

04,08,12

# Низкотемпературная гелиевая дефектоскопия и взаимодействие гелия с ионами цериево-гадолиниевой керамики $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ с субмикроструктурной структурой

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

Уральский федеральный университет,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: kupr@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 17 ноября 2010 г.)

Методом гелиевой дефектоскопии в диапазоне температур 613–773 К и давлений насыщения 0.05–12 МПа определена концентрация нейтральных, несвязанных анионных вакансий цериево-гадолиниевой керамики  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  с субмикроструктурной структурой. Полученная энергия диссоциации примесно-вакансионных комплексов составила  $1.1 \pm 0.2$  eV, а энергия растворения гелия в дефектах  $-0.8 \pm 0.2$  eV. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными значениями энергии взаимодействия гелия с ионами, результатами квантово-химических расчетов. Показано, что аномально низкое значение энергии растворения гелия в исследованной керамике обусловлено химическим взаимодействием гелия с ближайшим окружением катионов церия.

## 1. Введение

Уникальные характеристики цериево-гадолиниевой керамики с нано- и субмикроструктурной (СМК) структурой [1] предполагают выяснение влияния дефектов различного типа на характеристики разрабатываемых на их основе материалов. Широкий спектр дефектов в керамике с СМК-структурой предполагает разработку и применение новых селективных методов дефектоскопии таких кристаллов. Как было показано в работе [2], удобной для этих целей является гелиевая дефектоскопия, применявшаяся ранее для определения концентрации точечных дефектов в монокристаллах LiF,  $\text{CaF}_2$  (см., например, [3,4]) и кластеров вакансий в поликристаллах палладия с СМК-структурой [5]. В работе [2] было также показано, что этот метод может быть использован для определения концентрации нейтральных, несвязанных вакансий в керамике с СМК-структурой.

Настоящая работа посвящена определению характеристик примесных анионных вакансий, образующихся при диссоциации примесно-вакансионных кластеров при низкой температуре в СМК-керамике  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  методом гелиевой дефектоскопии. Самостоятельный интерес при этом представляет определение энергии связи гелия в ионных кристаллах, синтезированных на основе  $\text{CeO}_2$ , ввиду полученных ранее больших энергий связи гелия с одно- и двухзарядными катионами в LiF [3] и  $\text{CaF}_2$  [4] соответственно. О сильной связи гелия с ионными кристаллами свидетельствуют также работы по исследованию захвата гелия деформированными кристаллами LiF при температурах жидкого гелия (см., например, [6]).

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для исследований использовались образцы керамики  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ , полученные в институте электрофизики

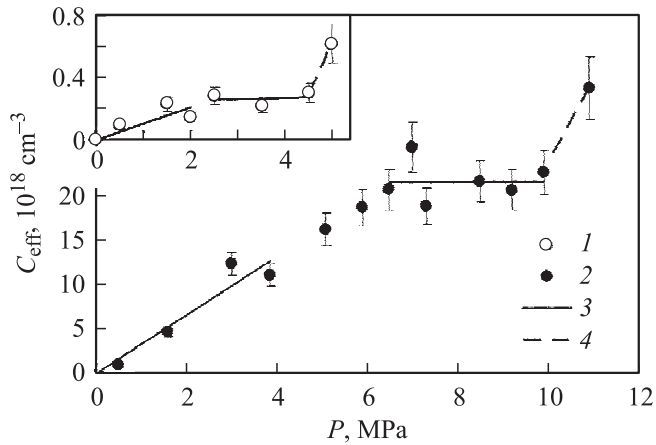
УрО РАН и любезно предоставленные для исследований проф. В.В. Ивановым. Методики получения нанопорошка и керамики описаны в [1,2]. Установка и методика измерений были аналогичны представленным в работах [2,7].

Образец керамики представлял собой твердый раствор Gd в кубическом  $\text{CeO}_2$ . Период решетки составлял  $a = 0.54247 \pm 0.00005$  nm, размер субзерен —  $150 \pm 1$  nm, пористость — 4%. Содержание основных примесей было не более Na(0.06 mass.%), Ca(0.05 mass.%), Fe(0.01 mass.%). Насыщение образцов гелием при заданной температуре  $T$  и парциальном давлении гелия  $P$ , как и в случае измерения электропроводности таких кристаллов [1], проводилось в условиях, обеспечивающих неизменность состава исходного образца [2] и исключающих потерю кислорода. Дегазация проводилась после переброски образца из камеры насыщения в камеру дегазации. Количество выделившегося при дегазации гелия определялось при регистрации его с помощью масс-спектрометра, работающего в квазистатическом по гелию режиме откачки.

Как было показано ранее [2], основным типом дефектов, определяющим растворимость гелия в исследуемой керамике, являются нейтральные, несвязанные анионные вакансии, поэтому для определения их характеристик в настоящей работе использовалось выражение растворимости, полученное из условий равновесия в системе газовая фаза—кристалл с учетом одного (основного) типа дефектов (см., например, [3,4])

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

Здесь  $T$ ,  $P$  — температура и давление насыщения,  $E^P$  — энергия растворения атома гелия в вакансии,  $L$  — константа, включающая энтропийный множитель и слабо зависящая от температуры,  $C^*(T)$  — концентра-



**Рис. 1.** Изотермы растворимости гелия в  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  при  $T = 613$  (1) и  $773$  К (2). 3 — аппроксимация выражением (1), 4 — предполагаемая аппроксимация.

ция несвязанных, нейтральных вакансий, которая может быть представлена при низких температурах в виде экспоненты [8]

$$C^*(T) = C_0^* \exp(-E_D/kT), \quad (2)$$

где  $E_D$  — энергия диссоциации примесно-вакансионного комплекса с отрывом одиночной нейтральной вакансии.

На рис. 1 приведены полученные в эксперименте характерные изотермы растворимости гелия в  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  для двух температур ( $T = 613, 773$  К), соответствующих низко- и высокотемпературному пределу измерений настоящей работы. Как следует из рисунка, на зависимости  $C_{\text{eff}}(P)$  можно выделить три характерных участка при малых, средних и высоких давлениях насыщения. Поведение изотерм на первом участке (малые давления насыщения), согласно соотношению (1), соответствует линейной зависимости (закон Генри) и описывается выражением

$$C_{\text{eff}} = LC_0^*P \exp(-E_{\text{eff}}/kT), \quad (3)$$

где  $E_{\text{eff}} = E^P + E_D$ .

На втором участке (средние давления насыщения), начало которого ( $P = P_H$ ) зависит от температуры исследования экспериментальной изотермы, кривые  $C_{\text{eff}}(P)$  выходят на „плато“. В соответствии с соотношением (1) последнее возможно при выполнении условия  $LP_H \exp(-E^P/kT) > 1$ . При этом температурный ход  $C_{\text{eff}} = f(T, P \geq P_H)$  полностью описывается поведением концентрации насыщаемых дефектов  $C^* = f(T, P \geq P_H)$ .

Третий участок изотерм (высокие давления насыщения) после окончания „плато“, по-видимому, соответствует образованию кластеров гелия и не описывается приведенным выше соотношением (1), поэтому его поведение в настоящей работе не анализировали.

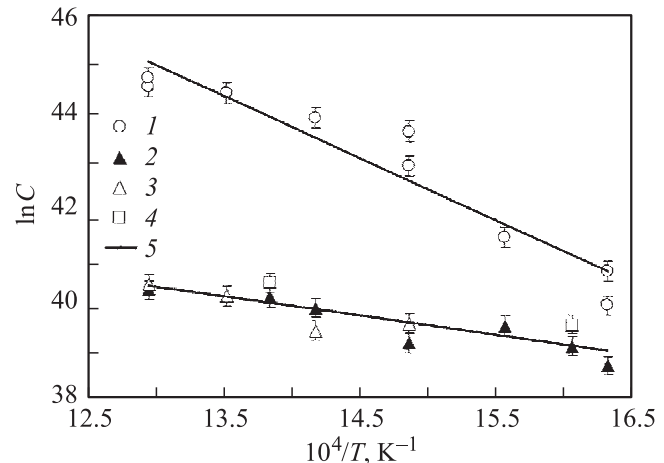
На рис. 2 приведены результаты экспериментальных исследований температурных зависимостей  $\ln C_{\text{eff}} = f(1/T)$  и  $\ln C^* = f(1/T)$ , построенных по экспериментальным точкам линейного первого участка и „плато“ второго участка (рис. 1) соответственно. Там же приведены выполненные дополнительно измерения растворимости гелия для различных образцов одной серии (№ 2, 3) и образцов, насыщенных при  $10^8$  раз меньшем давлении примесных паров воды (№ 4). Как следует из полученных данных, они практически неразличимы в пределах погрешности измерений.

В исследованном температурном интервале  $613\text{--}773$  К обе температурные зависимости  $\dot{N}_{\text{eff}}(T)$  и  $\dot{N}(T)$  удовлетворительно описываются экспонентами

$$C_{\text{eff}}(T) = (5.52_{-3.58}^{+10.12}) \cdot 10^{19} \times \exp\left(-\frac{0.34 \pm 0.02}{kT}\right) \text{ cm}^{-3} \cdot 10^{-5} \text{ Pa}. \quad (4)$$

$$C^*(T) = (7.04_{-6.31}^{+61.33}) \cdot 10^{26} \exp\left(-\frac{1.12 \pm 0.17}{kT}\right) \text{ cm}^{-3}. \quad (5)$$

Из последнего соотношения, согласно (2), следует, что энергия отрыва одиночной вакансии от кластера  $E_D = 1.12$  eV, значение эффективной энергии растворения  $E_{\text{eff}} = 0.34$  eV. Полученное значение энергии диссоциации  $E_D$  в соответствии с соотношением (3) позволяет рассчитать значение энергии растворения  $E^P = -0.8 \pm 0.2$  eV, величина которого превышает по абсолютной величине полученные ранее значения энергий растворения гелия в LiF ( $-0.32$  eV) [3] и CaF<sub>2</sub> ( $-0.49$  eV) [4].



**Рис. 2.** Экспериментальные исследования температурных зависимостей растворимости. 1 — значения растворимости на „плато“, 2 — значения растворимости на линейном участке (образец № 1), 3 — значение растворимости на линейном участке (образец № 2), 4 — значения растворимости на линейном участке при меньшем давлении примесных паров воды (образец № 2, см. текст), 5 — аппроксимация.

Оценку возможных механизмов и значений энергий растворения атома гелия в различных позициях, растворения в оксиде церия проводили на основе расчета парных энергий взаимодействия атомов гелия с ближайшим окружением ионов в приближении модели недеформированной решетки [3,4]. Энергии парного взаимодействия ионов, рассчитанные квантово-химическим методом „Dmol“ [9], приведены в работе [10], где они аппроксимированы потенциалом, составленным из двух экспоненциальных зависимостей

$$E(r) = \varepsilon \exp\{-\beta(r - r_m)\} \cdot [\exp\{-\beta(r - r_m)\} - 2]. \quad (6)$$

Здесь  $\varepsilon$  и  $r_m$  — глубина потенциальной ямы и положение ее минимума в потенциале парного взаимодействия,  $\beta$  — константа аппроксимации. Для системы  $\text{He}-\text{O}^{2-}$  эти параметры равны  $\varepsilon = 0.06 \text{ eV}$ ,  $r_m = 0.321 \text{ nm}$ ,  $\beta = 0.114 \text{ nm}^{-1}$ .

В вакансионной позиции недеформированной решетки флюоритной структуры  $\text{CeO}_2$  атом гелия находится в ближайшем окружении четырех катионов церия на расстоянии  $a\sqrt{3}/2$  и втором окружении шести анионов кислорода на расстоянии  $a/2$ , что позволяет оценить вклад ближайшего окружения в энергию растворения гелия в анионной вакансии

$$E^P = 4E_{\text{He}-\text{Ce}^{4+}}(r = 0.2348 \text{ nm}) + 6E_{\text{He}-\text{O}^{2-}}(r = 0.272 \text{ nm}). \quad (7)$$

Последнее соотношение позволило по полученному в эксперименте значению  $E^P$  рассчитать энергию взаимодействия пары  $\text{He}-\text{Ce}^{4+}$ , которая составила  $-0.16 \text{ eV}$ . Последнее значение согласуется с экспериментальной величиной энергии взаимодействия пары гелий–двухзарядный катион кальция ( $-0.12 \text{ eV}$ ), полученной из исследований растворимости гелия в  $\text{CaF}_2$  [4]. Это значение в несколько десятков раз превышает величины энергий ван-дер-ваальсовских молекул. Так, значения энергии взаимодействия пары  $\text{He}-\text{Xe}$  в минимуме потенциала парного взаимодействия составляет  $E_{\text{He}-\text{Xe}}(r = 0.4 \text{ nm}) = 0.0024 \text{ eV}$  [11]. Учет уменьшения заряда кислорода в (6), реализующегося в квантово-химических расчетах при переходе от свободных ионов к оксидам (см., например, [12]), приводит к дополнительному увеличению доли энергии растворения на пару гелий–катион и не вносит принципиальных изменений в приводимый анализ.

### 3. Заключение

Таким образом, полученные в настоящей работе температурные зависимости растворимости гелия в СМК-керамике  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  в условиях насыщения дефектов гелием позволяют получить температурную зависимость концентрации свободных, нейтральных анионных вакансий, образующихся при диссоциации примесно-вакансионных комплексов, и определить их энергию диссоциации  $E_D = 1.1 \pm 0.2 \text{ eV}$ .

Полученное в работе значение энергии растворения гелия в исследуемых образцах имеет аномально низкое значение  $-0.8 \pm 0.2 \text{ eV}$  и указывает на химический характер связи гелия в указанных кристаллах.

Выделение вклада анионов кислорода в энергию растворения гелия, выполненное на основе квантово-химических расчетов методом „Dmol“ для пары  $\text{He}-\text{O}^{2-}$ , показало, что основная доля энергии растворения обусловлена сильным (химическим) взаимодействием атома гелия, локализованного в нейтральной, несвязанной анионной вакансии, с четырьмя катионами церия ближайшего окружения. Применение метода гелиевой дефектоскопии для определения заряженных и связанных вакансий в СМК-керамике требует дальнейших исследований.

### Список литературы

- [1] 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. Вагано, Н.И. Москаленко. *Электрохимия* **41**, 694 (2005).
- [2] М.А. Коваленко, А.Я. Купряжкин, В.В. Иванов. *ЖТФ* **80**, 1, 138 (2010).
- [3] А.Я. Купряжкин, А.Ю. Куркин. *ФТТ* **35**, 3003 (1993).
- [4] А.Я. Купряжкин, А.Ю. Куркин. *ФТТ* **32**, 2349 (1990).
- [5] А.Н. Жиганов, А.Я. Купряжкин. *ЖТФ* **75**, 8, 63 (2005).
- [6] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.С. Юденич. *ФТТ* **24**, 1281 (1982).
- [7] А.Г. Дудоров, А.Я. Купряжкин. *ЖТФ* **68**, 12, 85 (1998).
- [8] В.Н. Чеботин. *Физическая химия твердого тела. Химия, М.* (1982). 320 с.
- [9] V. Delley. *J. Chem. Phys.* **92**, 508 (1990).
- [10] К.А. Некрасов, А.Я. Купряжкин, Н.В. Здобнухина, М.В. Рьжков. *ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы* **1**, 66, 105 (2006).
- [11] А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. *Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. Энергоатомиздат, М.* (1986). 344 с.
- [12] M.V. Ryzhkov, A.Ya. Kupryazhkin. *J. Nucl. Mater.* **384**, 226 (2009).