экспериментальных и расчетных данных

Номер кривой на рис. 3	$(\sigma T)_0, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$	E_σ, eV	Примечание
1*	$(2.9 \pm 0.1) \cdot 10^5$	0.757 ± 0.004	[7]
2*	$(8 \pm 1) \cdot 10^4$	0.70 ± 0.01	[5]
3	$(4.2 \pm 0.3) \cdot 10^4$	0.584 ± 0.006	Наши МД-данные
4	$(6_{-3}^{+5}) \cdot 10^4$	0.69 ± 0.04	Наши экспериментальные данные

* Экспериментальные данные были обработаны нами с помощью соотношения (7).

приведено сравнение данных по измерению электропроводности образцов керамики состава $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ из работ [7] (рис. 3, кривая 1) и [5] (рис. 3, кривая 2) с нашими экспериментальными данными (рис. 3, кривая 4) и результатами наших расчетов методом МД (рис. 3, кривая 3). Все зависимости σT от температуры имеют экспоненциальный характер

$$\sigma T = (\sigma T)_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right), \quad (7)$$

где $(\sigma T)_0$ — предэкспоненциальный множитель, E_σ — энергия активации диффузии.

В табл. 2 представлены параметры зависимости (7) для всех зависимостей, приведенных на рис. 3. Экспоненциальный характер зарегистрированных зависимостей указывает на то, что преобладающим типом дефектов в исследуемых образцах являются анионные вакансии, образованные при зарядовой компенсации иновалентной примеси Gd. На это же указывает поведение зависимости электропроводности, полученной моделированием методом МД. Как следует из данных табл. 2 МД-моделирование удовлетворительно описывает экспериментальные данные по электропроводности в средней температурной области, соответствующей примесному разупорядочению.

Для дополнительного подтверждения типа насыщаемых дефектов методом молекулярной динамики рассчитывались температурные зависимости концентрации анионных вакансий с различным количеством примесных ионов Gd ($N = 0, 1, 2$) в ближайшем окружении. Все полученные зависимости в аррениусовских координатах можно аппроксимировать прямыми линиями вида

$$C_V^N(T) = C_0^N \exp(-E_N^D/kT). \quad (8)$$

где E_N^D — энергия образования анионных вакансий с соответствующим количеством примесных ионов Gd в ближайшем окружении.

Полученные значения параметров зависимости (8) для $N = 0, 1, 2$ приведены в табл. 3. Зависимость $C_V^{N=1}(T)$ приведена на рис. 2 (кривая 4), зависимость $C_V^{N=0}(T)$ показана на рис. 2 кривой 5 ($C_V^{N=2}(T)$ опущена с целью удобства представления).

Сравнение энергии образования дефектов (6), полученной из термодесорбционного эксперимента

($E_{\text{eff}}^D = 0.26 \pm 0.06 \text{ eV}$), с рассчитанными методом МД энергиями E_N^D (табл. 3) показывает, что наиболее вероятно заполняемыми дефектами являются анионные примесные вакансии, отрывающиеся от гадолиниевовакансионного кластера и не имеющие в своем окружении ионов Gd ($N = 0, E_0^D = 0.196 \pm 0.005 \text{ eV}$). Кроме того, величины предэкспоненциальных множителей $C_0^{N=0}$ и C_0 для области „плато“ также находятся в удовлетворительном согласии с учетом погрешностей использованных методов их получения (рис. 2, кривые 1 и 5).

Эффективная энергия в формуле (4) для температурной зависимости растворимости линейного участка равна $E_{\text{eff}}^P = E^P + E_{\text{eff}}^D$, тогда как для „плато“ $E_{\text{eff}} = E_{\text{eff}}^D$, что позволяет определить в данном интервале температур ($T = 740\text{--}1123 \text{ K}$) энергию растворения в одиночной анионной вакансии $E^P = -0.31 \pm 0.09 \text{ eV}$. Величина последней указывает на достаточную глубину ямы для удержания атома гелия в вакансии. Однако полученная энергия растворения атома гелия в анионной вакансии более чем в 2 раза меньше энергии при низких температурах ($T = 613\text{--}773 \text{ K}$) для данной системы [3].

Причину столь большого различия, как нам представляется, можно объяснить следующим образом. Поскольку атомы гелия в соответствии с нашей моделью растворяются преимущественно в примесных анионных вакансиях (с концентрацией $C_V^{N=0}$), в ближайшем окружении которых нет ионов Gd, при малой концентрации ионов Gd в растворе взаимодействие между такими вакансиями будет мало и величина $C_V^{N=0}$ будет стремиться к концентрации распавшихся примесно-вакансионных комплексов (3).

При росте концентрации примесных ионов в растворе и соответственно концентрации примесных анионных вакансий количество таких позиций $C_V^{N=0}$ будет уменьшаться из-за взаимного отталкивания примесных ва-

Таблица 3. Параметры зависимости (8) для анионных вакансий с различным числом N ионов Gd в ближайшем окружении, полученные методом МД

N	$C_0^N, 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	E_N^D, eV
0	1.9 ± 0.1	0.196 ± 0.005
1	2.8 ± 0.2	0.076 ± 0.006
2	0.41 ± 0.02	-0.079 ± 0.003

кансий, отрывающихся от примесно-вакансионных комплексов. При этом эффективную энергию диссоциации можно записать в виде

$$E_{\text{eff}}^D = E_0^D - E_{VV}(C_V), \quad (9)$$

где E_0^D — энергия диссоциации примесно-вакансионного комплекса с отрывом одиночной нейтральной вакансии в отсутствие взаимодействия друг с другом примесных вакансий, оторвавшихся от примесно-вакансионных комплексов; $E_{VV}(C_V)$ — поправка, обусловленная взаимным отталкиванием примесных вакансий.

В соответствии с полученными экспериментальными данными [3] величина поправки составляет $E_{VV} \sim 0.9 \pm 0.2$ eV.

4. Заключение

Методами гелиевой дефектоскопии цериево-гадолиниевой керамики $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ с субмикроструктурной примесной температурной области ($T = 740\text{--}1123$ K) показано, что в высококонцентрированных растворах Gd в CeO_2 концентрация свободных анионных вакансий, образующихся в примесной области за счет диссоциации примесно-вакансионных комплексов, в отличие от аналогичных слабых растворов [9], где она является температурно-независимой величиной, описывается экспоненциальной зависимостью (3) с энергией образования вакансий $E_{\text{eff}}^D = 0.26 \pm 0.06$ eV.

Энергия растворения He в свободной анионной вакансии в этой температурной области составляет $E^P = -0.31 \pm 0.09$ eV, что на порядок больше по абсолютной величине значения энергии ван-дер-ваальсовского взаимодействия, но в 2.5 раза меньше определенного ранее значения энергии [3] при более низкой температуре ($T = 613\text{--}773$ K).

Уточнение предложенного механизма концентрационной зависимости энергии диссоциации примесно-вакансионных комплексов в системах с высокой концентрацией примеси (Gd) требует дальнейшего исследования.

Авторы благодарят Е.А. Овсянникова за помощь в измерении электропроводности керамики.

Список литературы

- [1] А.Я. Купряжкин, А.Ю. Куркин. ФТТ **35**, 11, 3003 (1993).
- [2] А.Я. Купряжкин, А.Ю. Куркин. ФТТ **32**, 8, 2349 (1990).
- [3] А.Я. Купряжкин, М.А. Коваленко, А.В. Коромыслов, А.Н. Жиганов. ФТТ **53**, 6, 1133 (2011).
- [4] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.С. Юденич. ФТТ **24**, 7, 1281 (1982).
- [5] D.K. Hohnke. Solid State Ionics **5**, 531 (1981).
- [6] М.А. Коваленко, А.Я. Купряжкин, В.В. Иванов. ЖТФ **80**, 1, 138 (2010).

- [7] В.В. Иванов, Ю.А. Котов, В.П. Горелов, В.Н. Борисов, А.М. Мурзакаев, О.М. Саматов, А.И. Медведев, В.Р. Хрустов, С.Ю. Ивин, С.В. Заяц, В.Б. Балакирева, Н.В. Шарова, А.В. Кузьмин, Е.Г. Ваганов, Н.И. Москаленко. Электрохимия **41**, 6, 694 (2005).
- [8] М.А. Kovalenko, А.Я. Kupryazhkin. J. Nucl. Mater. **430**, 12 (2012).
- [9] В.Н. Чеботин. Физическая химия твердого тела. Химия, М. (1982). 320 с.