

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 ± 0.2 eV, а энергия растворения гелия в дефектах -0.8 ± 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, 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 CeO_2 , ввиду полученных ранее больших энергий связи гелия с одно- и двухзарядными катионами в LiF [3] и 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 CeO_2 . Период решетки составлял $a = 0.54247 \pm 0.00005$ nm, размер субзерен — 150 ± 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-

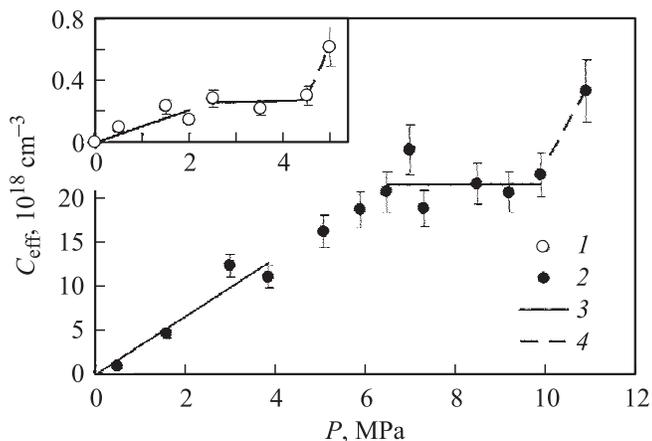


Рис. 1. Изотермы растворимости гелия в $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ при $T = 613$ (1) и 773 К (2). 3 — аппроксимация выражением (1), 4 — предполагаемая аппроксимация.

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 CaF₂ (-0.49 eV) [4].

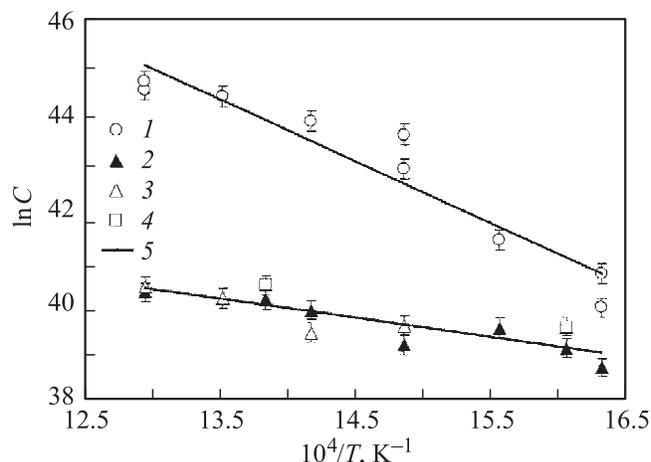


Рис. 2. Экспериментальные исследования температурных зависимостей растворимости. 1 — значения растворимости на „плато“, 2 — значения растворимости на линейном участке (образец № 1), 3 — значение растворимости на линейном участке (образец № 2), 4 — значения растворимости на линейном участке при меньшем 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 ε и r_m — глубина потенциальной ямы и положение ее минимума в потенциале парного взаимодействия, β — 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 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 eV . Последнее значение согласуется с экспериментальной величиной энергии взаимодействия пары гелий–двухзарядный катион кальция (-0.12 eV), полученной из исследований растворимости гелия в 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).