Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Физико-технологический институт Кафедра Технической физики

На правах рукописи

Коваленко Максим Алексеевич

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГЕЛИЕВАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ И МОЛЕКУЛЯРНО–ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АНИОНОДЕФЕКТНЫХ КРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Специальность: 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: Купряжкин А.Я. доктор физ.-мат. наук, профессор

Екатеринбург-2020

Содержание

Соде	ржан	ие	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •					2
ΠΕΡ	ЕЧЕН	ІЬ УСЛОВІ	НЫХ ОБО	ЗНАЧЕНИ	Й, ЕДИ	ІНИЦ И ТІ	ЕРМИНС	OB 6
Введ	ение							7
Глав	a 1. N	Іетод гелие	вой дефек	госкопии. 2	Характо	еристики о	бразцов	14
	1.1.	Краткий	обзор	методов	и	подходов	к из	учению
взаи.	моде	йствия гелі	ія с тверд	ыми тела.	ми			14
	1.2. I	Тринципиал	іьная схел	на экспери.	мента.	льной уст	ановки	20
	1.3. (Система ре	гистраци	и десорбир	ующег	ося из обро	азцов гел	ия 22
		1.3.1. Гетт	ерный на	сос для ре	еализац	ции квазис	татическ	сого режима
	измеј	рений по гел	ию				•••••	
		1.3.2. Сист	ема калиб	ровки масс	-спектр	рометра		
	1.4. (Система на	сыщения	и дегазаци	и обра	ЗЦОВ		25
		1.4.1. Сист	ема повыш	пения давл	ения в	ячейке нас	ыщения	
		1.4.2. Сист	ема нагре	ва, контро	ля и р	егистрации	и темпер	атуры ячеек
	насы	щения и дег	азации					27
	1.5.	Методик	а прове	дения из	вмерен	ий раст	воримос	emu u
коэф	фиц	іентов диф	фузии					29
		1.5.1. Опре	деление р	астворимо	сти и к	оэффициен	нтов диф	фузии гелия
	в обр	азцах	••••••				•••••	
		1.5.2. Зави	симость ј	растворимо	ости од	цноатомноі	го инерт	тного газа в
	образ	ще от давле	ния насып	цения			•••••	
	1.6. 2	Карактерис	стики исс	ледуемой	цериев	о-гадолині	иевой ке	рамики
с суб	микр	окристалл	ической с	труктуроі	й			35
		1.6.1. Метс	дика изго	говления о	бразцо	В		
		1.6.2. Xaj	рактеристи	ики иссле	едованн	ных обра	зцов до	о и после
	прове	едения терм	одесорбци	юнных изм	перений	Í	•••••	
	1.7. E	выводы						41
Глав	a 2.	Метод мол	екулярной	динамики	и и во	сстановлен	ие поте	нциалов для
систе	емы (CGO						

2.1.	Принципиальная схема работы метода МД	43
2.2.	Использование высокопроизводительных гра	ıфических
процессо	оров для ускорения расчета сил	46
2.3.	Особенности моделирования нанокристаллов в вакуул	me 47
	2.3.1. Компенсация вращения нанокристалла	
	2.3.2. Равновесная форма нанокристаллов с кр	эисталлической
реш	иеткой типа флюорит	
	2.3.3. Определение векторов кристаллической решетки	ı51
2.4.	Динамическое определение поверхности нанокристал	ла 53
	2.4.1. Учет влияния поверхности на объемную диффуз	ию53
	2.4.2. Аппроксимация поверхности формой октаэдра	с усеченными
вері	шинами	
2.5.	Потенциалы взаимодействия для системы Ce-Gd-O	59
	2.5.1. Обзор существующих потенциалов взаимодейсти	вия59
	2.5.2. Модификация существующих потенциалов для д	циоксида урана
под	с экспериментальные величины периода решетки и	температуры
пла	вления диоксида церия	
	2.5.3. Верификация полученного набора	потенциалов
взаи	имодействия для системы CGO	
	2.5.4. Применимость парных потенциалов для	моделирования
деф	ектов в ионных кристаллах	
2.6.	Нахождение вакансий при МД моделировании	68
2.7.	Выводы	69
Глава 3.	. Растворимость и диффузия гелия в цериево-гадолини	евой керамике.
Концент	грация «свободных» кислородных вакансий	
3.1.	Нестехиометрия образцов по кислороду	71
3.2.	Растворимость гелия в зависимости от темпер	ратуры и
давлени	я насыщения	74
	3.2.1. Растворимость в нестехиометрически	х образцах,
пред	дварительно отожженных в вакууме	
	3.2.2. Растворимость в стехиометрических образцах	75

3.3. Диффузия гелия	78
3.3.1. Диффузия гелия в нестехиометрическом образце	78
3.3.2. Диффузия гелия в стехиометрическом образце	80
3.4. Гелий как детектор «свободных» анионных вакансий в	CGO
керамике. Модель точечных дефектов для их описания	82
3.5. Метод молекулярной динамики для расчета концентр	аций
«свободных» анионных вакансий	85
3.5.1. Распределение катионов примеси Gd при МД модели	ировании.
Способ создания и количественная оценка	
3.5.2. Влияние распределения гадолиния на коэффициенты д	циффузии
анионов. Сравнение с экспериментальными данными по проводим	юсти 89
3.5.3. Примесные анионные вакансии различного типа	94
3.5.4. Сравнение результатов МД расчетов и эксперим	ентов по
термодесорбции гелия.	
3.6. Низкотемпературный излом на кривых растворимосп	u u
проводимости	103
3.7. Выводы	106
Глава 4. Некоторые масс-транспортные и структурные свойства кр	эисталлов
типа флюорит, полученные методом МД	109
4.1. Влияние иновалентной примеси гадолиния на темпера	mypy
плавления, скачок плотности при плавлении и наличие суперион	ного
перехода в нанокристаллах CGO	110
4.2. Диффузия анионов на поверхности нанокристаллов CGO	114
4.3. Изотопический эффект при диффузии кислорода	на
поверхности и в объеме диоксида церия с примесью гадолиния.	123
4.3.1. Методика расчета изотопического эффекта при	циффузии
кислорода.	
4.3.2. Изотопический эффект при диффузии кислорода	в объеме
кристаллов	
4.3.3. Изотопический эффект при диффузии кисло	рода на
поверхности нанокристаллов	

4.3.4. Зависимость изотопического эффекта от температуры при
диффузии кислорода на поверхности примесных кристаллов131
4.4. Влияние дефектов на диффузию гелия 133
4.5. Расчет площадей поверхностей типа (100) и (111)
нанокристаллов CGO 138
4.6. Диффузия катионов на поверхности и в объеме
нанокристаллов 143
4.7. Выводы 149
Заключение152
Список литературы155

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ И ТЕРМИНОВ

- CGO (Cerium Gadolinium Oxide) диоксид церия с примесью гадолиния
- MOX (Mixed OXide) смешанные оксиды
- МД молекулярная динамика
- НПП набор парных потенциалов
- ПГУ периодические граничные условия
- НГУ нулевые граничные условия
- НК нанокристалл
- АФД анти-френкелевский дефект (междоузельный анион и вакансия)
- ДШ дефект Шоттки (электронейтральный кластер из одной катионной и двух
- анионных вакансий; выход молекулы на поверхность)
- СКС среднеквадратичное смещение
- КД коэффициент диффузии (самодиффузии)
- $эB электрон-вольт (1 эB / молекулу <math>\approx 96.48533977318$ кДж / моль)
- Å ангстрем (10⁻¹⁰ м)
- К градусы Кельвина
- $Ke = k_E электростатическая константа Кулона (<math>\approx 14.39964415 \ 9B*Å$)
- $Kb = k_B$ термодинамическая константа Больцмана ($\approx 8.617342791^*10^{-5}$ эB/K)

Введение

Актуальность темы

Диоксид церия с примесью гадолиния (CGO) является перспективным материалом в области атомно-водородной энергетики. Цериево-гадолиниевая керамика может быть использована как основа для низкотемпературных твердых оксидных топливных элементов. Большое количество примесных анионных вакансий обеспечивает высокую проводимость ионов кислорода, а стабильность устойчивость кристаллической решетки обеспечивает И сохранение эксплуатационных свойств в течение длительного периода времени. С другой стороны, данная керамика является прекрасным модельным объектом для исследования оксидного ядерного топлива, поскольку диоксид церия имеет кристаллическую решетку типа флюорит и является структурным аналогом диоксида урана с похожими теплофизическими свойствами, при этом гадолиний используется как выгорающий поглотитель. Оксидная цериевая керамика находит применение в катализе, например, считается перспективным разработки автомобильных катализаторов нового для поколения, для доокисления СО в СО₂ в выхлопных газах на химически активных поверхностях нанокристаллов типа (100).

Для исследования СGО керамики был выбран метод гелиевой дефектоскопии, обладающий высокой чувствительностью при изучении характеристик дефектов вакансионного типа в кристаллах. Ранее он был успешно применен для изучения собственных и примесных точечных дефектов в ионных кристаллах (галогенидах), а так же при изучении вакансионных комплексов в субмикрокристаллическом палладии. Поэтому, с одной стороны, данный метод позволяет получить информацию о наличии и типе дефектов, в которых растворяется гелий, а так же с хорошей точностью измерить их концентрации. С другой стороны, метод позволяет изучать характер взаимодействия атомов гелия с ионами оксидной керамики, а также процессы растворимости и массопереноса гелия в ней, причем последние представляют особый интерес, поскольку являются аналогами процессов удержания и выхода продуктов альфа-распада в оксидном урановом и МОХ-топливе.

Вместе с тем, часто бывает затруднительно однозначно расшифровать экспериментальные данные и подобрать подходящую термодинамическую модель для их обработки. Поэтому вторая часть настоящей работы посвящена молекулярно-динамическому моделированию нанокристаллов СGO, что исследовать поведение дефектов И их взаимодействие позволяет на микроуровне. Методы численного моделирования позволяют проводить эксперименты в «идеальных», полностью контролируемых внешних условиях, в отличие от эксперимента, где всегда присутствует «грязь» на поверхности и неконтролируемые примеси, которые часто даже при пороговых значениях концентраций могут существенно влиять на получаемые результаты. Более того, поверхности, в границах зерен и объеме материала на могут одновременно протекать различные процессы, вклад каждого из которых не всегда получается разделить.

Несмотря на развитие и успехи квантово-химических методов, в настоящий момент они могут определять, в основном, только статические характеристики поверхности, например электронную структуру поверхностных ионов, или энергии образования дефектов на поверхности. Поэтому метод молекулярной динамики (МД), при всех своих ограничениях, остается наиболее привлекательным для численных расчетов характеристик массопереноса и динамики поведения дефектов на поверхности и в объеме кристаллов.

При моделировании всегда встаёт вопрос о достижении равновесия и равновесных характеристик, особенно при расчете именно низких температурах и при изучении малого числа дефектов относительно общего числа моделируемых частиц. Для этого необходимы вычислительные ресурсы, которые на данный момент можно получить, только используя вычисления. Наиболее эффективной высокоскоростные параллельные И доступной параллельной архитектурой являются графические процессоры персональных компьютеров. Использование видеокарт при расчетах парных межчастичных сил взаимодействия в методе молекулярной динамики привело к общему ускорению вычислений на три порядка, по сравнению с расчетом только на центральном процессоре.

Степень разработанности темы

Метод гелиевой дефектоскопии применен к СGO керамике впервые. Ранее проведенные МД исследования кристаллов СGO ограничивались стандартными расчетами упругих модулей, постоянной решетки и коэффициентов диффузии кислорода при периодических граничных условиях.

Предметом исследования являются температурные зависимости растворимости гелия, коэффициентов диффузия гелия и ионов в кристаллах CGO, а так же их структурные свойства.

Целью работы является изучение процессов взаимодействия, растворимости и диффузии гелия в поликристаллах диоксида церия с примесью гадолиния в широком диапазоне температур, и подробное исследование структурных свойств и процессов массопереноса в кристаллах CGO, в том числе при фазовых переходах. Для этого решены следующие задачи:

1. Модифицировать метод высокотемпературной гелиевой дефектоскопии, с учётом изменения стехиометрии образцов.

2. Разработать комплекс программ для МД моделирования.

3. Провести эксперименты по растворимости и диффузии гелия, МД расчеты концентраций точечных дефектов, структурных и масс-транспортных свойств нанокристаллов диоксида церия.

Получить теоретические зависимости на основе модели точечных дефектов.

Научная новизна

- Метод гелиевой дефектоскопии был впервые применен для изучения поликристаллической цериево-гадолиниевой оксидной керамики в широком диапазоне температур (573–1073)К и давлений (0–20)МПа. Обнаружено обратимое изменение стехиометрии по кислороду при отжиге на вакууме, причем в гипостехиометрических образцах растворимость гелия уменьшается на четыре порядка, а коэффициенты диффузии наоборот, возрастают на несколько порядков, по сравнению со стехиометрическими.
- Получены изотермы концентраций растворенного в CGO керамике гелия при различных давлениях насыщения. При фиксированной температуре кривая растворимости гелия имеет ступенчатый вид. Каждая ступенька

кривой соответствует последовательному размещению одного, двух и т.д. атомов гелия во всех доступных позициях для растворения.

- Показано, что диффузия гелия в объеме зерна происходит по дефектноловушечному механизму, и имеет максимум при определенных давлениях насыщения. Процесс диффузии гелия по границам зерен имеет на порядки меньшие характерные времена, чем в объеме зерна.
- Разработан пакет программ для МД моделирования нанокристаллов диоксида церия с примесью гадолиния, с расчетом сил на высокоскоростных графических процессорах. Предложен алгоритм динамического расчета концентраций примесных анионных вакансий в зависимости от числа ионов гадолиния в первом окружении. Показано удовлетворительное совпадение результатов МД моделирования как с результатами экспериментов, так и с термодинамической моделью точечных дефектов.
- Доказывается гипотеза о том, что растворение гелия происходит в анионных вакансиях, окруженных только ионами церия. Число таких вакансий в кристалле зависит от температуры. Получены экспериментальная энергии растворения гелия в вакансиях, энергии образования вакансий (экспериментально и методом МД).
- Разработаны алгоритмы динамического определения и аппроксимации поверхности нанокристалла октаэдром со скошенными вершинами. Методом МД детально изучены процессы диффузии поверхностных ионов различного сорта, характер их смещения, влияние примеси гадолиния на процессы диффузии.

Теоретическая и практическая значимость

- Показана эффективность метода гелиевой дефектоскопии для изучения поликристаллов цериево-гадолиниевой оксидной керамики. Определены растворимости гелия в диапазоне температур (573-1073)К и давлений вплоть до 20МПа. Максимальная достигнутая величина растворимости гелия составляет 4.10¹⁹ см⁻³.
- Обнаружены условия, при которых резко увеличивается скорость диффузии гелия и уменьшается его растворимость. Это может быть использовано,

например, для удаления продуктов альфа-распада из оксидного ядерного топлива с гадолинием в качестве выгорающего элемента.

- Полученные факты свидетельствуют о различном характере взаимодействий ионов церия и гадолиния с атомами гелия. Это может быть использовано для создания материалов с заранее заданными свойствами.
- Разработан высокоскоростной пакет программ, который позволяет методом ΜД моделировать многокомпонентные ионные нанокристаллы с кристаллической решеткой типа флюорит, корректно учитывая возникающую при длительном моделировании прецессию. Реализованные определения вакансий алгоритмы динамического И аппроксимации поверхности нанокристалла октаэдром с усеченными вершинами, могут быть использованы для изучения процессов, происходящих на поверхностях пленок или в границах зерен, непосредственное экспериментальное исследование которых зачастую невозможно.
- На поверхности нанокристаллов CGO обнаружена линейная зависимость изотопического эффекта кислорода при диффузии от температуры, что указывает на целесообразность экспериментальной проверки изотопического эффекта при диффузии кислорода в поликристаллах CGO с развитыми границами зерен.
- Методика и результаты расчетов площадей поверхности нанокристаллов СGO различного типа могут быть использованы для создания и совершенствования современных катализаторов.

Методология и методы исследования

Регистрация потоков десорбирующегося гелия осуществлялась с помощью модернизированного масс-спектрометра МИ-1201Б. Для МД моделирования использовался самостоятельно разработанный на языке С# комплекс программ, а вычисления на графических процессорах реализованы на платформе DirectCompute.

Положения, выносимые на защиту

• Контроль стехиометрии образцов по кислороду позволяет методом гелиевой дефектоскопии достоверно измерить растворимость гелия в цериево-

гадолиниевой оксидной керамике в широком диапазоне температур, а так же определить энергию связи гелия с кристаллом.

- Позициями для растворения гелия в диоксиде церия с примесью гадолиния являются кислородные вакансии, окруженные только ионами церия, без ионов примеси гадолиния в ближайшем окружении.
- Метод МД позволяет корректно вычислять температурные зависимости концентраций примесных анионных вакансий различного типа, в зависимости от числа катионов примеси в ближайшем окружении, и определять их энергии образования.
- Оригинальные алгоритмы нахождения вакансий и аппроксимации поверхности нанокристаллов дают возможность количественно оценить влияние температуры и концентрации примеси на теплофизические, структурные и масс-транспортные свойства нанокристаллов CGO.

Личный вклад автора. Основные экспериментальные результаты диссертации получены автором лично. Часть экспериментальных данных была получена совместно с Коромысловым Андреем Васильевичем. Для программы МД-моделирования была использована модифицированная автором реализация высокоскоростного расчета сил межчастичного взаимодействия на графических процессорах, разработанная ранее Поташниковым Святославом Игоревичем и Боярченковым Антоном Сергеевичем. Остальные специфические алгоритмы и результаты МД расчетов были получены автором лично.

Достоверность полученных результатов обеспечивается хорошим и самосогласованным совпадением результатов эксперимента, МД расчетов и термодинамической модели точечных дефектов с гипотезой о характере взаимодействия атомов гелия с катионами в оксидной керамике. Результаты МД расчетов макроскопических свойств СGO хорошо совпадают с ранее опубликованными экспериментальными результатами других авторов.

Апробация. Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях и семинарах.

 Научные труды IX отчетной конференции молодых ученых ГОУ ВПО УГТУ-УПИ (Екатеринбург, 2005).

- Отраслевой семинар по реакторному материаловедению (НИИАР, Димитровград, 2006).
- XIII Национальная конференция по росту кристаллов НКРК (Институт кристаллографии РАН, Москва, 2008).
- Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» (ИХТТ, Екатеринбург, 2008).
- IX, X Российская конференция по реакторному материаловедению (НИИАР, Димитровград, 2009, 2013).
- Международный научный молодежный симпозиум «Безопасность биосферы-2012» (УрФУ, Екатеринбург, 2012).
- XV Международная научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул» (НИЦ «Курчатовский институт», Звенигород, 2012).
- II Международная молодежная научная конференция ФТИ-2015 «Физика. Технологии. Инновации» (УрФУ, Екатеринбург, 2015).
- International conference on Advances in Basic Science ICABS19 (invited speaker) (G.D.C.Memorial College, Bahal (Haryana) India, 2019).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 19 печатных работ, в том числе 9 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, библиографии из 107 наименований и содержит 161 страниц, 55 рисунков, 8 таблиц.

Автор выражает благодарность: своим родителям Коваленко А.А. и Коваленко Т.Е. за поддержку и долготерпение, Хатченко Ю.Е. за вдохновение, научному руководителю, профессору, д.ф.-м.н. Купряжкину А.Я., коллегам по научной группе Поташникову С.И., Боярченкову А.С., Некрасову К.А., Жиганову А.Н., Коромыслову А.В., всему коллективу кафедры Технической физики Уральского федерального университета.

Глава 1. Метод гелиевой дефектоскопии. Характеристики образцов

Кратко рассмотрены и систематизированы основные существующие методы изучения взаимодействия гелия с твердыми телами. Детально описан метод гелиевой дефектоскопии и его применение для термодесорбционных исследований растворимости и диффузии гелия образцах цериево-гадолиниевой керамики. Приведена схема В установки, рассмотрены основные узлы и их функциональное назначение. Подробно изложена методика измерений количества образце Приведены растворённого В гелия. теоретические которым обрабатывались зависимости, согласно полученные экспериментальные результаты. Описана методика изготовления исследуемых образцов, а так же результаты исследований их микроструктуры, пористости, количественного химического анализа и рентгенографии. Обнаружено обратимое изменение стехиометрии образцов по кислороду при отжиге в вакууме, а так же чрезвычайно сильное влияние стехиометрии на растворимость и коэффициенты диффузии гелия в керамике.

1.1. Краткий обзор методов и подходов к изучению взаимодействия гелия с твердыми телами

Гелий является самым лёгким инертным газом, поэтому считается, что при нормальных условиях он не образует химической связи с другими элементами. Данное свойство делает целесообразным использование гелия как детектора для довольно точного количественного определения концентраций дефектов в кристаллах, а так же даёт возможность идентифицировать их тип. С другой стороны, исследование процессов диффузии и растворимости гелия в обусловлены необходимостью кристаллах типа флюорит изучать И прогнозировать накопление и выход продуктов деления оксидного ядерного топлива. Гелий в нем образуется при альфа-распаде, тройных делениях ядер, и реакций (n,α) [1]. После образования или внедрения гелий может растворяться в точечных дефектах в объеме материала, образовывать пузырьки в объеме зерна

дальнейшем диффундировать за И на границах зерен, и в пределы образца/топливной таблетки [2]. Таким образом, гелий может способствовать разпуханию топлива, что в конечном итоге приводит к напряжению в оболочке после установления механического контакта, и увеличению давлению в свободном объеме топливного стержня [3]. Высокие значения растворимостей и скоростей диффузии, по сравнению с другими благородными газами (криптон, ксенон), обуславливают специфические для гелия явления и особенности взаимодействия с реакторными материалами. Например, образование пузырьков и влияние на зернограничную диффузию, увеличение дефектности и пористости материала, перерастворение из пузырьков обратно в объем [4-7].

Характер взаимодействия атомов гелия с веществом представляет самостоятельный интерес. Было обнаружено, что в ряде ионных кристаллов щелочных и щелочноземельных металлов, энергия растворения гелия имеет отрицательную величину [8, 9], например, (-0.5) > В для CaF₂ и (-0.32) > В для LiF, что указывает на возможность химической связи гелия в этих кристаллах. Казалось бы, простое строение электронных оболочек и наличие всего двух электронов делает гелий удобным объектом для квантово-химических расчетов, особенно при изучении связи с легкими элементами, и с учетом стремительного роста вычислительных мощностей. Существует множество работ, посвященных первопринципным расчетам энергии связи гелия с ионами, в том числе в твёрдых телах, однако результаты расчетов могут существенно отличаться для одних и тех же веществ. Так, например, для диоксида урана в литературе приводятся энергии растворения гелия в междоузлиях от (-0.1) ЭВ [10] до примерно (+1)эВ [11] и выше. Подобный разброс значений чрезвычайно велик, он указывает на совершенно разный возможный характер связи гелия с окружающими ионами. Различия могут быть обусловлены как большим числом существующих методов расчетов и их приближений (метод Хартри-Фока, метод функционала плотности: LGA, GGA, DTF+U), так и их конкретной реализацией. Таким образом, экспериментальные методы всё еще остаются основными методами изучения и установления характерных особенностей взаимодействия гелия с твёрдыми телами, а не только верификации расчётных моделей.

Отдельно стоит отметить работы, посвященные обнаружению либо созданию стабильных соединений с гелием, причем речь идет именно об однофазном стехиометрическом твердом теле, а не просто смеси отдельных твёрдых фаз или твёрдом растворе. Сразу следует уточнить, что эти соединения получены при чрезвычайно высоких давлениях, при использовании ячеек с алмазными наковальнями. В 1992 году было обнаружено [12] соединение гелия с азотом $He(N_2)_{11}$, стабильное при давлениях выше 7.7GPa. Недавно, в 2017 году [13], авторы сообщили о термодинамически стабильном при давлениях выше 113GPa соединении гелия с натрием Na_2He , которое имеет структуру типа флюорит. При таких давлениях гелий «выталкивает» электроны натрия, при этом электроны образуют пары и локализуются в междоузлиях, что приводит к образованию кристаллической решетки данного типа.

Метод гелиевой дефектоскопии позволяет, наряду с коэффициентами диффузии гелия в объеме и по границам зерен, идентифицировать дефектыпозиции для растворения гелия, определять концентрацию этих дефектов и энергии растворения гелия в них. Для количественного определения обычно концентрации растворенного гелия используются массспектрометрические методы, что обусловлено отсутствием на спектре пиков рядом с четвертой массой, а значит, высокой точностью определения интенсивности сигнала по гелию. Этот же метод легко позволяет проводить измерения по изотопу ³Не. Другим достаточно распространенным методом определения концентрации гелия ³Не является метод ядерных реакций (NRA), основанный на реакции 3 He(d, α) 1 H с последующей регистрацией протонов.

Эксперименты по изучению процессов диффузии и растворимости гелия в твёрдых телах наиболее заметно отличаются по способу внедрения гелия в образец. Наиболее часто используются три метода/техники: растворение, при котором образец находится определенное время в атмосфере гелия под высоким давлением [14, 15]; облучение ионами, при котором образец обычно бомбардируют потоком ионов ³He⁺ [16-18]; легирование образцов нестабильными элементами, в результате чего в объеме образца появляется источник атомов гелия [19, 20]. Существуют и более экзотические способы внедрения гелия, например, выращивание кристаллов в атмосфере гелия [21], где растворение гелия происходит путем его захвата на поверхностях роста, или пластическая деформация монокристаллов в жидком гелии [22].

Методом растворения гелия проводят исследования в наиболее широком диапазоне температур, так же возможно повторное использование образцов. При облучении ионами происходит повреждение поверхности образца, и устанавливается заведомо неравновесное и неравномерное по пространству распределение гелия. Типичные энергии ионов ³He⁺ при облучении составляют порядка 500кэВ, а при изучении десорбции атомов гелия с поверхности, методом NRA, на неё направляют пучок дейтронов с энергией порядка 1МэВ. В методе легирования в качестве альфа-эмиттера используются короткоживущие элементы, например, ²³⁸Pu, чтобы получить заметную концентрацию гелия. Использование изотопа плутония при легировании позволяет одновременно исследовать свойства МОХ-топлива. Однако высокая энергия альфа-частицы (~5.5МэВ) и ядра отдачи (~100кэВ), несомненно, приводит к повреждению кристаллической решетки и созданию дефектов. Все указанные техники внедрения гелия приводят к различному распределению гелия в образце, а так же, что более важно, создают различные типы повреждений или нарушений кристаллической решетки.

Микроструктура образцов существенное оказывает влияние на феноменологические определяемые экспериментально характеристики. Поликристаллические образцы наиболее удобны для измерений, просты в изготовлении, но требуют дополнительных усилий при расшифровке экспериментальных результатов. В грубом приближении можно считать, что они состоят из зёрен одинакового размера, обычно порядка микрон, границ зерен (несколько нанометров), и пор. Зёрна в первом приближении можно считать монокристаллами. Таким образом, гелий может растворяться в точечных дефектах и дислокациях в зерне, в границах зерен, и порах. Скорости диффузии в объеме зерна и по межзёренным границам могут отличаться на несколько порядков, и зачастую границу зерна можно считать просто быстрым путём, по которому гелий добирается от поверхности до зерна внутри образца.

В монокристаллах основным типом дефектов являются точечные дефекты, так же в довольно большой концентрации (10⁵–10⁶)см⁻² можно обнаружить дислокации [9]. Времена установления равновесного концентрационного профиля растворенного гелия зависят от линейного размера образцов, и с учётом обычно низких скоростей междоузельной диффузии и типичного размера образца порядка миллиметра, для полного насыщения образца гелием может потребоваться очень большое время. Для многих веществ, особенно имеющих высокую температуру плавления, изготовление монокристаллов – очень нетривиальная задача.

Порошки идеализированно представить можно как маленькие монокристаллы, микронного и субмикронного размера, поэтому они должны иметь приемлемое время насыщения. Однако с ними работать менее удобно, чем с образцами макроскопического размера. Более того, термодесорбционные эксперименты предполагают измерения в широком диапазоне температур, а порошки указанного размера уже при температурах порядка 0.3 температуры плавления могут активно участвовать в процессах спекания [23], что приводит к изменению размера порошинок, образованию закрытых пор, межзёренных границ, как в поликристаллах, и в целом к заметной модификации объекта исследования. Это может кардинально ухудшить воспроизводимость результатов и саму возможность расшифровки экспериментальных данных.

Стёкла характеризуются аморфной структурой, в кристаллической решетке которой присутствуют достаточно большие пустоты для растворения гелия. Поэтому для стёкол можно ожидать большие величины растворимости при почти нулевых энергиях растворения, как, например, в кварцевом стекле [24]. При этом стекло – это заведомо неравновесное фазовое состояние, которое кристаллизуется при высоких температурах.

Разнообразие методов, техник и структуры образцов, с одной стороны, позволяет проводить исследования различных аспектов масс-транспортных свойств кристаллов, идентифицировать и верифицировать механизмы

растворимости и диффузии, определять доминирующие типы дефектов. Но с другой стороны, подобное разнообразие часто приводит к путанице, неоднозначной интерпретации явления, большому разбросу данных, например, на четыре порядка в коэффициентах диффузии и на три порядка в растворимости гелия в диоксиде урана [25, 26].

Наименьшее повреждение, или влияние на структуру образца, а значит, и растворимости коэффициентов определяемые величины И диффузии, получаются при первом методе, при растворении гелия из окружающей атмосферы. Характерное время установления равновесия пропорционально квадрату линейного размера образца, и для низких скоростей диффузии необходимы длительные времена насыщения, для монокристаллов зачастую практике (годы). Поэтому логичным выбором для нереализуемые на проведения термодесорбционных экспериментов являются поликристаллические образцы с субмикронным размером зерна. Данное сочетание позволяет применять неразрушающий способ анализа, даёт возможность многократно использовать образцы, нарабатывать статистику, обеспечить воспроизводимость экспериментальных результатов.

Ранее в нашей лаборатории методом гелиевой дефектоскопии были идентифицированы и измерены концентрации вакансий в кристаллах фторидов кальция, стронция и свинца [27], а так же концентрации вакансионных кластеров в субмикрокристаллическом палладии [28]. В указанных работах исследуемые кристаллические образцы насыщались гелием при определенных давлениях и температурах до достижения равновесия, затем дегазировались в вакууме, а количество гелия определяли с помощью газового массспектрометра. Насколько мне известно, ранее в литературе не были опубликованы результаты работ по растворимости и диффузии гелия в СGO керамике.

К определенным недостаткам, или скорее особенностям метода гелиевой дефектоскопии, можно отнести относительную сложность регистрации дегазирующегося из образца гелия при помощи масс-спектрометра, связанную с поддержанием высокого вакуума, а так же длительные времена насыщения образца гелием для достижения равновесия, особенно при низких температурах.

1.2. Принципиальная схема экспериментальной установки

Для термодесорбционных исследований образцов CGO керамики использовали установку [29, 30], схема которой представлена на рис. 1.1.



Рис. 1.1. Схема экспериментальной установки. 1 – оптический манометр; 2 – большой калиброванный объём V1; 3 – малый калиброванный объём V2; 4 – ячейка дегазации; 5 – печи нагрева камер; 6 - масс-спектрометр МИ-1201Б; 7 – геттерный насос; 8 – пружинный

манометр; 9 – ячейка насыщения; 10 – камера для повышения давления газа с сосудом Дьюара; 11 – баллон с газом для насыщения; 12 – магнитоионизационный датчик давления (МИД); 13 – азотная ловушка; 14 – диффузионный насос; 15 – форвакуумный баллон; 16 – манометрический термопарный преобразователь (ПМТ-4М); 17 – форвакуумный насос; 18 – сорбционный насос.

Приведенная установка функционально выше состоит ИЗ ДВУХ относительно независимых частей: система насыщения/дегазации образцов, и системы регистрации потоков гелия, десорбирующихся из образцов, на базе масс-спектрометра МИ1201-Б. К первой модернизированного системе относятся системы калибровки масс-спектрометра по гелию, регулировки температуры и напуска газа в камеру насыщения образцов. Приведенная выше установка была создана до начала моей работы и использовалась для исследования растворимости и диффузии гелия во фторидах кальция, стронция, свинца [27] и в субмикрокристаллическом палладии [28]. К ключевым модификациям, внесённым автором за время работы, относится создание отдельной трассы для подачи калиброванного объема гелия, для исключения перепускания гелия в ячейку дегазации при длительных временах дегазации. Так же была создана компьютерная система контроля и регистрации температуры, переделаны ячейки дегазации и насыщения, узел для переброски образцов в вакууме, вспомогательные системы масс-спектрометра.

Для предварительной откачки и последующего глубокого вакуумирования использовали форвакуумный пластинчато-роторный насос (17), диффузионные паромаслянные насосы H-100/350 (14), сорбционную (18) и азотные ловушки (13), приведенные на рис. 1.1. Рабочей жидкостью в диффузионных насосах служит полифениловый эфир. Узлы и детали как системы, так и установки в целом, изготовлены из стали марки 12X18H10T. Высоковакуумные объемы и соединяющие их коммуникации снабжены нагревательными элементами для обезгаживания стенок путем их прогрева и откачки в вакууме. Разъемные соединения уплотняются медными или алюминиевыми прокладками стандартными методами, которые обеспечивают надежное вакуумно-плотное соединение прогреваемых высоковакуумных узлов.

Давление в форвакуумной трассе контролировалась с помощью манометрических термопарных преобразователей (ПМТ-4М) (16). Давление газа в высоковакуумных объемах системы измерялось с помощью магнитоионизационного датчика (МИД) (12). Рабочее давление в системе при проведении измерений составляло ~ 1.5·10⁻⁶ Ра.

1.3. Система регистрации десорбирующегося из образцов гелия

Для измерения концентрации десорбированного из образцов гелия и изучения динамики дегазации использовали модернизированный массспектрометр МИ-1201Б. Измерения проводили в квазистатическом режиме работы спектрометра [31, 32]. При работе спектрометра в этом режиме гелий, который выделяется из образца при дегазации, накапливается в камере анализатора масс-спектрометра, или перепускается в нее из ячейки дегазации порциями. Камера масс-спектрометра при этом отсечена от диффузионного насоса вентилем, а все не инертные газы сорбируются геттерным насосом. Данный режим работы позволяет в 100–1000 раз повысить характерную для обычных динамических измерений чувствительность масс-спектрометра по гелию.

1.3.1. Геттерный насос для реализации квазистатического режима измерений по гелию

Рабочее давление в камере анализатора масс-спектрометра в ходе измерений должно быть порядка 10^{-5} Ра. Основными источниками ухудшения вакуума являются газы, поступающие вместе с гелием из ячейки дегазации, а так же газовые натечки из конструкционных материалов спектрометра. В камере анализатора масс-спектрометра обычно присутствуют следующие газы: H₂, N₂, O₂, CO, CO₂, H₂O, и другие. Для обеспечения необходимого разрежения в камере анализатора один из диффузионных насосов масс-спектрометра был

заменен геттерным насосом, который сорбирует все газы, кроме инертных, например, гелия [32-34].

Схема камеры анализатора масс-спектрометра с установленным геттерным насосом приведена на рис. 1.2 [28].



Рис. 1.2. Схема камеры анализатора масс-спектрометра МИ-1201Б с диффузионным и геттерным насосами. ПИ – приемник ионов; ИИ – источник ионов; МА – масс-анализатор; 1 – магнитоионизационный датчик давления (МИД); 2 – азотная ловушка; 3 – диффузионный паромасляный насос Н-100/350; 4 – геттерный насос.

На основании данных [35] можно констатировать высокую эффективность работы геттерного насоса по поддержанию глубокого вакуума в течение длительного времени. Было указано время не менее 60 суток, даже при отсутствии жидкого азота в ловушке, при этом давление не превышало 3.10⁻⁵Па. Заливка азотной ловушки снижала величину давления в вакуумной системе почти на порядок.

1.3.2. Система калибровки масс-спектрометра

Система калибровки масс-спектрометра большого состоит ИЗ $V_1 = (4316 \pm 33) \text{ cm}^3$ объема (рис. 1.1, 2) калиброванного И малого калиброванного объема $V_2 = (1.43 \pm 0.06) \text{ сm}^3$ (рис. 1.1, 3) Объем V_2 соединен трассами с газовым баллоном (рис. 1.1, 11) и с оптическим манометром ОМ-7 (рис. 1.1, 1), по которому контролируется давление гелия при формировании калибровочного сигнала, в пределах (0 ÷ 1) мм Hg. Погрешность измерения давления в соответствии с классом точности прибора составляет величину $\Delta P = \pm 0.025$ мм Hg. Давление гелия, напускаемого в ячейку насыщения образца из баллона, определяли по пружинным манометрам с пределами измерений 4, 40 МПа и погрешностями $\Delta P = \pm 0.016$ МПа, $\Delta P = \pm 1.6$ МПа, соответственно. Подробная схема системы калибровки масс-спектрометра приведена на рис. 1.3.



Рис. 1.3. Система калибровки масс-спектрометра. 1 – малый калиброванный объем V2; 2 – большой калиброванный объем V1; 3 – оптический манометр; 4 – пружинный манометр; 5 – баллон с гелием особой чистоты; А – трасса к масс-спектрометру, В – трассы, ведущие к системе вакуумирования, С – к ячейке насыщения образцов.

Изучение растворимости гелия и кинетики процесса дегазации проводят по величине давления газа над образцом при его нагреве в вакууме, и последующем измерении этого давления в камере анализатора спектрометра. Для определения величины давления необходимо откалибровать массспектрометр, т.е. определить величину парциального давления газа в камере, приходящуюся на единицу сигнала спектрометра. Или, другими словами, сравнить неизвестную величину десорбированного из образца гелия с известной величиной давления калиброванного сигнала. Для этого в малый калиброванный объем $V_2 = (1.43 \pm 0.06)$ сm³ (рис. 1.1, 3) напускали гелий, давление которого контролировали по оптическому манометру. Поскольку давление в масс-спектрометре в нормальном режиме работы не должно превышать $5 \cdot 10^{-5}$ Ра, для снижения начального давления гелия использовали повторное расширение в большой калиброванный объем V₁ = (4316 ± 33) cm³. Гелий из объема V₂ перепускали в объем V₁, при этом его давление уменьшалось до величины:

$$P_1 = \frac{P_0 V_2}{V_1 (1 + V_2 / V_1)} \approx P_0 \frac{V_2}{V_1}$$
(1.1)

где P_0 - первоначальное давление гелия в малом калиброванном объеме V_2 ,. Затем газ с давлением P_1 расширяли из объема V_2 в камеру анализатора спектрометра V_{MC} . Окончательное давление газа в анализаторе рассчитывали по формуле:

$$P_{\rm MC} = P_0 \frac{V_2^2}{V_1 \cdot V_{\rm MC}}$$
(1.2)

Чувствительность масс-спектрометра *γ* в статическом режиме работы определяется соотношением:

$$\gamma = \frac{P_{MC}}{I_{MC}} \tag{1.3}$$

где I_{MC} - величина сигнала спектрометра, регистрируемого самопишущим потенциометром (mV).

Ранее [28] была получена линейная зависимость сигнала спектрометра от камере анализатора, давления В ЧТО указывает на независимость чувствительности прибора от давления газа. Чувствительность массспектрометра МИ-1201Б составила величину $\gamma = (2.37 \pm 0.02) \cdot 10^{-7}$ Pa/mV. Тем не менее, для повышения точности измерений, использовали разные способы расширения газа (калиброванные объемы) для получения калибровочного сигнала, сопоставимого по величине с сигналом от десорбрированного из образца гелия.

1.4. Система насыщения и дегазации образцов

Для работы с образцами малых размеров, исходя из необходимости уменьшения времени выхода на равновесное состояние, регистрации малых концентраций и потоков десорбирующегося газа, изучения процессов растворимости и диффузии гелия в широком диапазоне температур и давлений, в экспериментах использовали слегка модифицированную диффузионную ячейку с возможностью переброски образцов в вакууме [27] (рис. 1.4). Она предназначена для дегазации исследуемых образцов в вакуум, предварительно насыщенных гелием при заданной температуре и давлении газа.

Как показали проведенные ранее термодесорбционные эксперименты, если камера используется как для насыщения, так и для дегазации кристалла, то возникает необходимость каким-то образом учитывать фон, обусловленный гелием, диффундирующим из стенок измерительной камеры при дегазации образца. Конструкция ячейки, приведенная на рис. 1.4, дает возможность загружать образец в камеру насыщения, не нарушая вакуум в камере дегазации, что позволяет исключить загрязнение ее поверхности газами и парами воды, адсорбирующимися из атмосферного воздуха. Последние, при нагреве, могут вступать в химическое взаимодействие с образцом, вызывая образование в нем дополнительных дефектов. Данная вакуумная ячейка позволяет проводить серии измерений на одиночных образцах, перебрасывая их в вакууме из одной камеры в другую для насыщения и последующей дегазации.



Рис. 1.4. Диффузионная ячейка. А – трасса к масс-спектрометру, 1 – камера дегазации, 2 – камера насыщения, 3 - холодная часть, 4 – горячая часть, 5 – толкатель, 6 – шток толкателя, 7 – магнитная часть штока.

Каждая камеры состоит из двух сваренных между собой холодной и горячей частей. Холодная часть изготовлена из нержавеющей стали 12Х18Н10Т - немагнитного материала, позволяющего перемещать магнитом шток

толкателя при перегрузке образцов. Для повышения чистоты эксперимента горячие зоны обеих камер, в которых находился нагреваемый образец, изготовлены из никеля. Из никеля также изготовлены толкатель (рис. 1.4, 5) и магнитная часть штока толкателя (рис. 1.4, 7).

1.4.1. Система повышения давления в ячейке насыщения

Для проведения исследований при давлениях насыщения порядка 10÷25 МПа возникает необходимость увеличения давления гелия, доступного для исследований. Гелий в объеме баллона (рис. 1.1, 11) имеет давление не более 12 МПа. Чтобы увеличить давление до больших величин, использовали объем (рис. 1.1, 10), охлаждаемый жидким азотом.

Методика повышения давления насыщения, использованная нами, следующая. Образец помещали в камеру насыщения (рис. 1.1, 9), откачивали ее, охлаждаемый объем (рис. 1.1, 10), манометр и соединяющие их трассы до высокого вакуума. Напускали в указанные объемы гелий из баллона, поместив охлаждаемый объем в жидкий азот. После того, как давление по манометру переставало уменьшаться, охлаждение прекращали, баллон отсекали, давали объемам нагреться до комнатной температуры. Полученное в итоге давление контролировали по манометру, а избыток гелия стравливали обратно в баллон.

1.4.2. Система нагрева, контроля и регистрации температуры ячеек насыщения и дегазации

Для автоматической регулировки и регистрации температуры была реализована система контроля температуры с помощью персонального компьютера. В качестве нагревательного элемента использовали самодельную печь (керамическая трубка с намотанной на неё проволокой в виде спирали, упакованной в минеральную вату и покрытой асбестом), а для регистрации температуры использовали хромель-алюмелевую термопару (К типа). Принципиальная схема регулировки температуры приведена на рис. 1.5.



Рис. 1.5. Схема регулировки температуры. 1 – твердотельное реле GV8048DH, 2 – измерительный модуль, подсоединяемый к PC через USB-интерфейс E14-140-M, 3 нагревательный элемент (печь), надеваемый на камеру насыщения/дегазации, 4 – термопара К-типа, с помощью которой измеряется температура камер, 5 – USB порт компьютера. Для регулирования тепловой мощности печи изменяли напряжение на ней с помощью твердотельного реле GV8048DH. Характерными особенностями данного реле являются фотоэлектрическая изоляция между управляющим и силовым сигналом (2500В), фазовое плавное (бесступенчатое) управление напряжением, регулировка напряжения на силовой клемме с помощью переменного резистора, либо управляющего сигнала постоянного тока 4-20mA Последний напряжения 0-5V. или постоянного метод контроля был использован в нашей системе регулировки.

Снятие сигнала с термопары и формирование управляющего напряжения проводили с помощью измерительного модуля E14-140-М (рис. 1.5, 3). Напряжение с термопары преобразовывалось на 14-ти битном АЦП измерительного модуля с заданной дискретизацией по времени и считывалось программой регулировки на компьютере. Максимальное напряжение на термопаре составляет порядка 0.05В, поэтому при выборе диапазона входного сигнала на АЦП ±0.15В и разрядности 14 бит получаемая точность сигнала с термопары составляет порядка 0.000018В или при переводе в температуру примерно 0.5К. Управляющий сигнал для твердотельного реле формировали с помощью 16-ти разрядного ЦАП измерительного модуля, с помощью данных, полученных от программы регулировки температуры с компьютера.

Программа для регулировки температуры (и связи с измерительным модулем) была написана мной самостоятельно. Достоинствами программного

управление температурой является возможность задания произвольных режимов работы печи, постоянный автоматический контроль выполнения заданных алгоритмов, сохранение данных, полученных с термопары. Для режима поддержания постоянной температуры камер насыщения и дегазации был использован простой алгоритм ПИД регулировки с нулевой дифференциальной компонентой. Результирующая точность измеренной средней температуры камеры в течение эксперимента не превышала 0.5К.

1.5. Методика проведения измерений растворимости и коэффициентов диффузии

Образец СGO керамики загружали в камеру насыщения (рис. 1.1, 9) и откачивали её до высокого вакуума (~10⁻⁶ Pa) при помощи диффузионного насоса (рис. 1.1, 14), затем в камеру напускали гелий до заданного давления, контролируемого по манометру (рис. 1.1, 8). При необходимости производили увеличение давления по методике, описанной в разделе 1.4.1. Образец насыщали гелием в камере насыщения при определенной температуре, поддерживаемой системой автоматической регулировки с точностью 0.5К.

В настоящей работе длительность насыщения образца определяли экспериментально после серии измерений концентрации газа, растворенного в образце, насыщенного в одинаковых условиях, но в течение разных промежутков времени. Минимальный временной промежуток, насыщение сверх которого не давало роста концентрации растворенного гелия, принимался как достаточный. Высокая чувствительность спектрометра в статическом режиме работы позволяет проводить измерения растворимости газа в образцах малых размеров, а также при малых давлениях насыщения, когда равновесная растворимость гелия в образце мала, как и регистрируемый поток при дегазации.

После окончания насыщения образца закаляли его, быстро охлаждая до комнатной температуры, откачивали гелий, а затем производили перегрузку образца в вакууме из камеры насыщения в камеру дегазации (рис. 1.1, 4). Камера дегазации к этому моменту была уже нагрета до требуемой температуры. Измерения проводили либо при температуре, равной температуре насыщения – для снятия диффузионной кривой, либо при максимальной рабочей температуре 1073К, для измерения общей (интегральной) растворимости гелия в образце.

При измерении коэффициентов диффузии гелий, накопленный в камере дегазации за определенный промежуток времени Δt , перепускали в камеру анализатора масс-спектрометра, работающего в статическом режиме. Затем камеру анализатора отсекали вентилем от дегазационной камеры. После регистрации сигнала масс-спектрометр откачивали диффузионным насосом, затем перепускали новую порцию газа и регистрировали очередной сигнал по гелию. Серию последовательных измерений продолжали до полной дегазации кристалла. Расширение гелия из камеры дегазации в камеру анализатора порциями дает возможность геттерному насосу восстановить необходимую для нормальной работы спектрометра глубину вакуума. Регистрация гелия порциями позволяет успешно проводить десорбцию насыщенных образцов при высоких температурах, когда велики нарушающие вакуум натечки из конструкционных материалов. Кроме того, использовались методы двойного расширения гелия, использую промежуточные трассы известного объема.

Измерение гелиевого фона и калибровку масс-спектрометра по гелию проводили до и после каждого термодесорбционного эксперимента.

1.5.1. Определение растворимости и коэффициентов диффузии гелия в образцах

Количество атомов гелия N, накопленного в камере дегазации за время t, рассчитывали по формуле:

$$N = \frac{P(V_{MC} + V_{K\mathcal{I}})}{kT},$$
(1.4)

где Р – давление гелия в камере масс-спектрометра, V_{KД} – объем камеры дегазации и вакуумных трасс до спектрометра, V_{MC} – объем камеры массспектрометра, Т – температура окружающей среды. Давление в камере спектрометра можно определить как $P = \gamma I$, где I – величина сигнала спектрометра, регистрируемого с помощью потенциометра или компьютера (в mV), γ – чувствительность масс-спектрометра. Зная калибровочный сигнал и сравнивая его с регистрируемым сигналом в ходе измерения, можно определить количество дегазированных атомов гелия N.

Концентрацию растворенного в образце гелия определяли по формуле:

$$C_{eff} = \frac{\sum_{i=1}^{m} N_i}{V_{O6p}}$$
(1.5)

где V_{Обр} – объем образца, N_i – число атомов гелия при і измерении, m – общее число измерений. Остаточную растворимость определяли, отжигая образец при температуре 1073К до полной дегазации.

Эффективный коэффициент диффузии атомов гелия образце В определяли ИЗ обработки экспериментальной зависимости потока десорбированных атомов гелия dN/dt от времени t. Теоретическое описание этой зависимости получено при решении диффузионной задачи (второго закона Фика) для дегазации в вакуум из образца в форме параллелепипеда с эффективным коэффициентом диффузии D_{eff}, предварительно насыщенного газом до некоторой равновесной концентрации C_{eff}, и имеет вид:

$$\frac{\mathrm{dN}}{\mathrm{dt}} = \frac{512 \cdot \mathrm{D}_{\mathrm{eff}} \cdot \mathrm{C}_{\mathrm{eff}}}{\pi^4} \sum_{\mathrm{m,n,k}\atop \mathrm{Heyer}} \frac{\delta_{\mathrm{n}} \delta_{\mathrm{m}} \delta_{\mathrm{k}}}{n^2 \cdot \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{k}^2} \left(\frac{b \cdot c}{a} \cdot \mathrm{m}^2 + \frac{a \cdot c}{b} \cdot \mathrm{n}^2 + \frac{a \cdot b}{c} \cdot \mathrm{k}^2\right) \exp\left(-\mathrm{u} \cdot \mathrm{D}_{\mathrm{eff}} \cdot \mathrm{t}\right) (1.6)$$

где $u = (\frac{n \cdot \pi}{a})^2 + (\frac{m \cdot \pi}{b})^2 + (\frac{k \cdot \pi}{c})^2$, δ – дельта функция, a, b, c – размеры

параллелепипеда.

Для больших времен наиболее существенный вклад вносит первый членом ряда, и аппроксимация зависимости потока от времени можно записать как:

$$\frac{\mathrm{dN}}{\mathrm{dt}} = \frac{512 \cdot \mathrm{D}_{\mathrm{eff}} \cdot \mathrm{C}_{\mathrm{eff}}}{\pi^4} \left(\frac{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}}{\mathbf{a}} + \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}}{\mathbf{b}} + \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{\mathbf{c}}\right) \exp\left(-\frac{\mathbf{t}}{\tau_{\mathrm{D}}}\right) \tag{1.7}$$

где $au_{\rm D} = \frac{1}{D_{\rm eff} \cdot \pi^2 \cdot \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}\right)}$ можно определить как время релаксации

диффузии, а саму аппроксимацию считать применимой для времен $t > 3\tau_D$.

Величину $3\tau_D$ можно использовать как теоретическую оценку времени насыщения образца газом и считать, что полное насыщение образца гелием достижимо за промежуток t $\approx 3\tau_D$.

Определяя исходную равновесную растворимость гелия в образце по (1.5) с учетом остаточной растворимости, согласно (1.6) методом наименьших квадратов находили коэффициенты диффузии гелия в образце, используя первые 300 членов ряда. Верхняя граница погрешности определения D_{eff} в экспериментах составляла 30%, погрешность определения растворимости C_{eff} – менее 15%. Характерная экспериментальная кривая дегазации приведена на рис. 1.6.



Рис. 1.6. Кривая дегазации гелия из образца. Температуры насыщения и дегазации Т=873К, давление насыщения P_H=1 МПа. 1 – эксперимент, 2 – аппроксимация данных по формуле (1.6) при больших временах дегазации.

Видно, что экспериментальные данные не могут быть описаны уравнением (1.6), даже учитывая много членов ряда. Это говорит о различных механизмах

диффузии, которые требуют расшифровки. Так, в установившемся режиме большие времена дегазации соответствуют диффузии из объема зерна исследуемой субмикрокристаллической керамики, а на начальной стадии измерения гелий десорбируется преимущественно из границ зерен, параллельно с изменением стехиометрии образца по кислороду, влияние которой на диффузию будет подробно описано в главе 3.

1.5.2. Зависимость растворимости одноатомного инертного газа в образце от давления насыщения

Проанализируем состояние термодинамического равновесия В двухфазной системе «газ-несовершенный кристалл» [36-38]. Пусть в общем случае кристаллическая решётка имеет т типов дефектов, концентрации которых не зависят давления газа над кристаллом (но могут зависеть от температуры системы), N_i - число позиций сорта j, из которых n_i позиций занято атомами газа (j = 1..m). В состоянии равновесия при постоянном давлении и температуре должно выполняться условие равенства химпотенциалов $\mu_{1g} = \dots = \mu_{ig} = \dots = \mu_{mg} = \mu_{g}$, где μ_{ig} - химический потенциал атомов газа. растворённых в позициях сорта j, µg - химический потенциал атомов в газовой фазе. Тогда:

$$\mu_{jg} = \frac{\partial G(P, T, n_{1g}, \dots n_{jg}, \dots n_{mg}, N_1, \dots N_j, \dots N_m)}{\partial n_{jg}} = \mu_g$$
(1.8)

где G(P,T,n_{1g},...,n_{jg},...n_{mg},N₁,...N_m) – термодинамический потенциал Гиббса кристалла, содержащего дефекты и атомы растворённого в них газа. Пренебрегая взаимодействием между дефектами из-за их малой концентрации, можно записать потенциал обычным образом:

$$G = G_0 + \sum_{j=1}^{m} n_{jg} g_{jg} - kT \ln W; \quad g_{jg} = E_{jg} - TS_{jg} + PV_{jg}$$
(1.9)

где G_0 – термодинамический потенциал Гиббса кристалла с дефектами в отсутствии газа, E_{jg} , S_{jg} , V_{jg} - изменение внутренней энергии, колебательной энтропии и объёма кристалла при внедрении атома газа в ј позицию, klnW=S_k –

конфигурационная энтропия, и $W = \prod_{j=1}^{m} \frac{N_j!}{n_{jg}!(N_j - n_{jg})!}$ – число различных

размещений атомов газа среди всех возможных позиций растворения.

Химический потенциал атомов инертного газа в газовой фазе при давлении Р и температуре Т определяется равенством [39]:

$$\mu_{g} = kT ln \left(\frac{P}{(kT)^{5/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^{2}}{m} \right)^{3/2} \frac{1}{\rho} \right)$$
(1.10)

где m – масса газа, $\rho = 2S + 1$ – кратность вырождения, а S – ядерный спин атома газа. Для атома гелия ⁴He S=0 и, соответственно, ρ =1.

Используя соотношения (1.8), (1.9), (1.10) и приближение Стирлинга для факториалов больших чисел, можно получить выражение для количества атомов газа, растворенных в позициях j-го сорта:

$$\frac{N_{j} - n_{jg}}{n_{jg}} = \exp\left(\frac{g_{jg} - \mu_{g}}{kT}\right)$$
(1.11)

Общая растворимость газа C_g в кристалле с учетом заполнения дефектов всех типов определяется равенством:

$$C_{g} = \sum_{j=1}^{m} C_{jg} = \sum_{j=1}^{m} \frac{C_{j}^{*} \cdot P \cdot f \cdot exp(-g_{jg}/kT)}{1 + P \cdot f \cdot exp(-g_{jg}/kT)}$$
(1.12)

где C_j^* – концентрация различных позиций для растворения, а $f = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{5}{2}}$.

При одном доминирующем типе дефектов (позиций для растворения) в предельном случае низких давлениях насыщения (n_g<<N):

$$C_{g} = C^{*} \cdot P \cdot f \cdot \exp(-g_{g}/kT)$$
(1.13)

а при высоких давлениях происходит полное заполнение дефектов атомами газа

$$C_g = C^* \tag{1.14}$$

1.6. Характеристики исследуемой цериево-гадолиниевой керамики с субмикрокристаллической структурой

Образцы исследуемой керамики были изготовлены в ИЭФ УрО РАН и любезно предоставлены для исследования профессором Ивановым В.В.

1.6.1. Методика изготовления образцов

Нанопорошки твердого раствора Ce_{1-X}Gd_xO_{2-X/2} с различной мольной долей гадолиния были синтезированы методом лазерного испарения мишени с помощью СО₂-лазера [40]. Мишени для лазерного испарения были приготовлены из смесей предварительно аттестованных порошков CeO₂ И Gd_2O_3 микронных размеров. После лазерного синтеза порошки седиментировались в изопропиловом спирте, чтобы удалить крупные частицы, размером более 200нм. Удельная площадь поверхности нанопорошков M^2/Γ , примерно 56 ЧТО соответствует среднему составила объемноповерхностному эффективному диаметру частиц d_{вет}=14.8нм. Методами анализа и электронографии было установлено, рентгенофазового что полученные порошки Ce_{1-X}Gd_XO_{2-X/2} являются однофазными твердыми растворами с кубическим типом решетки (период решетки а=0.5424нм для Х=0.2). Средний размер кристаллов, определенный методом Шеррера по уширению линий рентгеновской дифракции, составил d_x=19нм.

На основании анализа снимков в просвечивающем электронном микроскопе JEM-200 был сделан вывод, что частицы порошка имеют сферические формы и формы с правильной огранкой, включая кубическую. Средний геометрический диаметр частиц был оценен как dg=9.4нм с величиной стандартного отклонения, равной σ=1.7нм. Распределение части по размерам характеризовалось достаточно узким спектром: более 95% наблюдаемых частиц имели размер в интервале от 3 до 20нм. Поскольку средний размер частиц d_д оказывается значительно меньше среднего размера кристаллитов d_x, можно частицы порошка являются преимущественно заключить, что монокристаллами.

Из полученного нанопорошка образцы керамики прессовались в форме диска диаметром 30мм и толщиной 2мм магнитно-импульсным методом, при давлении около 200МПа. Далее проводилось сухое прессование порошков без каких-либо связующих добавок. Плотность прессовок составляла 40-55% от теоретического значения. Спрессованные образцы спекали на воздухе в электропечи, нагревая их со скоростью 2 град/мин до определенной максимальной температуры T_m и без выдержки охлаждая с той же скоростью. Полученные образцы керамик, спеченные при температурах T_m=(1100, 1200, 1300)°С, имели относительные плотности примерно равные 94%, 98% и 99.8%, Плотности образцов определяли соответственно. методом погружения, предварительно покрывая образцы защитной пленкой.

Анализ микроструктуры керамики по изображениям изломов образцов, полученных в сканирующем электронном микроскопе LEO 982, показал, что при увеличении температуры спекания T_m в диапазоне 1100–1300°С средний размер зерен возрастает примерно от 100нм до 300нм. Для керамики $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$, спеченной при T_m =1100°С, характерны поры разнообразной угловатой формы размером порядка микрометра на стыках зерен. Поры уменьшаются и исчезают с ростом температуры спекания, и при T_m =1300°С зерна приобретают четкую ограненную форму. Различий в микроструктуре образцов керамик с различным содержанием гадолиния (X=0.09–0.31) обнаружено не было. Изображение микроструктуры образца, спеченного при T=1300°С, приведено на рис.1.7 (взято из работы [40]).


Рис. 1.7. Вид изломов образца керамики, спеченной при температуре T=1300°C [40]. Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные образцы керамики Ce_{1-X}Gd_XO_{2-X/2} однофазны и имеют кубическую кристаллическую структуру типа флюорит, пространственная группа Fm3m.

1.6.2. Характеристики исследованных образцов до и после проведения термодесорбционных измерений

В настоящей работе в основном использовали образец $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$, с содержанием примеси гадолиния X=0.2, спеченного при температуре T=1300°C. Пористость образцов была изучена путем анализа изображений шлифов. Распределение пор в исследованном образце по размерам показано на рис.1.8.



Рис. 1.8. Гистограмма распределения пор по размерам в образце керамики $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$, спеченной при температуре 1300°С. По оси абсцисс отложен эффективный диаметр поры, вычисленный из площади поры, с дискретизацией 0.1мкм. По оси ординат – число пор, попавших в данный интервал диаметров. На вставке (а) приведен пример фотографии шлифа размером (50x50)мкм, использованного для численной обработки.

По результатам измерений объемная доля пор в образце составляет примерно 3.2%. Поры в основном имеют субмикронный размер, и сопоставимы со средним размером зерен в керамике, равным примерно 300нм.

Для определения большинства элементов и металлов дополнительно было проведено исследование химического состава методом ICP-MS (индуктивно связанной плазмы), а также восстановительное плавление в гелии для определения кислорода. Работа была проведена в ИХТТ УрО РАН, результаты показаны в таблице 1.1.

Элемент	% масс	Элемент	% масс	Элемент	% масс
Li	< 0.0001	In	< 0.000001	W	0.04
Be	< 0.000001	Sn	< 0.0001	Re	0.0004
В	< 0.0001	Sb	0.003	Os	0.000001
Na	0.06	Ι	< 0.00001	Ir	< 0.000001
Mg	0.009	Te	0.00015	Pt	0.0002
Al	0.004	Cs	< 0.000001	Au	0.00006
Si	0.002	Ba	0.03	Hg	< 0.00001
K	< 0.0001	La	0.05	T1	0.00015
Ca	0.05	Ce	64.0	Pb	0.0008
Sc	< 0.00001	Pr	0.01	Bi	0.0001
Ti	0.01	Nd	0.00004	Th	0.0004
V	0.000005	Sm	0.0003	Sr	0.00015
Cr	0.003	Eu	0.0025	Y	0.0004
Mn	0.003	Gd	19.0	Zr	0.003
Fe	0.01	Tb	0.007	Nb	0.0017
Со	0.002	Dy	0.000015	Мо	0.009
Ni	0.003	Но	0.00003	Ru	< 0.000001
Cu	0.002	Er	0.00005	Rh	< 0.000001
Zn	0.0006	Tm	0.00003	Pd	< 0.00001
Ga	0.002	Yb	0.008	Ag	0.001
Ge	< 0.000001	Lu	0.0006	Cd	< 0.000001
As	< 0.00001	Hf	< 0.00001	U	< 0.000001
Rb	0.00001	Та	0.001	0	18.0

Таблица 1.1. Результаты количественного химического анализа исследуемых образцов Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}.

*Содержание лантана, празеодима, тербия завышено из-за близости масс к массам изотопов основы. Пересчет главных металлов на оксиды приблизительно дает для CeO₂ 64:0.813=78.7%, и для Gd₂O₃ 19:0.8675=21.9%, а их сумма составляет 100.63%.

Экспериментальные исследования ПО термодесорбции гелия ИЗ предварительно насыщенной керамики проводили на двух типах образцов: отожженный вакууме нестехиометрический образец В с пониженным содержанием кислорода, и стехиометрический ПО кислороду образец, восстановленный нагревом на воздухе. Для оценки степени деградации измерений, воспроизводимости образцов В результате перехода от стехиометрического к нестехиометрическому по кислороду образцу и обратно, а так же выявления различий между двумя этими типами, был выполнен рентгеновский анализ на дифрактометре D8 DISCOVER. Результаты измерений образцов с различной стехиометрией по кислороду, после проведения экспериментов по дегазации гелия, приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Рентгенография стехиометрического и обезгаженного по кислороду образцов керамики Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}.

п	Стехиометрический	Отожженный в вакууме					
Параметр	образец	образец					
R – Bragg	3.254	3.048					
Spacegroup	225	225					
Cell Mass	688.449	688.449					
Cell Volume(Å ³)	159.568(24)	159.774(12)					
Wt%-Rietveld	100.000	100.000					
Cry Size Lorentzian(нм)	145.6 (68)	90.1(42)					
Strain G	0.000(33)	0.370(18)					
Crystal Density (г/см ³)	7.1643(11)	7.15511 (53)					
Preferred Orientation Spherical Harmonics							
Order	4	4					
k00	1	1					
k41	0.075(13)	0.067(13)					
Lattice Parameter (Å)	5.42394(27)	5.42627(13)					

Cry Size Lorentzian означает область когерентного рассеяния (ОКР), которую обычно связывают с характерным размером зерна в керамике. Обезгаженный по кислороду образец имеет заметно меньшую величину ОКР, и больший период решетки, чем стехиометрический образец.

Материал всех исследованных образцов однофазен – твёрдый раствор гадолиния в кубическом диоксиде церия. Образцы керамики, не участвовавшие в термодесорбционных исследованиях, имеют величину периода решетки 5.4247±0.0005Å и ОКР, равную 150±10нм.

1.7. Выводы

Кратко рассмотрены и систематизированы подходы К изучению взаимодействия гелия с твердыми телами. Перечислены наиболее широко образцов используемые методы насыщения гелием И последующей регистрации десорбирующегося потока. Рассмотрены различные ВИДЫ микросктруктур образцов и их влияние на условия проведения экспериментов. Обоснован выбор использованного в данной работе подхода, а именно, изучение поликристаллов диоксида церия с примесью гадолиния при растворении гелия в нём из окружающей газовой атмосферы, с последующей дегазацией в вакуум и регистрацией потока с помощью масс-спектрометра.

Подробно рассмотрен метод гелиевой дефектоскопии и его применимость для изучения температурных зависимостей растворимости и коэффициентов диффузии гелия в CGO керамике. Приведена принципиальная вакуумная схема экспериментальной установки, использованная для термодесорбционных экспериментов. Перечислены и описаны основные функциональные узлы и системы установки: регистрации десорбирующихся потоков гелия из образцов и калибровки по гелию; насыщения, дегазации и переброски образцов в вакууме; регулировка и контроль температуры образцов.

Детально описана методика проведения термодесорбционных измерений. Найдены необходимые времена насыщения и дегазации образцов, определены оптимальные режимы проведения экспериментов. Приведено решение диффузионной задачи для дегазации газа в вакуум из предварительно насыщенного образца в форме параллелепипеда, согласно которому обрабатывались экспериментально зарегистрированные потоки гелия из образца. Показано, что при дегазации из цериево-гадолиниевой керамики присутствуют как минимум два механизма диффузии. Приведена простая теоретическая зависимость растворимости гелия в образце от давления газовой фазы над образцом, которая была использована в дальнейшем при анализе экспериментальных данных и получения энергии растворения гелия в дефектах.

Экспериментально обнаружено сильное отклонение стехиометрии по кислороду при отжиге образцов керамики в вакууме, и последующее восстановление стехиометрии при отжиге на воздухе. Внешне это проявлялось в смене цвета образцов с белого на тёмно-синий, и обратно. Данный эффект чрезвычайно сильно влияет на растворимость и коэффициенты диффузии гелия, и его необходимо учитывать для корректности проведения термодесорбционных экспериментов и расшифровки полученных данных, а так же для воспроизводимости экспериментальных результатов.

Описана методика приготовления образцов, изготовленных в ИЭФ УрО РАН методом лазерного испарения. Используемые в термодесорбционных исследованиях образцы поликристаллической являлись керамикой Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}, с характерным размером зерна порядка 300нм, при этом зерна являются монокристаллами со структурой типа флюорит. Объемная доля пор в образце составляла примерно 3.2%, а средний размер пор сопоставим с размером Приведены результаты подробного зерна. количественного химического анализа, согласно которому примеси составляют менее 0.2% масс. Согласно результатам рентгенографии, образцы с различной стехиометрией – обезгаженные по кислороду и восстановленные на воздухе, так же как и исходные образцы – это однофазные твёрдые растворы замещения Gd в идеальной матрице CeO₂. Вместе с тем, нестехиометрические образцы имеют больший период решетки и существенно меньшую величину области Результаты когерентного рассеяния. рентгенографии исходных И восстановленных после отжига образцов (период решетки, величина области когерентного рассеяния) подтверждают обратимость изменения стехиометрии.

Глава 2. Метод молекулярной динамики и восстановление потенциалов для системы CGO

Метод МД применен для изучения трехкомпонентной системы диоксида церия с иновалентной примесью гадолиния. Рассмотрены основные процедуры метода для моделирования ионных кристаллов, в особенности для моделирования изолированных нанокристаллов в вакууме. Для ускорения расчета сил межчастичного взаимодействия использованы высокопроизводительные графические процессоры семейства Ati Radeon. Реализованы алгоритмы расчета в реальном времени в процессе МД моделирования векторов кристаллической решетки, поверхности формой аппроксимации октаэдра co обнаружения вакансий. Обсуждается скошенными вершинами, необходимость учитывать поверхностные явления при расчетах объемных макропараметров. Разработан собственный набор потенциалов взаимодействия для моделируемой системы CGO, проведено сравнение с известными наборами потенциалов других верификация авторов, а так же с экспериментальными температурными зависимостями периода решетки и проводимости.

2.1. Принципиальная схема работы метода МД

Метод ΜД наиболее В настоящее время является одним ИЗ распространенных методов в современной вычислительной науке. Он собой последовательное итеративное численное представляет решение классической задачи N тел в механике, и, в частности, позволяет изучать движение отдельных атомов/ионов, из которых состоит моделируемое вещество. При этом силы взаимодействия (электростатические и Ван-Дер-Ваальса) считаются суперпозицией парных взаимодействий, а динамика системы моделируется путем интегрирования уравнений движений Ньютона.

Метод МД в общем виде представляет непрерывный цикл, состоящий из: расчета сил, действующих на каждый ион; обновление скоростей и координат частиц; применение коррекций (обнуление общего импульса, термостат, баростат и т.д.); расчет интересующих микро- и макропараметров.

В данной работе для моделирования ионных кристаллов был использован метод МД в приближение жестких ионов (электронная оболочка жестко связана с ядром), в котором ионы представлялись материальными точками с зарядом и массой, с определенным парным потенциалом взаимодействия U_{IJ} между ними. Силу **F**_I, действующую на частицу со стороны других частиц, вычисляли как сумму градиентов независимых парных межчастичных потенциалов взаимодействий:

$$\mathbf{F}_{\mathrm{I}} = -\sum_{\mathrm{J}\neq\mathrm{I}} \nabla \mathrm{U}_{\mathrm{I}\mathrm{J}} \tag{2.1}$$

Потенциал взаимодействия U_{IJ} частиц "I" и "J" для ионных кристаллов часто записывают в виде суммы дальнодействующего кулоновского члена и некулоновских членов в форме Букингема:

$$U_{IJ}(r_{IJ}) = K_{E} \cdot q_{I} \cdot q_{J} / r_{IJ} + A_{IJ} \cdot exp(-B_{IJ} \cdot r_{IJ}) - C_{IJ} \cdot r_{IJ}^{-6}$$
(2.2)

где r_{IJ} – расстояние между частицами, K_E – электростатическая постоянная, равная 14.399644 eV·Å, q_I , q_J – эффективные заряды ионов, которые в общем случае могут быть нецелочисленными, A_{IJ} , B_{IJ} , C_{IJ} – параметры потенциала, описывающие отталкивание и дисперсионное притяжение, соответственно. При моделировании полагали, что катион-катионное взаимодействие только кулоновское из-за высокого заряда катионов, а при учете катион-анионного взаимодействия пренебрегали дисперсионным притяжением ($C_{IJ} = 0$). Данное приближение оправдано для ионных кристаллов с высокой степенью ионизации частиц. Широко используются так же и другие формы потенциала в/д: Леннард-Джонс, Морзе, Букингема со сплайнами [41].

Интегрирование классических уравнений движения Ньютона для "I" частицы проводили методом Эйлера с полушагом ("leapfrog" в англоязычной литературе) [42]:

$$\mathbf{v}_{\mathrm{I}}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}_{\mathrm{I}}(t - \Delta t/2) + \mathbf{F}_{\mathrm{I}}(t) \cdot \Delta t/m_{\mathrm{I}}$$

$$\mathbf{r}_{\mathrm{I}}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_{\mathrm{I}}(t) + \mathbf{v}_{\mathrm{I}}(t + \Delta t/2) \cdot \Delta t$$
(2.3)

где v_1 , r_1 – векторы скоростей и координат частицы соответственно, Δt – шаг времени при интегрировании (использовали шаг равный $3.5 \cdot 10^{-15}$ с), F_1 – вектор суммарной силы, действующая на частицу со стороны всех остальных частиц, m_1 – масса частицы. При моделировании методом МД наиболее интересны макропараметры, усредняемые по всей системе, а не траектории движения отдельных частиц. Поэтому интегрирование обычно выполняется обратимыми конечно-разностными схемами первого и второго порядка, к которым относится и метод Эйлера с полушагом. Обратимость схемы интегрирования по времени гарантирует сохранение консервативных величин, таких как общая энергии системы, суммарный импульс, момент импульса и других. Подробнее со схемами интегрирования уравнений движения, критериями сходимости, согласованности, точности и устойчивости можно ознакомиться, например, в книге [43].

Для устранения смещения системы моделируемых частиц как целого, вследствие накопления погрешностей вычислений, проводили коррекцию суммарного импульса. Для этого на каждом шаге моделирования вычисляли скорость центра масс P, и вычитали его из скорости каждой частицы I:

$$\mathbf{P} = \sum_{I=1}^{N} m_{I} \mathbf{v}_{I} / \sum_{I=1}^{N} m_{I}$$
(2.4)

Регулировку температуры проводили, масштабируя скорости частиц для получения заданной температуры. В течение короткого времени в начале моделирования или при переходе на другую температуру скорости масштабировались на каждом МД шаге. Далее масштабирование скоростей осуществлялось с периодичностью в 500 МД шагов, для компенсации изменения энергии системы вследствие накопления вычислительных погрешностей за этот промежуток времени, в течение первых 50 МД шагов. Таким образом, применялась некая модификация широко используемого квазиканонического диссипативного термостата Берендсена [44].

При моделировании с классическими периодическими граничными условиями (ПГУ), с суммированием сил по Эвальду, использовали кубическую ячейку и поддерживали заданное давление (обычно – одну атмосферу). Использовали баростат Берендсена [44], находя давление по формуле вириала и применяя простое масштабирование границ ПГУ ячейки со временем релаксации 1 ps.

2.2. Использование высокопроизводительных графических процессоров для ускорения расчета сил

Самой ресурсоемкой частью при моделировании ионных кристаллов является расчет дальнодействующих кулоновских сил, число вычислительных операций при этом пропорционально квадрату числа частиц. В данной работе для расчета сил использовали графический процессор [45], что, по сравнению с классической реализацией на центральном процессоре, позволяет ускорить расчет шага МД на два-три порядка величины.

Разработкой методики использования ГПУ для МД расчетов в нашей научной группе занимались, начиная с 2005 года, Поташников С.И. и Боярченков А.С. В работе [46] подробно описана реализация метода МД на графических процессорах семейства GeForce компании NVIDIA, используя архитектуру CUDA, в основном для периодических граничных условий с методом Эвальда [47] для расчета сил межчастичного взаимодействия. По экспериментальным данным восстановлены потенциалы взаимодействия для диоксида урана и диоксида плутония, исследованы их теплофизические и диффузионные свойства. Проведен детальный анализ влияния арифметики одинарной (32-bit) и двойной (64-bit) точности на погрешности расчета парных взаимодействий, предложен сил подход, согласно которому силы межчастичного взаимодействия рассчитываются с одинарной точностью с высокой скоростью, а интегрирование движения и расчеты макроскопических свойств выполняются с двойной точностью. В работе [48] подробно описана реализация метода МД для платформы Microsoft DirectCompute, которая совместима с графическими процессорами как компании NVIDIA, так и AMD семейства Ati Radeon. Изучались объемные и поверхностные свойства нулевых граничных нанокристаллов диоксида урана при условиях. Исследовалось накопление ошибок при длительном моделировании для

реализаций программ с одинарной и двойной точностью, их влияние на энергию, импульс и момент импульса нанокристалла, а так же алгоритмы коррекций суммарного импульса и момента для моделируемого нанокристалла как целого.

В настоящей работе был выбран указанный выше оптимальный подход, согласно которому все расчеты выполнялись на центральном процессоре с арифметикой двойной точности, и только для расчета сил межчастичного взаимодействия был использован графический процессор с арифметикой одинарной точности. Данный подход позволил использовать наработки, полученные в нашей научной группе ранее, значительно ускорить производительность метода МД в целом, но одновременно реализовать программный комплекс МД на основе простой и гибкой объектноориентированной среды Microsoft Visual Studio на языке с#.

Использование графических процессоров было реализовано на платформе DirectCompute. Исходный код для расчета сил был взят из [49] (находится в открытом доступе), и был модифицирован автором для расчета систем с произвольным числом сортов частиц. Расчеты в основном были проведены на видеокартах Ati Radeon 5870 и 6970. Программно взаимодействие с графическим процессором реализовано на основе динамически подключаемой библиотеки – dll (dynamic linked library). На каждом МД шаге в dll передаются координаты частиц, а на выход подаются компоненты силы, действующие на частицу, потенциальную энергию системы, а так же вектор давления (при моделировании при ПГУ). Для достаточно больших моделируемых систем, порядка 10000 частиц и более, вычислительные потери на передачу данных на ГПУ и обратно пренебрежимо малы по сравнению со временем расчета сил межчастичного взаимодействия.

2.3. Особенности моделирования нанокристаллов в вакууме

При моделировании нанокристалла в вакууме – так называемые нулевые граничные условия (НГУ) – к частицам, составляющим нанокристалл, не применяются никакие трансляции, как, например, при моделировании при

классических ПГУ. Преимуществом такого подхода является наличие свободной поверхности и все сопутствующие этому эффекты: образование дефектов Шоттки на поверхности и их миграция в объем материала, влияние поверхности на температуру плавления, возможность моделировать спекание нанокристаллов и так далее. Свободная поверхность при этом может принимать сложную равновесную форму, в отличие от моделирования 2d-slabs (чередующиеся бесконечные слои вещества и пустого пространства) при ПГУ. Однако наличие поверхности и её пространственная конфигурация приводит к усложнению алгоритмов работы программы МД, поскольку нанокристалл может вращаться, от него могут отлетать нейтральные молекулы, и необходимо разделять вклад поверхности и объема на рассчитываемые макроскопические характеристики.

2.3.1. Компенсация вращения нанокристалла

Накопление вычислительных ошибок приводит не только к смещению, но и к вращению нанокристалла как целого. Коррекцию данного вращения проводили на каждом шаге моделирования, вычисляя угловую скорость вращения нанокристалла как целого ω , связанную с моментом импульса системы L:

$$\mathbf{v}_{\mathrm{I}} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\mathrm{I}}$$
$$\mathbf{L} = \sum_{\mathrm{I}=1}^{\mathrm{N}} \left[\mathbf{r}_{\mathrm{I}} \times (\mathbf{m}_{\mathrm{I}} \mathbf{v}_{\mathrm{I}}) \right]$$
$$\mathbf{v}_{\mathrm{I}}^{\mathrm{c}} = \mathbf{v}_{\mathrm{I}} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\mathrm{I}}$$
(2.5)

где v_{I} , r_{I} – векторы скорости и координаты частицы "I", v_{I}^{c} – скорость частицы "I" после процедуры коррекции вращения. Если центр масс нанокристалла уже центрирован в нуле системы координат, то общий импульс системы не изменится в результате выполнения вышеуказанной процедуры. Однако, как будет показано ниже, даже при такой коррекции нанокристалл медленно вращается, вращением нельзя пренебречь И ЭТИМ при длительном моделировании (порядка сотен наносекунд). Причиной данного вращения служат не ошибки вычисления, а несимметричный массоперенос ПО поверхности нанокристалла. Особенно выражено данное вращение при высоких температурах и при релаксации поверхности в состояние равновесия.

2.3.2. Равновесная форма нанокристаллов с кристаллической решеткой типа флюорит

Кристаллическая решетка флюорита, которую имеют диоксид церия и твердые растворы гадолиния в нем, а так же диоксид урана, является кубической. Исходный нанокристалл создавался в форме куба с поверхностью типа (100), при этом для устранения заряда поверхности использовали такую электронейтральную элементарную ячейку, чтобы самый внешний поверхностный слой состоял из половины анионов от числа анионов в кристаллической объеме Собственно, плоскости нанокристалла. В экспериментальная работа [50] показывает, что в реальном кристалле поверхность (100) устроена именно таким образом. Тем не менее, наиболее энергетически выгодной поверхностью для кристаллической решетки типа флюорита является поверхность (111). На рис.2.1 показана релаксация исходно созданного кубического нанокристалла чистого CeO₂ в октаэдр с усеченными вершинами (так называемый Wulff shape), с поверхностью типа (111) на гранях и типа (100) на вершинах. Трансформация в октаздрическую форму при моделировании была также отмечена в [51], и для структурного аналога – диоксида урана – было продемонстрировано [52] подобное изменение формы нанокристалла в процессе моделирования. Экспериментально показано [53], что в монокристаллах UO₂ форма микроскопических полостей аналогична форме релаксированных нанокристаллов. Электронная микроскопия высокого разрешения [54] также подтверждает, что нанокристаллы CeO₂ имеют форму усеченного октаэдра.



Рис.2.1. Процесс релаксации нанокристалла CeO₂, состоящего из 12000 ионов, в процессе моделирования. Показана только катионная подрешетка.

Грани октаэдра, представляющие собой поверхность типа (111), практически всегда полностью заполнены и представляют собой идеальные кристаллические плоскости. Скошенные вершины октаэдра (плоскости типа (100)) наоборот, практически всегда дефектны, либо частично заполнены.

Указанный процесс релаксации формы нанокристалла приводит к наиболее значительному вращению нанокристалла, указанному в предыдущем разделе, вследствие неравномерного смещения ионов при формировании скошенных вершин октаэдра.

2.3.3. Определение векторов кристаллической решетки

Нанокристалл в процессе моделирования может вращаться с довольно низкой угловой скоростью. Данное вращение особенно заметно при длительном моделировании и при высоких температурах, и связано с неравномерным массопереносом по поверхности нанокристалла. Вследствие этого координаты узлов кристаллической решетки (для расчета концентраций вакансий, междоузельных ионов, и так же других поверхностных и объемных макропараметров) в мировом пространстве меняются со временем, и появляется задача рассчитывать их «на лету» в процессе моделирования.

Наиболее простым способом является расчет векторов кристаллических плоскостей. Катионная подрешетка наиболее стабильна, подвижность катионов на 4-6 порядков ниже подвижности анионов при температурах, близких к плавлению, поэтому векторы кристаллических плоскостей рассчитывались по координатам катионов во внутренней области нанокристалла, усредненным за 500 МД шагов. Строили по семь параллельных плоскостей в каждом измерении, координаты плоскости и вектор её нормали аппроксимировали по усредненным координатам катионов, и проводилось усреднение. Зная вектора кристаллических плоскостей, и определив координаты центрального катиона (точка пересечения плоскостей может находиться как в узле, так и в междоузлие катионной подрешетки), можно перейти к расчетам в «локальной» системе координат нанокристалла. Для этого координаты ионов пересчитываются из «мировой» системы координат в «локальную», используя координаты векторов кристаллических плоскостей в данный момент времени. Запоминая координаты ионов в этой «локальной» системе, и переводя текущие координаты ионов из мировой в локальную систему координат, можно устранить эффекты вращения нанокристалла при расчетах требуемых макропараметров. Особенно это актуально при длительном моделировании, для расчета коэффициентов диффузии катионов в объеме, на поверхности и в приповерхностных слоях, а так же на определение вакансий вдали от центра нанокристалла.

Пример расчета векторов кристаллических плоскостей и влияние вращения нанокристалла на макропараметры показан на рис.2.2.



Рис.2.2. Эволюция углов вращения кристаллических плоскостей моделируемого нанокристалла и среднего квадрата смещения (СКС) катионов. 1 – стандартный расчет СКС катионов через начальные и конечные координаты, 2 – СКС с коррекцией вращения, полученный из координат катионов в «локальной» системе координат кристаллической решетки. На оси справа отложены телесные углы вращения «локальной» системы координат.

Обработка кривой по классической формуле СКС без учета вращения (рис.2.2) дала бы вполне разумное значение коэффициента диффузии 1.7·10⁻⁹см²/с, хотя наклон связан исключительно с вращением нанокристалла, и диффузионные скачки катионов отсутствуют.

2.4. Динамическое определение поверхности нанокристалла

При моделировании систем с поверхностью, а именно нанокристаллов при НГУ и слоев или больших полостей при ПГУ, необходимо учитывать вклад поверхности в рассчитываемые объемные макро характеристики, и наоборот, поскольку подвижность ионов в указанных областях может отличаться на порядки, при одной и той же температуре. Поэтому корректное определение и описание областей нанокристалла (списка ионов), которые мы считаем за поверхность и за объем, необходимо обновлять в процессе МД моделирования. Поверхность при этом может деформироваться, а нанокристалл вращаться относительно своего центра масс. Метод статического задания поверхности, в виде набора поверхностных частиц или некоторой пространственной области в начале МД моделирования, пригоден для исследования/учёта поверхности

2.4.1. Учет влияния поверхности на объемную диффузию

Коэффициенты самодиффузии ионов, согласно теории случайных блужданий, рассчитываются через их средний квадрат смещения (СКС) как:

$$\lim_{t \to \infty} \left[\frac{1}{N} \sum_{I} \left(\mathbf{r}_{I}(t) - \mathbf{r}_{I}(0) \right)^{2} \right] = \mathbf{C} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{t}$$
(2.6)

где t – время моделирования, N – число части определенного сорта, которые участвовали в расчете СКС, r_I – радиус-вектор частицы I в нулевой (t=0) и произвольный момент времени t, D – коэффициент самодиффузии, k – константа Больцмана и Т – температура моделирования. Коэффициент С характеризуется размерностью и равен С=6 для диффузии по всем трем измерениям (объемная диффузия), и С=4 для двухмерной диффузии (по плоскости – поверхностная диффузия). В процессе МД моделирования при определенной температуре получают кривую СКС (набор точек рассчитанных значений СКС ОТ времени моделирования), проводят eë линейную аппроксимацию, и по углу наклона определяют коэффициент (само)диффузии.

Исследуемые в данной работе кристаллы диоксида церия с примесью гадолиния являются эффективными ионными проводниками, в которых

проводимость обусловлена наличием кислородных вакансий, компенсирующих иновалентную примесь. В связи с этим в литературе присутствуют множество результатов экспериментальных исследований проводимости, при этом экспериментальное определение непосредственно коэффициентов диффузии кислорода является намного более сложным. Коэффициенты хаотической самодиффузии ионов связаны с проводимостью соотношением Нернста-Эйнштейна [55]:

$$D = \frac{kT}{q^2 n} \sigma$$
 (2.7)

где σ – проводимость (удельная электропроводность), q – заряд носителей тока (ионов), n – концентрация ионов. Данное соотношение позволяет сравнивать коэффициенты диффузии, полученные в МД расчетах, и результаты физических экспериментов по проводимости.

Для расчета коэффициентов диффузии частиц, относящихся к объему макрокристалла, исключали вклад поверхностных ионов следующим образом. Релаксированный нанокристалл имеет симметричную форму октаэдра с усеченными вершинами, которую в грубом приближении можно описать сферой. Вращением нанокристалла в таком приближении можно пренебречь. На определенном шаге МД моделирования внутри кристаллита выбирали сферу радиуса R_I , и сферу большего радиуса $R_O > R_I$, которая, тем не менее, оставалась внутри нанокристалла, и отстояла от поверхности не меньше чем на период решетки (контролировалось визуально). Частицы, попавшие внутрь сферы R₁, обозначали как внутренние (или объёмные), и для каждой из них в процессе моделирования сохраняли координаты $\mathbf{r}_{I}(t)$. Если частица в процессе моделирования вышла за пределы сферы R₀, то ее исключали из расчета. Когда число исключенных частиц превышало 30% от исходного, проводили расчет среднего квадратичного смещения (СКС) ионов, и при необходимости, новую процедуру определения внутренних частиц. СКС как сумму квадратов разности текущего и исходного положения частиц вычисляли только для не исключенных из расчета частиц.

Такой метод расчета СКС позволил убрать вклад частиц, которые в течение моделирования вышли на поверхность кристаллита, и определить минимально необходимую длительность проведения МД расчетов. Типичный график СКС анионов от времени моделирования приведен на рис.2.3, он имеет пилообразных характер, а значение $\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = 0$ соответствует моменту нового определения индексов внутренних анионов.



Рис.2.3. График зависимости СКС анионов от времени моделирования для системы Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} из 8457 ионов при T = 2250K. 1 – расчетные данные, 2 – линейная аппроксимация. На вставке приведен пример выхода СКС конечного нанокристалла на плато в случае не учёта поверхности.

Например, для нанокристалла Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} из 39000 ионов при T=1600K, коэффициент диффузии кислорода, полученный по всем ионам в некоторой внутренней области, отмеченным в начале моделирования, равен D = $4.9 \cdot 10^{-10}$ м²/с. Если учитывать ионы, которые хоть раз вышли на поверхность, и исключать их из расчета СКС, то получим величину D = $3.3 \cdot 10^{-10}$ м²/с, что меньше вышеприведенной на 33%. Данное отличие может возрастать при уменьшении температуры (на поверхности ионам двигаться легче), а так же при уменьшении числа моделируемых частиц в нанокристалле (увеличивается отношение числа поверхностных частиц к объемным).

В принципе, можно показать, что СКС ионов любой конечной системы выходит на плато (в случае 2D слоёв при ПГУ – в направлении, перпендикулярном поверхности). На вставке на рис.2.3 приведен пример выхода СКС анионов на насыщение, при длительном времени моделирования, вследствие конечности нанокристалла. Поэтому в любом случае необходимо в какой-то момент времени заново запускать расчет СКС ионов.

Полученную в результате МД расчетов «пилообразную» серию линий СКС при данной температуре обрабатывали, усредняя обычным образом найденные из угла наклона кривой СКС коэффициенты диффузии.

2.4.2. Аппроксимация поверхности формой октаэдра с усеченными вершинами

Для более детального исследования поверхностных явлений и влияния поверхности на объемные макрохарактеристики необходимо определять поверхность динамически, в течение МД моделирования. В качестве наиболее общего определения введем определение поверхности как набора (списка) «поверхностных центров», с некоторыми координатами в мировом пространстве. Такое определение пригодно и для работы с внутренними поверхностями, например у пор.

Для систем типа флюорит подвижность катионов намного меньше подвижности анионов, поэтому для определения «поверхностных центров» использовали координаты катионов, усредненные за 100 МД шагов. Зная координаты всех катионов, усредненные за это время, отбирали катионы с числом ближайших соседей, меньшим 12 (характеристика именно системы типа флюорит, 12 ближайших катионов в идеальной кристаллической решетке), и создавали «поверхностный центр» с координатами этого катиона, и радиусом R_{S1} равным 0.6 периода решетки. Совокупность всех найденных поверхностных центров (сфер R_{S1}) будет являться поверхностью нанокристалла, которая какимто образом изменяется со временем. Таким образом, поверхностные центры практически совпадают с поверхностными катионами. Поверхностными анионами считались анионы, попавшие в любой из поверхностных центров, и

этот список состоит формально из анионов первого и второго поверхностных слоёв. Выделенные поверхностные катионы и анионы в центральной плоскости XY, а так же общий вид кристалла в форме октаэдра, показаны на рис.2.4.



Рис.2.4. Выделенная поверхность и объемная область нанокристалла в вакууме в двухмерной плоскости ХҮ. 1 – анионы, 2 – катионы, 3 – объемные анионы (по которым определяется объемная СКС), 4 и 5 – поверхностные анионы и катионы. R_{S1} – объем сферы вокруг поверхностного центра для определения поверхностных ионов, R_O – сфера для исключения анионов из расчета объемной СКС, R_I – сфера для начального выбора анионов во внутренней области для расчета объемной СКС. Справа внизу показан трехмерный вид отрелаксированного нанокристалла в вакууме.

При необходимости для более точного обнаружения поверхностных центров можно проверять число ближайших соседей и во второй координационной сфере. Это приведет к небольшому увеличению длительности расчетов. Для систем типа флюорит, с низкой подвижностью катионов, для достоверного

обнаружения поверхностных центров достаточно было проверять число соседних катионов в первом ближайшем окружении.

Список поверхностных центров позволяет описать поверхность произвольной формы. Если известно, что нанокристалл уже релаксировал в форму октаэдра с усеченными вершинами (например, убедились визуально), то можно проводить аппроксимацию поверхности данной формой. Октаэдр с усеченными вершинами имеет поверхности типа (111) и (100). Зная вектора кристаллической решетки (см. раздел 2.3.3), вычисляли вектора граней типа (100) и (111). Затем для каждой грани определяли поверхностные катионы, близкие к ней, и вычисляли координаты плоскости грани как среднее по координатам найденных катионов. Вектор нормали к плоскости оставался неизменным. Пересечение найденных плоскостей дадут координаты вершин полигонов, аппроксимирующих поверхность нанокристалла. В итоге получали координаты вершин шести четырехугольников, соответствующие граням типа (100), и восьми шестиугольников, соответствующих граням типа (111), как показано на рис.2.5.



Рис.2.5. Пример аппроксимации поверхности нанокристалла полигонами. Показана только катионная подрешетка нанокристалла из 6144 ионов. Красные четырехугольники аппроксимируют поверхность типа (100), а синие шестиугольники – поверхность типа (111).

Данную процедуру проводили на лету в течение моделирования каждые 500 МД шагов. Зная координаты вершин, можно определить площади соответствующих поверхностей, и отношение этих площадей, что является одним из определяющих параметров для катализа. Сдвигаясь перпендикулярно вглубь от поверхности, можно определить индексы ионов, лежащих на различных приповерхностных слоях, отдельно под гранями типа (100) и (111). Появляется возможность детально исследовать процессы растяжения–сжатия приповерхностных слоёв, подвижность ионов и дефектообразование на поверхностях различного типа, и многие другие параметры.

2.5. Потенциалы взаимодействия для системы Ce-Gd-O

2.5.1. Обзор существующих потенциалов взаимодействия

Парные потенциалы взаимодействия полностью определяют структурные и транспортные теплофизические и механические свойства моделируемой системы. На момент разработки потенциалов автором наиболее полный обзор существующих потенциалов взаимодействия для диоксида церия с различными иновалентными примесями, и их сравнение, было проведено в работе [56]. Сравнение проводилось по макропараметрам, полученным методом МД и статики решетки. Рассматривались период решетки, коэффициент теплового химического расширения (при нестехиометрии), расширения, модули упругости и энергии миграции кислорода. Некоторые потенциалы были созданы в приближении точечных ионов, а некоторые – в оболочечной модели. По результатам расчетов был сделан вывод, что ни один потенциал не в состоянии адекватно воспроизвести все экспериментальные данные. Но в потенциалы Gotte [57] показали лучшую целом. воспроизводимость экспериментально измеренных величин.

Вместе с тем, потенциалы Gotte непригодны для моделирования систем с поверхностью, такие как нанокристаллы при НГУ, 2-D slabs или полости при ПГУ. Потенциалы Gotte в приближении жестких ионов нестабильны для шага по времени 0.2фс (а для всех других потенциалов в расчетах был использован

шаг равный 3.5фс) при высоких температурах, нанокристалл при этом не плавился. Нестабильность проявляется в том, что поверхностные анионы при высоких температурах набирают достаточно кинетической энергии для того, чтобы «слипнуться», что обусловлено формой потенциала Букингема. Никакой обрезки потенциалов Gotte другие авторы при ПГУ не применяли, и, судя, например, по работе [58], где при ПГУ был использован шаг 0.5фс, для систем без поверхностей при ПГУ подобной проблемы для данных потенциалов нет.

Для системы CGO Cui с соавторами [59] получили потенциалы взаимодействия, используя квантово-химические расчеты, с последующей аппроксимацией в парные потенциалы в приближении жестких ионов с формальными целочисленными зарядами. Однако для подобного метода характерны завышенные создания потенциалов ПО сравнению с экспериментальными период решетки температура И плавления нанокристаллов. Вероятнее всего это связно с присваиванием ионам целочисленных зарядов.

Вместе с тем, для структурного аналога – диоксида урана – в литературе существуют множество потенциалов, а так же сравнительных обзоров потенциалов [60-62]. Показано, что наилучшие эмпирические потенциалы взаимодействия получаются при подгонке потенциалов под экспериментально измеренную температурную зависимость периода решетки, от комнатной температуры до температуры плавления. Поэтому было принято решение взять уже готовый набор потенциалов взаимодействия МОХ-07 [62] для диоксида урана, и подогнать его для системы СGO, используя экспериментальные значения периода решетки и температуры плавления, оставив неизменным потенциал кислород-кислород.

2.5.2. Модификация существующих потенциалов для диоксида урана под экспериментальные величины периода решетки и температуры плавления диоксида церия

Для получения параметров потенциалов системы CeO₂, подгонкой под экспериментальные данные исходного потенциала, в качестве нулевого

приближения использовали эмпирические парные потенциалы его структурного аналога - диоксида урана, восстановленные по высокоточным экспериментальным данным о тепловом расширении кристаллической решетки [62], и хорошо воспроизводящие термодинамические свойства диоксида урана в широком интервале температур. Эти потенциалы были получены в форме Букингема (2.2) с нецелым зарядом, катион-катионное взаимодействие полагалось только кулоновским, при учете катион-анионного взаимодействия пренебрегали дисперсионным притяжением. Для уже существующих в литературе потенциалов, с ненулевыми параметрами катион-катионного взаимодействия и с учетом дисперсионного притяжения в катион-анионном взаимодействии, проводили МД расчеты, используя как оригинальные потенциалы, так и принимая вышеуказанные параметры равными нулю. Сравнение результатов моделирования не выявило заметных отличий, хотя вычислительные затраты в первом методе (с полным расчетом взаимодействия) были заметно выше.

Варьировать заряды ионов удобно, вводя безразмерный множитель Q, на который умножаются формальные целочисленные заряды ионов q в (2.2). Параметры катион-анионного потенциала A_{IJ} и множитель зарядов Q для CeO₂ корректировали, сравнивая расчетные и экспериментальные значения постоянной решетки и температуры плавления моделируемых кристаллитов различных размеров. В первом приближении параметры Q и A_{IJ} для системы из 6144 частиц были подобраны под опорные экспериментальные данные, в качестве которых были взяты период решетки а=5.4130Å (при T=298K) [63], и температура плавления T_m =2873K [64].

Для полученного в первом приближении набора парных потенциалов методом МД для систем из 1500–20736 частиц строили зависимость температуры плавления от числа частиц кристаллита (рис.2.6), которую, в свою очередь, определяли по скачку удельного объема.



Рис.2.6. Зависимость температуры плавления от размера нанокристалла. 1 – зависимость от N^{-2/3} (величина, обратная к площади поверхности), 2 – зависимость от числа частиц N, 3 – аппроксимации.

Из данных на рис.2.6 следует, что для системы из N частиц зависимость $T_m(N)$ имеет явно нелинейных характер, тогда как зависимость $T_m(N^{-2/3})$ достаточно хорошо описывается прямой линией. Величина N^{-2/3} обратно-пропорциональна площади поверхности кристаллита в форме куба или октаэдра, поэтому линейный характер зависимости $T_m(N^{-2/3})$ указывает на определяющую роль поверхности в процессах плавления нанокристаллов.

По точке пересечения графика $T_m(N^{-2/3})$ с осью ординат определяли температуру плавления макрокристалла (для набора потенциалов в первом приближении). Уменьшая температуру плавления кристаллита из 6144 частиц на разницу между полученным значением для макрокристалла (3059К) и опорным экспериментальным (2873К), методом МД подгоняли под это значение параметры катион-анионного потенциала Q и A_{IJ} для CeO₂, и таким образом получили окончательный набор парных потенциалов.

Для короткодействующего потенциала взаимодействия Gd-O в соединениях $Ce_{1-X}Gd_XO_{2-X/2}$ модифицировали только параметр A_{IJ} в уравнении (2.2) подобным образом, взяв в качестве опорного экспериментального значения период решетки системы $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ а=5.4247Å (при T=298K) [65]. Оптимизированные параметры потенциалов взаимодействия исследуемой

трехкомпонентной системы Ce_{1-X}Gd_XO_{2-X/2}, которые далее будут обозначаться как KMKA12, приведены в таблице 2.1.

	Q	A _{IJ} , eV	В _{IJ} , 1/нм	C _{IJ} , eV [.] нм ⁶
0-0		50211.74 (ref)	55.2 (ref)	74.7961·10 ⁻⁶ (ref)
Ce-O	0.628	722.45	27.83855 (ref)	0
Gd-O		543.6734	27.83855 (ref)	0

Таблица 2.1. Параметры потенциалов для системы Ce_{1-X}Gd_XO_{2-X/2}.

(ref): параметр потенциала совпадает с параметром у исходного потенциала [62].

2.5.3. Верификация полученного набора потенциалов взаимодействия для системы CGO

Для верификации потенциалов проводили сравнение с известными экспериментальными данными для данной системы, а так же с известными в литературе наборами потенциалов других авторов.

Сравнение температурной зависимости периода решетки, полученного при расчетах методом МД для идеального стехиометрического CeO₂, с экспериментом и результатами расчетов других авторов, приведено на рис.2.7.



Рис.2.7. Температурные зависимости периода решетки а, рассчитанные методом МД, для различных потенциалов взаимодействия. Приведены также экспериментальные данные, обозначенные как Sims_Experiment [66]. «This work, IBC» обозначают результаты расчетов на нанокристаллах при НГУ с потенциалами КМКА12.

Период решетки рассчитывали, определяя числовую плотность ионов в некотором внутреннем объеме нанокристаллов. На рис.2.7 приведены экспериментальные данные [66], и результаты расчетов Xu [56], выполненные при ПГУ с потенциалами Gotte [57] и Grimes [67], наиболее близкие к что Можно заметить, экспериментальным данным. оптимизированные потенциалы КМКА12 дают наименьшую общую погрешность по сравнению с экспериментом. Результаты расчетов с потенциалами Inaba, выполенные Xu при ПГУ, и нами при НГУ, сходятся при температуре порядка 1400К, и дают заниженное значение периода решетки. Однако следует отметить, что в работе [68] сами авторы потенциалов Inaba приводят расчетное значение периода решетки (полученное при ПГУ) равное 0.5457нм при температуре T=1073K, тогда как расчеты Xu с теми же потенциалами Inaba дают значение 0.5441нм при той же температуре. Результаты наших расчетов величины периода решетки при НГУ намного ближе к результатам расчетов Xu.

Коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР), умноженный на фактор 10⁻⁶, Хи полагал неизменным в диапазоне (400-1400)К, поскольку период решетки практически линейный в данном диапазоне температур. Аналогичный расчет КЛТР с нашими потенциалами КМКА12 при НГУ даёт величину 14.5, который превышает экспериментальную оценку 11.6 на 20%. Наиболее близкую к экспериментальной величину КЛТР, равную 11.0, показали потенциалы Inaba при НГУ, с отличием в 5%.

Методом ΜД наиболее коэффициенты просто рассчитывать самодиффузии кислорода средний через квадрат смещения анионов. Коэффициент диффузии кислорода однозначно связан с ионной проводимостью согласно соотношению Нернста-Эйнштейна (2.7). Поскольку наиболее широкое применение исследуемая система СGO находит в качестве ионного проводника, подавляющее число экспериментальных работ посвящено ионной проводимости. Измерения исследованию методом импедансной спектроскопии позволяют определить проводимости объема зерен и границ зерен в поликристаллическом материале по отдельности, и таким образом провести сравнение с результатами МД расчетов в объеме нанокристаллов. Экспериментальные проводимости В объеме зерна, И проводимости, рассчитанные по коэффициентам диффузии, которые были получены методом МД с потенциалами KMKA12 и Inaba в объеме нанокристаллов, для системы $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$, приведены на рис.2.8.



Рис.2.8. Расчетные и экспериментальные проводимости в кристаллах $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$. Расчет методом МД был проведен в объемной области нанокристаллов в вакууме, состоящих из 39150 ионов, с потенциалами КМКА12 и Inaba. Для сравнения приведена величина коэффициента диффузии из работы [68] авторов потенциалов Inaba, пересчитанная в проводимость таким же образом. Экспериментальные проводимости в объеме зерна керамики, полученные методом импедансной спектроскопии, взяты из работ [69] (Avila-Paredes), и [70] (Zhang-2004).

Из графиков на рис.2.8 следует, что потенциал взаимодействия оказывает чрезвычайно сильное влияние на результирующий коэффициент диффузии (ионную проводимость). При этом разработанный автором потенциал взаимодействия КМКА12 показывает хорошее согласие с экспериментальными данными, как по абсолютным значениям проводимости, так и по энергии активации проводимости (диффузии). Основной причиной этому является, повидимому, качественный исходный потенциал для диоксида урана [62], и в частности, потенциал взаимодействия пары «кислород-кислород».

Более подробное обсуждение влияния распределения примести иновалентных катионов гадолиния при моделировании на коэффициенты диффузии кислорода, а так же сравнение общей и объемной экспериментальной проводимости, влияние границ зерен, и обсуждение результатов экспериментов по диффузии изотопов кислорода, будут приведены в главе 3.

2.5.4. Применимость парных потенциалов для моделирования дефектов в ионных кристаллах

В данной работе парные потенциалы взаимодействия остаются неизменными в течение всего МД моделирования. Однако в реальных кристаллах вблизи дефектов происходит не только релаксация кристаллической решетки (смещение положений ионов), что корректно учитывается методом МД, но так же и перераспределение электронной плотности. Последнее может приводить к заметному изменению эффективных зарядов ионов вблизи дефектов, что может приводить к ошибкам при моделировании процессов массопереноса, или вообще поставить под вопрос применимость указанной выше простой модели для высокодефектных систем, к которым можно отнести и системы с поверхностью.

Для выяснения электронной структуры, химической связи и оценки эффективных зарядов на ионах вблизи дефектов был проведен ряд первопринципных расчетов [71] на структурном аналоге диоксида церия – диоксиде урана. Исследовалось поведение электронной плотности вблизи анионной и катионной вакансии, а так же междоузельных ионов. Релаксацию кристаллической решетки вокруг дефекта, с учетом изменения эффективного заряда ионов, проводили методом МД. Выяснилось, что обусловленная дефектом деформация решетки минимизирует ИЛИ даже полностью предотвращает перенос электронной плотности между ионами непосредственно вблизи дефектов. Не обнаружено ни изменение валентности, ни заметное частичное окисление/восстановление катионов в ближайшем окружении дефекта. Вместо этого происходит плавное перераспределение электронной плотности в достаточно большой области вокруг дефекта. Эффективные заряды ионов при этом остаются практически неизменными, и это даёт основание полагать, что используемая в данной работе модель с неизменными эмпирическими парными потенциалами корректна.

2.6. Нахождение вакансий при МД моделировании

Задача об определении вакансии сводится к вычислению координат узлов подрешетки, и определению того, занят этот узел или свободен. Координаты ионов усредняли каждые N МД шагов для исключения тепловых колебаний. Определив, как было описано в 2.3.3, вектора плоскостей кристалла (нанокристалл в вакууме может вращаться) и точку их пересечения, рассчитывали массив узлов идеальной подрешетки ІО кислорода. Если в сферу с радиусом R < 0.25a, с центром в позиции IO_J не попал ни один ион кислорода с усредненными за N МД шагов координатами, значит, в этом узле IO_J находится вакансия. Для низких и средних температур, для примесных кислородных вакансий в системе CGO, удобно использовать для усреднения число N = 1000. Меньшие значения N = 200, 500 не дают отличий на средних и низких температурах, но приводят к увеличению вычислительных затрат, поскольку процедуру поиска вакансий приходится выполнять чаще. Для высоких температур или для обнаружения собственных (термических вакансий) необходимо уменьшать данный параметр, до периода тепловых колебаний (при использованном в настоящей работе шаге по времени это порядка 50-70 МД шагов), либо вообще проводить данную процедуру на каждом МД шаге.

При высоких температурах за большое время усреднения N ион кислорода может совершить несколько диффузионных прыжков, что приведет к некоторым ошибкам при расчете концентраций примесных вакансий. Ошибку можно оценивать, сравнивая общее число кислородных вакансий (во внутренней области в случае нанокристалла) с числом/концентрацией примесных вакансий, которое является константой в случае системы СGO, принимая во внимание появление вакансий при собственном разупорядочении при высоких температурах. Например, для потенциалов КМКА12 число вакансий при T=1800K превышает число вакансий для низких температур на 20%, и можно полагать, что до указанной температуры число вакансий практически не меняется для всех рассчитанных температур вплоть до температуры

плавления, и концентрация вакансий при T=3100К превышает концентрацию вакансий при низких температурах менее чем на 20%. Температура плавления нанокристалла из 39150 ионов для потенциалов KMKA12 составляет T_m=2800K, а нанокристалла из 11600 для потенциалов Инабы T_m=3300K [72].

Чтобы обнаружить вакансию, необходимо убедиться, что в узле отсутствуют ионы, т.е. для каждого иона необходимо сравнить его координаты с координатами узла. Поскольку число узлов сопоставимо с числом ионов – получаем квадратичную зависимость от числа частиц, в плане вычислительных затрат. Оптимизировать расчеты и получить линейную зависимость вычислительных затрат от числа ионов в системе можно, используя метод цепочечной сетки. Данная процедура подробно описана, например, в книге Хокни и Иствуда [73].

2.7. Выводы

Рассмотрен метод молекулярной динамики и его применимость для моделирования исследуемой системы диоксида церия с примесью гадолиния. Приведена принципиальная схема работы метода МД, обсуждены особенности моделирования ионных кристаллов, выбор формы короткодействующих потенциалов взаимодействия, схемы интегрирования уравнений движения, использование термостата и баростата. Поскольку в ионных кристаллах с дальнодействующим кулоновским взаимодействием наиболее ресурсоемкой частью является расчет межчастичных сил, данный расчет производился с использованием высокопроизводительных графических процессоров семейства Ati Radeon на платформе Microsoft DirectCompute. Остальные МД расчеты, такие как интегрирование движения, нахождение поверхности, вакансий, расчеты макропараметров – проводились с двойной точностью на центральном процессоре. Данный гибридный подход позволил сохранить гибкость и относительную простоту кода программы, поскольку расчеты общего назначения довольно плохо распараллеливаются, но в тоже время ускорил время общего расчета шага МД примерно на три порядка по сравнению с реализацией метода МД полностью на центральном процессоре.

Подавляющее большинство расчетов в настоящей работе выполнено на изолированных в вакууме нанокристаллах. Обсуждены преимущества и недостатки такого подхода, и методологические особенности моделирования, такие как получение равновесной формы нанокристалла, компенсация его вращения, определение поверхности и учёт её влияния на объемные свойства вещества. Разработаны И реализованы алгоритмы расчета векторов кристаллических плоскостей, нахождения вакансий, аппроксимации поверхности нанокристалла полигонами в форме октаэдра с усеченными вершинами в реальном времени в процессе МД моделирования.

Проведен обзор существующих в литературе наборов потенциалов межчастичного взаимодействия для изучаемой трехкомпонентной системы GCO, И отсутствие потенциалов, удовлетворительно показано воспроизводящих экспериментальные макроскопические свойства. В связи с этим разработан оригинальный набор потенциалов КМКА12 на основе высококачественных полуэмпирических потенциалов для диоксида урана, путем подгонки под экспериментальную температуру плавления и период решетки при T=300K. Проведена верификация полученного набора потенциалов и сравнение с потенциалами других авторов. Разработанные автором потенциалы показывают хорошее совпадение с имеющимися в литературе экспериментальными результатами, а именно с температурной зависимостью периода решетки диоксида церия и ионной проводимостью кристаллов Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}.

Глава 3. Растворимость и диффузия гелия в цериевогадолиниевой керамике. Концентрация «свободных» кислородных вакансий.

В данной главе приведены экспериментальные результаты по растворимости и диффузии гелия в СGO керамике. Обнаружено и показано чрезвычайно сильное влияние нестехиометрии образцов по кислороду на результаты экспериментов. Для нестехиометрических образцов растворимость гелия уменьшается на четыре порядка, а коэффициенты диффузии наоборот, увеличиваются на четыре порядка, сравнению стехиометрическими образцами. по co Максимально достигнутая величина растворимости гелия составила 4·10¹⁹см⁻³. Температурные зависимости растворимости гелия в стехиометрических образцах имеют ступенчатый вид с выходом на плато, что говорит о последовательном заполнении атомами гелия доступных позиций для растворения. Концентрация позиций для растворения гелия, в свою очередь, зависит от температуры образца. статистической Используя аппарат термодинамики И ΜД моделирования, показано, что позициями для растворения гелия выступают примесные анионные вакансии, окруженные только ионами церия. Методом МД построены температурные зависимости концентраций вакансий различного типа (по числу ионов примеси в ближайшем окружении), подробно изучено влияние потенциалов взаимодействия и способов распределения примесных ионов Gd в моделируемой системе. Получена энергия образования «свободных» анионных вакансий, равная 0.26эВ, и отрицательная энергия растворения атомов гелия в них, равная (-0.32) эВ. Последняя, в свою очередь, говорит о сильной связи атомов гелия в СGO керамике.

3.1. Нестехиометрия образцов по кислороду

Необходимым свойством экспериментов является воспроизводимость результатов измерений. Было обнаружено, что при вакуумировании образцов СGO они достаточно легко теряют кислород. Внешне это проявляется как изменение цвета образцов, с ярко-белого на оттенки синего, вплоть до черносинего цвета, в зависимости от температуры, времени нагрева и глубины вакуума. Отжиг на воздухе восстанавливает исходный цвет образца, таким образом, процесс является обратимым.

Нестехиометрия образца по кислороду оказывает существенное влияние на растворимость и коэффициент диффузии гелия в нем. Как будет показано ниже, в нестехиометрическом образце растворимость гелия на четыре порядка меньше, а КД на четыре порядка больше, чем в стехиометрическом. Стабильную воспроизводимость результатов измерений удалось добиться только с учётом вышеуказанной особенности образцов.

С учетом нестехиометрии формула цериево-гадолиниевой керамики может быть записана как $Ce_{1-X}Gd_XO_{2-X/2-\delta}$, где δ и есть степень нестехиометрии. Оценку этой величины мы проводили с помощью оптического манометра (OM). Предварительно восстановленный на воздухе и насыщенный гелием, в присутствие одной атмосферы воздуха, стехиометрический образец, перебрасывался в ячейку дегазации, и нагревался в вакууме при температуре T=1073К не менее часа. Концентрация выделившегося гелия измерялась обычным образом с помощью масс-спектрометра, расширяя газ из ячейки дегазации в тройник перед масс-спектрометром. Затем оставшийся газ расширялся из ячейки дегазации в трассы до ОМ и сам ОМ. Зная объемы и предполагая, что из образца выделяется только гелий и кислород, легко определить количество кислорода, которое потерял образец. В результате серии экспериментов мы оценили величину нестехиометрии в $\delta = (0.015 \pm 0.003)$ для доступного нам вакуума порядка P=2·10⁻⁶Pa.

Измерения проводились на двух типах образцов – нестехиометрических, (обезгаженных по кислороду, черно-синего цвета) и стехиометрических (белого цвета). В первом случае образец отжигался в вакууме до предельно достижимого значения, насыщался гелием, и переброска из камеры насыщения в камеру дегазации (и обратно) осуществлялась в вакууме, без контакта с атмосферой. Во втором случае, в начале каждого измерения образец предварительно нагревался на воздухе при T=1073K не менее часа, для
восстановления исходной стехиометрии. Затем, не откачивая воздух, в ячейку насыщения подавалось нужное количество гелия. Насыщение, таким образом, проводилось при нормальном парциальном давлении кислорода. Переброска образца в ячейку дегазации осуществлялась так же в вакууме, а обратно – через воздух. Время насыщения подбиралось экспериментально и составляло примерно трое суток при T=673K, процесс дегазации при диффузионных измерениях длится примерно такое же времени. При измерениях интегральной растворимости проводился нагрев образцов в ячейке дегазации в течение часа при T=1073K, а поскольку образец теряет кислород и коэффициент диффузии гелия увеличивается на порядки, этого времени оказывается достаточно, чтобы полностью дегазировать гелий из образца. Последующий нагрев при той же температуре не давал заметный вклад в общую растворимость.

Дополнительно был изучено влияние паров воды на растворимость гелия. Для этого вода в небольшом количестве либо добавлялась в ячейку насыщения и присутствовала в процессе насыщения, либо наоборот, предварительно вымораживалась путём охлаждения трассы, связанной с ячейкой насыщения, жидким азотом. Заметного влияния паров воды на итоговую растворимость гелия не обнаружено.

При нагреве образцов в вакууме происходит обратимая потеря кислорода. На каждую улетающую с поверхности молекулу кислорода приходится две анионные вакансии и четыре электрона, которые остаются кристалле. Избыток свободных электронов приводит к образованию F-центров, причем электроны активнее захватываться анионными вакансиями, окруженными должны преимущественно катионами Ce^{4+} , а не Gd^{3+} . Другим возможным механизмом утилизации электронов в образце могло бы быть окисление некоторых катионов Ce^{4+} до Ce^{3+} . Однако, чистый оксид церия Ce_2O_3 (ионы церия Ce^{3+}) имеет желтоватый цвет, тёмно-синий, характерный а не для ряда анионодефицитных кристаллов с образованием F-центров. По результатам исследования спектров ЭПР монокристаллов CeO₂ с примесью Gd [74], спектры ионов Ce³⁺ не наблюдаются, и авторы считают, что это связано с локализацией электронов на кислородных вакансиях с образованием F-центров.

3.2. Растворимость гелия в зависимости от температуры и давления насыщения

Если в кристалле доминирует один тип дефектов, то растворимость газа, согласно (1.12), выражается как:

$$C_{g} = \frac{C^{*} \cdot P \cdot f \cdot exp(-g_{g}/kT)}{1 + P \cdot f \cdot exp(-g_{g}/kT)}$$
(3.1)

при этом для малых давлений насыщения концентрация растворенного гелия пропорциональна давлению насыщения, а для больших давлений равна концентрации «ловушек» – позиций для растворения гелия.

Сразу необходимо отметить, что данная формула не учитывает сильное взаимодействие между дефектами, реализующимися при концентрациях вакансий в наших образцах. Поэтому она количественно справедлива только для малых и больших концентраций дефектов, и экспериментально выход на плато происходит гораздо резче, чем можно получить при аппроксимации экспериментальных данных по формуле (3.1). Так же данная простая модель не может описать повторное появление плат, т.е. повторное заполнение дефектов, уже занятых атомами гелия.

Приведенные в этом параграфе результаты относятся к интегральной растворимости, т.е. фактической растворимости, полученной в экспериментах при полной дегазации гелия из образцов, а не к растворимости, которую можно получить из теоретической формулы (1.6) при обработке данных по потоку десорбирующегося гелия.

3.2.1. Растворимость в нестехиометрических образцах, предварительно отожженных в вакууме

Выше было показано, что черно-синий цвет образца свидетельствует о захвате электрона вакансией и образовании F-центра. Нестехиометрические образцы интересовали нас в первую очередь потому, что нестехиометрия сильно влияла на воспроизводимость результатов. Поэтому было проведено только краткое исследование процессов растворимости и диффузии в нестехиометрических образцах, при одной температуре насыщения T=673K. Растворимость в нестехиометрических образцах приведена на рис.3.1.



Рис.3.1. Растворимость гелия в нестехиометрическом образце при температуре насыщения T=673K. 1 – экспериментальные данные, 2 – аппроксимация.

Растворимость гелия быстро выходит на «плато», что соответствует полному заполнению ловушек, и не меняется на всем исследованном диапазоне давлений насыщения. Скорее всего, в данном случае ловушками являются кислородные вакансии, окруженные катионами какой-либо неосновной примеси: Fe, Ca и другие – см. раздел 1.6.2.

3.2.2. Растворимость в стехиометрических образцах.

Насыщение образцов гелием проводили в присутствие кислорода в ячейке насыщения при нормальных условиях. Для этого оставляли ячейку насыщения и трассы до баллона с гелием не откачанными. Примеры изотерм растворимости гелия в стехиометрических кристаллах СGO [75, 76] приведены на рис.3.2.



Рис.3.2. Зависимости растворимости гелия в стехиометрических кристаллах от давления насыщения, для различных температур насыщения. На вставке приведена изотерма растворимости при 613К. 1 - линейный участок кривой, 2 – плато на кривых растворимости. На кривых 673К и 773К наблюдается два плато и выход на третье. Высоты плато кратные, что указывает на последовательное заполнение атомами гелия позиций для растворения. При высоких температурах нам не хватает давления насыщения, чтобы реализовать повторное насыщение плат. С ростом температуры положения плато сдвигаются в сторону больших давлений насыщения.

Для каждой температуры зафиксировано плато, но высоты плато зависят от температуры насыщения. Концентрация примесных кислородных вакансий фиксирована для исследованных температур и определяется концентрацией гадолиния в диоксиде церия. Приступая к исследованиям, мы предполагали, что концентрация позиций для растворения (высоты плат) будет фиксирована, и скорость выхода на плато, т.е. энергия растворения гелия, будет зависеть от температуры, как например, в случае с СМК палладием [28]. Однако по совокупности полученных данных мы выдвинули и далее будем доказывать предположение, согласно которому атомы гелия растворяются в кислородных вакансиях, в первом окружении которых находятся только катионы церия, и отсутствуют ионы гадолиния – назовем их «свободные» вакансии, поскольку они не ассоциированы с примесными катионами Gd. При данных температурах катионы в системах со структурой флюорит практически неподвижны, и равновесное распределение кислородных вакансий происходит исключительно за счет миграции анионов кислорода.

Согласно (3.1) высота плато соответствует концентрации «свободных» анионных вакансий, а угол наклона при низких давлениях насыщения определяет эффективную энергию растворения гелия в них. Температурная зависимость приведена на рис.3.3.



Рис.3.3. Растворимость гелия на плато (1) и растворимость на линейном участке, приведенная к одной атмосфере (2). 3 – линейная аппроксимация.

Наблюдается изгиб на обеих кривых в районе T=400°C. На данных по проводимости в объеме зерна, равно как и общей проводимости для керамики с субмикронными зернами, зарегистрирован подобный изгиб, что очевидно связано с примесными анионными вакансиями и дополнительно свидетельствует о растворении атомов гелия именно в анионных вакансиях. Более подробно данный будет обсужден ниже, в разделах 3.5.2 и 3.6.

Из данных на рис.3.3 можно определить энергию образования позиций для растворения, т.е. «свободных» анионных вакансий, равную

 $E_{\rm F}=(0.26\pm0.04)$ eV. Угол наклона кривой для линейного участка дает эффективную энергию образования, равную $E_{\rm eff}=(-0.06\pm0.03)$ eV. Разность этих энергий будет определять энергию связи атома гелия в ловушке, которая отрицательна и равна (-0.32±0.07)eV. Это свидетельствует о достаточно сильной связи гелия с ионами кристалла CGO.

Помимо примесных анионных вакансий, возможными позициями для растворения гелия могли бы быть другие, не точечные, типы дефектов: дислокации, границы зерен и поры. Однако концентрации всех перечисленных типов дефектов **не зависят** от температуры, для той области температур, в которой проводилось исследование. Поэтому растворение гелия в любом из указанных типов дефектов не может объяснить рост величины "плато" на изотермах растворимости гелия, а значит, и рост числа позиций для растворения гелия, с ростом температуры.

3.3. Диффузия гелия

Обработку данных по потоку десорбирующегося из образцов гелия проводили согласно формуле (1.6). При этом формулу аппроксимировали численно, используя первые 300 членов ряда. В качестве C_{eff} использовали интегральную (фактическую, полную) растворимость гелия в образце.

3.3.1. Диффузия гелия в нестехиометрическом образце.

В обезгаженных по кислороду образцах Ce_{1-X}Gd_XO_{2-X/2-δ} (δ=0.015) характерны высокие скорости диффузии гелия. Пример потока десорбирующегося из образца гелия приведен на рис.3.4.



Рис.3.4. Типичная зависимость потока гелия, десорбирующегося из нестехиометрического образца СGO. Насыщение и дегазация проводились при T=773K, давление насыщения P=0.1MPa.

Коэффициенты диффузии в нестехиометрическом образце для температуры насыщения T=673К приведены на рис.3.5.



Рис.3.5. Зависимость коэффициентов диффузии гелия от давления насыщения в нестехиометрических (обезгаженных по кислороду) образцах. Температуры насыщения и дегазации равны T=673K.

В нестехиометрических образцах концентрация позиций для растворения мала, коэффициенты диффузии гелия по порядку величины характерны для обычного междоузельного механизма диффузии в отсутствие ловушек. Уменьшение

коэффициента диффузии при высоком давлении насыщения мы пока объяснить не можем.

Нестехиометрия по кислороду приводит к зарядовой компенсации, которая выражается в захвате электронов «свободными» вакансиями и образованию F-центров. По-видимому, атом гелия не может раствориться в подобной позиции. Поэтому в нестехиометрических образцах на четыре уменьшается растворимость, порядка И так четыре порядка же на коэффициенты диффузии увеличиваются гелия, ПО сравнению co стехиометрическими образцами. Положительным аспектом этого эффекта является TO, что при дегазации предварительно насыщенных стехиометрических образцов при высоких температурах, образец отдаёт кислород, становится нестехиометрическим, за счет этого увеличиваются коэффициенты диффузии, и полный выход растворённого в образце гелия происходит за гораздо более короткое время.

3.3.2. Диффузия гелия в стехиометрическом образце.





Рис.3.6. Поток гелия, десорбирующегося из стехиометрического образца СGO. Насыщение и дегазация проводились при T=673K. P=50atm.

Коэффициенты диффузии гелия в стехиометрическом образце, измеренные при различных давлениях насыщения образца при T=673K, во время дегазации при той же температуре, приведены на рис.3.7.



Рис.3.7. Эффективный коэффициент диффузии D_{eff} гелия (1) при дегазации из стехиометрического образца, при различных давлениях насыщения. (2) – аппроксимированные данные, с использованием экспериментально измеренных величин эффективной растворимости C_{eff}. Соответствующая изотерма растворимости (3) отложена по оси справа, для сравнения.

Вид изотермы эффективного коэффициента диффузии гелия от давления насыщения даёт основание предположить, что в данных образцах реализуется дефектно-ловушечный механизм диффузии. При этом зависимость D_{eff}(P) может быть описана следующим соотношением [77], так же, как, например, при диффузии гелия в субмикрокристаллическом палладии [78]:

$$D_{eff}(P,T) = \frac{D(T)}{1 + \frac{K_0 exp(B/kT)}{C^*} (C^* - C_{eff}(P,T))^2}$$
(3.2)

где D(T) – коэффициент диффузии в среде без «ловушек»; C^{*} – концентрация «ловушек», а именно «свободные» анионные вакансии; В – энергия связи атома гелия в «ловушке»; K₀ – постоянная. Результаты численной аппроксимации методом наименьших квадратов, используя экспериментальные значения

 $C_{eff}(P,T)$, дают значения $D(T)=(7.19\pm0.26)\cdot10^{-12}cm^2/c$ и $K_0exp(B/kT)=(5.01\pm1.07)\cdot10^{-20}cm^3$.

При малых давлениях насыщения $C_{eff} \ll C^*$ и, D_{eff} принимает минимальное значение, согласно (3.2). С ростом давления насыщения до $C^* \approx C_{eff}$ величина D_{eff} растет до некоторого постоянного значения и сохраняется до тех пор, пока сохраняется «плато» на зависимости $C_{eff}(P)$ (рис.3.7., правая ось ординат). Дальнейшее повышение давления насыщения приводит к новому росту C_{eff} и, согласно (3.2), к уменьшению D_{eff} , что и зарегистрировано экспериментально.

Уменьшение почти на четыре порядка концентрации «свободных» анионных вакансий при обезгаживании исходного образца до (δ =0.015), вследствие захвата электрона и образования F-центра, приводит к смене механизма растворимости и механизма диффузии, который уже не описывается соотношением (3.2).

3.4. Гелий как детектор «свободных» анионных вакансий в СGO керамике. Модель точечных дефектов для их описания

Анализ полученных экспериментальных данных по растворимости гелия, а так же литературных данных по ионной проводимости подобных образцов, позволил выдвинуть гипотезу о том, что гелий растворяется преимущественно в анионных вакансиях, окруженных только ионами церия. Плато на кривых растворимости гелия говорит о том, что все доступные позиции для растворения заняты. Кратность плат по абсолютной величине растворимости подтверждает повторное заполнение гелием одних и тех же ловушек. Позициями для растворения гелия являются анионные вакансии, поскольку: а) нестехиометрия чрезвычайно сильно влияет на растворимость и диффузию гелия, но при этом стехиометрия легко восстанавливается отжигом при нормальной атмосфере – значит, теряется кислород, а не, например, примесные катионы гадолиния; и б) на кривых растворимости гелия и ионной проводимости наблюдается изгиб при одинаковых температурах – при этом ионная проводимость обусловлена миграцией кислорода по анионным вакансиям.

Вместе с тем растворимость на «плато», т.е. концентрация позиций для растворения, растёт с ростом температуры, а по абсолютным значениям составляет порядка 1% от общей концентрации примесных анионных вакансий. Это означает, что только какая-то часть анионных вакансий может являться позициями для растворения гелия. В решетке типа флюорит, к которой относятся исследуемые образцы СGO керамики, анионная вакансия окружена четырьмя катионами. Поэтому можно выделить пять групп анионных вакансий, по числу примесных катионов гадолиния в первом окружении. Эффективный (относительно кристаллической решетки) заряд анионной вакансии равен "+2", а катиона Gd "-1" зарядов электрона, поэтому при низких температурах они притягиваются друг к другу и ассоциируют в комплексы. «Свободными» анионными вакансиями будет группа вакансий, окруженные только катионами церия, без катионов гадолиния в первом окружении.

Рассмотрим термодинамическую модель точечных дефектов для нахождения температурной зависимости концентраций «свободных» анионных вакансий в системе CGO, не ассоциированных с катионами Gd. Согласно общепринятыми представлениями (см., например, [36]), с ростом температуры распадаются примесно-вакансионные комплексы с большим числом Gd, или, другими словами, вакансии перемещаются в узлы кислородной подрешетки, в ближайшем окружении которых находится меньше катионов Gd. Обратимая реакция диссоциацией комплекса «примесный ион-вакансия» при увеличении температуры в терминологии Крёгера [79] записывается как:

$$(\mathrm{Gd}_{\mathrm{Ce}}\mathrm{V}_{\mathrm{O}})^{+} \to \mathrm{Gd}_{\mathrm{Ce}}^{-} + \mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{2+}$$
(3.3)

Найдем зависимость числа «свободных», неассоциированных с примесью, вакансий от температуры. Ограничимся приближением, согласно которому «свободная» вакансия образуется в результате реакции (3.3), хотя в решетке типа флюорит вакансия, находясь в комплексе (2Gd_{Ce}V₀)^x рядом с двумя ионами Gd, помимо прыжков в 4-х направлениях с образованием

комплекса $(Gd_{Ce}V_0)^+$, может прыгнуть еще в двух направлениях и стать «свободной». Рассмотрим только область примесной разупорядоченности, без учета образования термических анионных дефектов Френкеля. Необходимо решить систему из трех уравнений: обратимая реакция диссоциации комплекса (3.3), условие электронейтральности, и уравнение для полной концентрации примеси [Gd], которая для данного кристалла фиксирована и известна:

$$\begin{bmatrix} Gd_{Ce}^{-} \begin{bmatrix} V_{O}^{2+} \end{bmatrix} = K_{a} \begin{bmatrix} (Gd_{Ce}V_{O})^{+} \end{bmatrix}, K_{a} = C \cdot \exp(-\frac{E_{asn}}{kT}) \\ 4 \begin{bmatrix} V_{O}^{2+} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} (Gd_{Ce}V_{O})^{+} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Gd_{Ce}^{-} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} Gd_{Ce}^{-} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} (Gd_{Ce}V_{O})^{+} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Gd \end{bmatrix}$$
(3.4)

где K_a – константа реакции, E_{asn} – энергия ассоциации комплекса. Величины в квадратных скобках представляют собой атомные доли, равные отношению числа дефектов к числу узлов N_L соответствующей подрешетки S (катионной Ce или анионной O):

$$\left[X_{s}\right] = N_{X}/N_{LS}, \quad N_{LCe} = 2N_{LO}$$

$$(3.5)$$

Решением системы (3.4) будет температурная зависимость концентрации «свободных» вакансий:

$$\left[V_{O}^{2+}\right] = \left(\frac{\left[Gd\right] + 4K_{a}}{8}\right) \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{16K_{a}\left[Gd\right]}{\left(\left[Gd\right] + 4K_{a}\right)^{2}}}\right)$$
(3.6)

Предельными случаями данного решения будет случай высоких температур или низких концентраций примеси, когда все вакансии «свободны»:

$$K_{a} \gg [Gd]: [V_{O}^{2+}] \approx \frac{[Gd]}{4} = [V]$$
(3.7)

где [V] означает концентрацию всех примесных вакансий, и случай низких температур или высоких концентраций примеси, когда практически все вакансии связаны с примесью:

$$\mathbf{K}_{\mathbf{a}} \ll \left[\mathbf{Gd}\right] : \left[\mathbf{V}_{\mathbf{O}}^{2+}\right] \approx \mathbf{K}_{\mathbf{a}} \tag{3.8}$$

3.5. Метод молекулярной динамики для расчета концентраций «свободных» анионных вакансий

Система CGO является ионным кристаллом, что позволяет изучать её поведение методом МД. Используя подробно описанные в главе 2 процедуры и методы, можно рассчитать концентрации анионных вакансий всех пяти групп, аппроксимировать концентрации «свободных» вакансий найденным в параграфе 3.4. выражением, и провести сравнение с экспериментальными результатами по растворимости гелия на «плато».

3.5.1. Распределение катионов примеси Gd при МД моделировании. Способ создания и количественная оценка.

Влияние способа распределения примеси гадолиния (РГд) может оказаться чрезвычайно важным при МД моделировании: с одной стороны, из-за низкой подвижности катионов равновесное распределение примеси в МД при температурах ниже плавления недостижимо; с другой стороны, качество МД расчетов определяется количественной воспроизводимостью экспериментальных макропараметров. Более того, многие наборы парных потенциалов взаимодействия подгоняются под экспериментальные данные. Необходимо ввести некий численный критерий получившегося РГд, поскольку для формально одного и того же способа РГд, можно получить различные результаты даже для одних И тех же используемых потенциалов взаимодействия. Например, если создавать систему с изолированными ионами Gd, распределяя их случайным образом по одному, И пренебрегать расположением ближайших соседей замещаемого иона церия, то для высокодефектной системы Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} с большим X можно получить произвольное количество комплексов Gd различного размера. Если локальное распределение примеси оказывает сильное влияние на макропараметры, то можно получать разные результаты для формально одного способа РГд.

Обычно систему с заданным X – концентрацией примеси – получают, замещая в исходной идеальной решетке CeO₂ требуемое число основных ионов Се ионами примеси Gd, и удаляя «лишние» кислороды. Независимо от конкретного способа создания моделируемой системы (распределения примеси и вакансий), для количественного описания получившегося в результате РГд вводили понятие «Gd комплекса» или просто комплекса. Два иона Gd образуют комплекс, когда первый ион Gd находится в ближайшем катионном окружении второго, т.е. на расстоянии $a/\sqrt{2}$ в идеальной решетке флюорита, где а – период решетки. Следующий ион Gd считается принадлежащим этому комплексу, если он попадает в ближайшее окружение любого из Gd, входящего в комплекс. Размером комплекса будем называть число ионов Gd, из которых этот комплекс состоит. Процедуру определения Gd комплексов проводили на резко охлажденной до 100К и отрелаксированной в течение 10000 МД шагов системе, по усредненным за 1000 MD шагов координатам ионов.

Катионы в системах типа флюорит чрезвычайно малоподвижны, что делает невозможным получение равновесного распределения Gd в MД, особенно в объеме кристалла, уже при температурах не намного ниже температуры плавления, за доступные на настоящий момент времена моделирования (микросекунды). Поэтому РГд в настоящей работе задавали при создании моделируемой системы, и сравнивали влияние РГд на измеряемые микро- и макропараметры.

Необходимо разделить понятия способа распределения примеси Gd и собственно получившегося в итоге РГд. Способ распределения ионов Gd – это метод, которым мы замещаем основные ионы на ионы примеси при создании системы. Нужно подчеркнуть, что, например, распределяя ионы Gd по одному, в результате совсем не обязательно получится РГд, в котором присутствуют только комплексы Gd, состоящие из одного иона Gd.

В данной работе мы исследовали три способа распределения – изолированные ионы Gd, парные ионы Gd и счетверенные ионы Gd. Распределение со счетверенными ионами Gd создавали таким образом, чтобы в ближайшем окружении аниона (позиции в идеальной подрешетке кислорода) находились только ионы Gd. Последний тип РГд был выбран по двум причинам. Во-первых, он заведомо искусственный, и можно ожидать, что при сильном влиянии РГд на макропараметры мы получим максимальное отклонение от значений макропараметров для других РГд. Во-вторых, несмотря на большое число частиц моделируемой системы, для изолированных и парных РГд отсутствовали позиции в кислородной подрешетке, окруженной только ионами Gd, поэтому найти доли вакансий, окруженных четырьмя ионами Gd, а тем более построить температурную зависимость вакансий такого типа, не представлялось возможным.

На рис.3.8 приведены полученные в результате расчетов зависимости числа Gd комплексов (Number) от размера комплекса (Size) для всех трех способов создания РГд для нашего набора парных потенциалов, до и после цикла моделирования, для всего кристалла (total) и только для внутренней области (volume). Моделируемые системы состояли из 39150 ионов.



Рис.3.8. Зависимость числа Gd комплексов от размера комплекса (числа ионов Gd в комплексе) для различных РГд. Цифры справа обозначают размер максимального комплекса в кристалле (в скобках – после цикла моделирования).

На рисунке для данного размера комплекса столбики слева относятся к общему числу комплексов, справа – к комплексам, в которых хотя бы один из ионов Gd попадает во внутреннюю область кристалла. Широкие столбики построены для исходно созданной системы, узкие столбики - для системы после цикла моделирования.

Из рис.3.8 видно, что РГд в течение цикла моделирования неизменно во внутренней области, а на поверхности нанокристалла слегка меняется. На поверхности для изолированного РГд число одиночных комплексов

уменьшается, а число парных комплексов возрастает; для парного РГд наоборот - растет число одиночных комплексов и уменьшается число одиночных. Для счетверенного РГд число комплексов с четырьмя Gd на поверхности существенно уменьшается, и увеличивается число комплексов с одним, двумя и тремя ионами Gd. Для изолированного РГд в кристалле наблюдаются несколько больших по размеру комплексов (порядка сотни ионов Gd), имеющие сложную вытянутую пространственную форму. Для остальных РГд число и размер больших комплексов существенно меньше.

Исходя из динамики распределения примеси на поверхности и наличия больших по размеру Gd комплексов, мы полагаем, что в реальном кристалле в равновесии должны сосуществовать комплексы с одним и двумя Gd, а так же присутствуют комплексы, состоящие из десятков и сотен ионов Gd, что косвенно подтверждается экспериментальными исследованиями [80, 81].

3.5.2. Влияние распределения гадолиния на коэффициенты диффузии анионов. Сравнение с экспериментальными данными по проводимости.

Коэффициенты диффузии (КД) кислорода D в координатах Аррениуса и их отклонения |ΔD|/D в процентах для потенциалов КМКА12 (см. раздел 2.5.) для всего исследованного интервала температур приведены на рис.3.9.



Рис.3.9. Зависимость коэффициентов диффузии кислорода для различных распределений гадолиния от обратной температуры. (ref) обозначает данные для потенциалов Инабы, взятые из работы [82]. По оси справа отложен модуль относительного отклонения коэффициентов диффузии указанного РГд от коэффициентов диффузии для изолированных ионов Gd, для потенциалов КМКА12.

Из данных на рис.3.9 следует, что для различных РГд КД отличаются слабо, для обоих наборов потенциалов (несмотря на существенное различие в величинах самих коэффициентов). Отклонения КД (| Δ D|/D, %) максимальны для средних и низких температур, но не превышает 25%. Значение КД (ref на рис.3.9) из работы [82] намного превышает величины КД, полученные нами для обоих типов РГд для потенциалов Инабы. Подобная завышенная оценка была отмечена нами и для периода решетки в случае чистого CeO₂ в работе [72].

На зависимости КД для потенциалов КМКА12 при увеличении температуры хорошо видны изгиб кривой при переходе от примесного к собственному разупорядочению (T~1800K), и затем плавный изгиб при суперионном переходе (T~2200K). Для потенциалов Инабы суперионный переход не наблюдается, в том числе и для чистого CeO₂, переход к собственной разупорядоченности практически незаметен. Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что для какого-то определенного набора потенциалов межчастичного взаимодействия тип РГд практически не влияет на КД анионов.

В литературе присутствует очень много данных по ионной проводимости керамики, и практически отсутствуют данные собственно по КД кислорода, что связано с известными экспериментальными трудностями. Так, для сравнения с расчетными значениями КД необходимо разделять диффузию в объеме зерна и на границе зерна, что невозможно в экспериментах SIMS (вторичная ионная масс-спектрометрия), но осуществляется довольно легко при измерении проводимости методом импедансной спектроскопии.

Результаты наших расчетов КД для средних и низких температур мы пересчитывали в проводимость согласно (2.7). Единственные найденные нами прямые данные по диффузии кислорода, полученные Маннингом (Manning) с

коллегами [83] методом SIMS, были пересчитаны в проводимость аналогичным способом. При переводе расчетных значений КД в проводимость был использован фактический заряд кислорода, используемый в МД. При переводе значений из работы [83] был использован формальный целочисленный заряд кислорода равный "-2". Как следует из (2.7), уменьшение заряда приводит к уменьшению величины проводимости. Экспериментальные и рассчитанные в МД величины ионной проводимости приведены на рис.3.10.



Рис.3.10. Рассчитанные методом МД и экспериментальные (с префиксом (exp)) проводимости в координатах Аррениуса. Экспериментальные данные без всяких меток относятся к объемной проводимости и концентрации примеси X=0.2. "total" в подписи данных означает общую проводимость.

Расчеты диффузии во внутренней области нанокристалла следует сравнивать с объемной диффузией и проводимостью. Экспериментальные данные по объемной проводимости для кристаллов Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} названы по первым авторам работ: Avila-Paredes [69], Mogensen [84], Christie [85], Zhang [70]. Влияние границ зерен на проводимость уменьшается с ростом температуры, и согласно данным "Zhang, total" [86] проводимость по величине примерно равна объемной. В работе [85] показано, что при уменьшении размера зерна сопротивление границы зерна уменьшается. Общая

проводимость "Ivanov, total, submicron grain" керамики в работе [87], имеющей размер зерна примерно 250нм, практически совпадает по величине с объемной проводимостью. Образцы именно этой керамики с субмикронным размером зерна, исследовались в экспериментах по термодесорбции гелия.

Данные по диффузии изотопов кислорода "Manning, X=0.1, SIMS" [83] характеризуются большим разбросом значений, что в целом характерно для экспериментальных методик определения КД. Они выполнены на образцах с концентрацией примеси Х=0.1 и приведены, в том числе, для демонстрации корректности использования соотношения Нернста-Эйнштейна. Глубина проникновения изотопа составляет 0.07см, средний размер зерна для керамики можно оценить как 10µm=0.01см (см. например [85]) – таким образом можно полагать, что в экспериментах SIMS была измерена общая эффективная диффузия (внутри объема зерна и по границе зерна), и сравнивать её надо с общей проводимостью. Данные по общей проводимости для СGO керамики с X=0.1 были взяты в работе [69] и обозначены на графике как "Avila-Paredes, X=0.1, total". Всего приведены три значения, которые хорошо ложатся на прямую линию (две точки не показаны, чтобы не уменьшать масштаб рисунка). Экстраполяция данных по проводимости вверх по температуре приемлемо совпадает с экстраполяцией данных по диффузии кислорода.

На рис.3.10 видно, что абсолютные величины проводимостей, полученные в расчетах с потенциалами КМКА12, для всех РГд близки к экспериментальным данным. Значения КД для потенциалов Инабы выглядят существенно заниженными, и лежат даже ниже экспериментальных данных по общей проводимости для кристаллов с X=0.1. Заметен низкотемпературный (650К-750К) изгиб кривых на всех экспериментальных данных по объемной проводимости.

Расчетные и экспериментальные энергии активации диффузии (проводимости) Е_A, полученные при температурах выше 750К, приведены в таблице 3.1.

Источник	E _A ,eV	Источник	E _A ,eV	Источник	E _A ,eV	
IsolatedGd ^a	0.58	Inaba_PairGd ^b	0.81	Ivanov [87]	0.74	
PairGd ^a	0.58	Avila-Paredes	0.71	Avila-Paredes [69],	0.96	
		[69]		X=0.1		
OuadGd ^a	0.56	Christie [85]	0.63	Manning [83], SIMS,	0.90	
				X=0.1		
Inaba_IsolatedGd ^b	0.77	Zhang [70]	0.69			

Таблица 3.1. Рассчитанные методом МД и экспериментальные энергии активации Е_A.

^а, – обозначены результаты МД расчетов с потенциалами КМКА12 и Инабы, соответственно. Остальные данные – экспериментальные.

Расчетные энергии активации для различных РГд для одних и тех же потенциалов практически совпадают, что опять же говорит о слабом влиянии РГд на макропараметры. РГд практически не влияет так же и на полученный при МД расчетах период решетки [88]. Экспериментальные энергии активации для объемной проводимости (Avila-Paredes, Christie, Zhang) и для общей проводимости субмикронной керамики [87] хорошо соотносятся друг с другом. Эту величину можно принять равной 0.7eV, и она превышает на 0.1eV полученную в МД расчетах величину энергии активации, равную примерно 0.6eV для потенциалов KMKA12. В свою очередь, энергии активации для потенциалов Инабы превышают экспериментальные на эти же 0.1eV, притом, что абсолютные значения проводимости лежат существенно ниже.

В работе [85] приводится величина энергии активации диффузии 0.9eV для всего исследованного диапазона температур (6 точек в диапазоне (250÷500)°C) для керамики с размером зерна ~1µm. Тем не менее, на этих данных хорошо заметен изгиб; определенная нами энергия активации для всего диапазона равна 0.8eV, а при обработке только высокотемпературных точек мы получили энергию 0.63eV.

3.5.3. Примесные анионные вакансии различного типа.

Процедура обнаружения анионных вакансий подробно описана в разделе 2.6. Для каждой найденной вакансии определяли число катионов Gd в её ближайшем окружении. В решетке флюорита в первом окружении кислородной позиции находятся четыре катиона, соответственно можно определить пять типов вакансий – окруженных 0, 1, 2, 3 и 4 ионами Gd. Для каждой температуры рассчитывали долю вакансий n_K как число вакансий данного типа, с K ионами Gd в ближайшем окружении, деленное на общее число вакансий, и строили температурную зависимость n_K(T).

Для выяснения возможности получения моделировании при вакансий равновесного распределения ΜЫ закаляли (замораживали) нанокристалл из 39150 ионов с изолированным РГд (потенциалы КМКА12) с 2000К сразу до 700К (минимальная температура, при которой выполняли расчеты методом МД), и проводили моделирование в течении 40ns. Процесс релаксации анионных вакансий соответствующего типа показан на рис.3.11, где в зависимости от времени моделирования t приведены доли вакансий n, окруженных K (0, 1, 2, 3, 4) ионами Gd, а также отклонения δ_t долей вакансий n_t в момент времени t от их равновесного значения n_∞.



Рис.3.11. Отклонение доли вакансий, окруженных К ионами Gd, от их равновесных значений с течением времени. На вставке показаны непосредственно доли вакансий, в начале моделирования.

Из рис.3.11 видно, что процесс релаксации анионных вакансий всех рассмотренных типов (разброс отклонений δ для 0Gd большой, потому что абсолютное число вакансий, окруженных 0Gd, довольно мало) практически закончен на 3ns. Несмотря на это, для улучшения статистики и большей точности, при низких температурах порядка 700К, длительность моделирования составляла 4000000 МД шагов или 14ns.

При МД достигается равновесное распределение анионных вакансий. Поскольку с точки зрения эксперимента описанная выше процедура – это закалка керамики с наибольшей теоретически возможной скоростью, то есть основание полагать, что в реальных образцах при любых условиях распределение анионных вакансий также равновесное. Распределение примесных катионов Gd, конечно, может оставаться неравновесным.

РГл Для каждой температуры моделирования для различных анионных вакансий типов. Температурные рассчитывали число всех зависимости долей вакансий n с различным числом K=(0, 1, 2, 3, 4) ионов Gd в ближайшем окружении, для потенциалов КМКА12, приведены на рис.3.12. Для исследованного нанокристалла из 39150 ионов во внутренней области находилось примерно 400 примесных вакансий, и около 8000 узлов анионной подрешетки.



Рис.3.12. Температурная зависимость долей вакансий n с числом К ионов Gd в ближайшем окружении. Горизонтальные линии показывают доли узлов анионной подрешетки, окруженные К числом Gd (обозначено цифрой слева от линий).

На рис.3.12 видна общая тенденция, совпадающая с общепринятыми термодинамическими представлениями, согласно которой с ростом температуры распадаются примесно-вакансионные комплексы с большим числом Gd, или, другими словами, вакансии перемещаются в узлы кислородной подрешетки, в ближайшем окружении которых находится меньше катионов Gd.

Для парного и изолированного РГд доля вакансий, окруженная 2 и 3 Gd, уменьшается, а доля вакансий, окруженная 1 и 0 Gd, увеличивается с ростом температуры. Для счетверённого РГд доля вакансий, окруженной 1 и 2 Gd, сначала растет, т.к. при прыжке вакансии с 4 Gd в любом направлении вблизи нее остается как минимум два иона Gd. Если, в случае со счетверённым РГд, перевести доли вакансий и узлов, окруженных четырьмя ионами Gd, в абсолютные концентрации, то окажется, что для низких температур (T=700K) практически во всех узлах анионной подрешетки с 4 Gd вокруг находятся вакансиями.

В первом приближении доли вакансий для низких и средних температур можно аппроксимировать прямыми линиями в координатах Аррениуса. Угол наклона этой линии определяет энергию образования вакансии данного типа $E_{\rm K}$, окруженную K ионами Gd. Энергии образования вакансий всех типов для всех РГд приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Энергии образования вакансий E_K, окруженных K ионами Gd, полученных для различных способов распределения ионов гадолиния.

РГд	$E_0(0Gd), eV$	$E_1(1Gd), eV$	$E_2(2Gd), eV$	$E_3(3Gd), eV$	$E_4(4Gd), eV$
Isolated Gd	0.195	0.050	-0.044	-0.058	
Pair Gd	0.196	0.069	-0.080	-0.070	
Quad Gd	0.129	-0.007	0.032	0.013	-0.022

"---" – данные не приводятся из-за отсутствия узлов, окруженных 4 Gd

Положительная энергия образования вакансий означает, что доля вакансий данного типа растет с ростом температуры.

Примесные анионные вакансии присутствуют в кристалле в силу требования электронейтральности, и их энергия образования тождественно равна нулю (вакансии имеются, и их количество не зависит от температуры). Эффективную общую энергию образования вакансий E(T) можно определить как:

$$E(T) = \sum_{K=0}^{4} n_{K}(T) \cdot E_{K}$$
(3.9)

Величина E(T) практически равна нулю для низких и средних температур при МД моделировании.

Потенциалы взаимодействия оказывают чрезвычайно сильное влияние на распределение анионных вакансий, т.е. на микроскопическом уровне, в отличие от макропараметров, которые могут примерно совпадать для разных наборов потенциалов взаимодействия. Например, для потенциалов Инабы доли анионных вакансий различного типа для системы из 11600 ионов приведены на рис.3.13.



Рис.3.13. Потенцалы Inaba. Температурная зависимость долей вакансий n_K с числом К ионов Gd в ближайшем окружении.

В данном случае во внутренней области находилось примерно 140 вакансий, обрабатывалось примесных И около 2750 узлов анионной Для Gd подрешетки. изолированных ИОНОВ распределение вакансий практически не зависит от температуры, а для парных Gd вообще наблюдается обратная зависимость – с ростом температуры увеличивается доля вакансий, окруженных 1 и 2 ионами Gd, и падает доля вакансий окруженная только ионами Се. Подобное поведение противоречит общепринятым термодинамическим представлениям. Совпадение числа доли вакансий данного типа с числом доли узлов подрешетки этого же типа означает, что вакансии распределены по узлам равномерно.

Мы полагаем, что причина подобного поведения кроется в парных потенциалах взаимодействия. Сравнение потенциалов КМКА12 и Inaba дано на рис.3.14.



Рис.3.14. Общая энергия взаимодействия (кулоновская + некулоновская) от расстояния между ионами. Вертикальными линиями показано примерное расстояние между парами «катион-кислород» и «кислород-кислород».

В случае потенциалов Инабы энергия отталкивания пары «кислородкислород» превышает энергии отталкивания пар «кислород-катион», поэтому кислороды выталкивают друг друга в ближайшую вакансию, не обращая внимания на ближайшее катионное окружение вакансии. Яма потенциала Инабы "О-О" смещена вправо на расстояние 0.475нм, глубина составляет всего -0.00088eV. Подобная «жесткость» потенциала кислород-кислород, повидимому, обуславливает и низкие значения коэффициентов диффузии, и практически незаметный изгиб на графике КД при переходе от примесного к собственному разупорядочению при повышении температуры.

3.5.4. Сравнение результатов МД расчетов и экспериментов по термодесорбции гелия.

В таблице 3.2 приведены энергии образования «свободных» анионных вакансий, полученных линейной аппроксимацией в координатах Аррениуса. Согласно модели точечных дефектов из раздела 3.4, можно определить эту величину более точно, аппроксимируя результаты МД расчетов формулой (3.6). «Свободные» вакансии в терминологии МД расчетов соответствуют вакансиям, окруженным только ионами Се, или 0 ионами Gd. Приведем выражение (3.6) к доле вакансий n₀ с 0 ионами Gd в ближайшем окружении:

$$n_{0} = \frac{\left[V_{0}^{2+}\right]}{\left[V\right]} = 0.5 \cdot \left(1 + f(T)\right) \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4f(T)}{\left(1 + f(T)\right)^{2}}}\right),$$

$$f(T) = C \cdot \exp(-\frac{E_{asn}}{kT})$$
(3.10)

Для изучения влияния концентрации примеси X в моделируемой системе на темпы диссоциации комплексов «примесный ион-вакансия» были проведены МД расчеты нанокристаллов с X=0.1, 0.05 и 0.01 с парным РГд и числом частиц порядка 12000. Температурные зависимости долей вакансий n_0 для указанных выше систем, а так же для системы с X=0.2 с парным РГд (из рис.3.12), вместе с аппроксимацией этих данных согласно (3.10), приведены на рис.3.15.



Рис.3.15. Температурные зависимости «свободных» вакансий, с 0 ионами Gd в ближайшем окружении, для систем Ce_{1-X}Gd_XO_{2-X/2} с разным количеством примеси X. Аппроксимация данных согласно формуле (3.10) показана сплошной линией. Вертикальной линией показана примерная область перехода из области примесного к области собственно разупорядочения, согласно данным по диффузии анионов.

Там же приведены результаты расчетов для системы СGO с X=0.1 для потенциалов Cui [59], полученные первопринципными методами И аппроксимированные в приближении жёстких ионов с целочисленными зарядами. Этот набор потенциалов выглядит аналогично потенциалам КМКА12 (см. рис.3.14), а именно, имеет даже более глубокую яму для потенциала «кислород-кислород», порядка (-0.77)eV на расстоянии 2Å. Температура плавления нанокристалла из 12000 ионов с потенциалами Cui составляла (4350±50)К, а изменение удельного объема при плавлении $\Delta V/V = (13.6 \pm 0.2)\%$. Несмотря на меньшую энергию образования «свободных» вакансий, поведение температурной зависимости совпадает с зависимостями, полученными с потенциалами КМКА12. Доля вакансий, окруженных только ионами Се, увеличивается с ростом температуры, а доля вакансий с хотя бы одним ионом Gd в ближайшем окружении – уменьшается.

Можно непосредственно сравнить концентрации «свободных» вакансий, полученных в результате термодесорбционных экспериментов, с результатами МД моделирования. На рис.3.16 приведены концентрации «свободных» вакансий для потенциалов КМКА12, окруженных только ионами Се, и концентрации гелия на плато из раздела 3.2.2.





На низких температурах разница экспериментальных и расчетных концентраций составляет менее порядка. Концентрации анионных вакансий с другим числом Gd в первом окружении существенно превышают концентрации «свободных» вакансий. Экспериментальная энергия образования позиций для растворения гелия равна (0.26±0.04)eV, что немного превышает расчетную энергию равную (0.24±0.01)eV.

Причиной растворения гелия в вакансиях, окруженных только церием, по всей видимости, является характер взаимодействия катионов с атомами гелия. Можно предположить, что катион Gd отталкивает гелий в равновесном положении в вакансии (выталкивает атом гелия из вакансии), а потенциал церий-гелий наоборот имеет яму при нахождении гелия в вакансии. Расчеты из первых принципов должны помочь уточнить указанную гипотезу.

3.6. Низкотемпературный излом на кривых растворимости и проводимости

Мы полагаем, что область до изгиба, выше 700К, на экспериментальных кривых растворимости гелия (рис.3.3) и проводимости (рис.3.10), уже относится к области сильной ассоциации дефектов, где концентрация «свободных» вакансий должна описываться согласно предельному случаю (3.8). Это утверждение можно подтвердить следующими аргументами:

1) Концентрация «свободных» вакансий в экспериментах по гелиевой дефектоскопии в области полной диссоциации комплексов, согласно решению (3.7), должна быть постоянна и близкой по величине к общей концентрации примесных вакансий в кристалле. Однако график концентрации «свободных» вакансий в координатах Аррениуса линейный, хорошо аппроксимируется решением (3.8), а абсолютные величины концентраций на 2-3 порядка меньше общей концентрации всех примесных вакансий в системе Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}.

2) Результаты МД моделирования показывают (рис.3.12), что для всех РГд доля вакансий n_0 с 0 ионов Gd в ближайшем окружении не превышает значения 0.4 вплоть до температуры плавления, что указывает на сильную ассоциацию вакансий с примесными катионами. Более того, доступная доля позиций в анионной подрешетке, окруженных только ионами Ce, не превышает значения 0.5, что делает одновременное распределение всех примесных вакансий в этих позициях крайне маловероятным.

3) На кривых проводимостей хорошо изученных кристаллов NaCl с примесью Mn (0.0325% mol) [89] и CaF₂ с примесью Na (0.0007% mol) [90] виден изгиб, достоверно связанный с ассоциацией-диссоциацией примеси. Для обоих кристаллов температура изгиба примерно равна 0.4-0.5 температуры плавления. Для обсуждаемого в настоящей работе кристалла с 20% примеси трудно ожидать диссоциации комплексов при показанных на рис.3.3, 3.10 температурах порядка 0.3 температуры плавления.

4) По данным рис.3.15 видно, что даже для минимального исследованного X=0.01 вакансии преимущественно связаны в комплексы с примесными катионами в области низких и средних температур.

При вакансионном механизме диффузия идет по «свободным» вакансиям, и определяется произведением независимых множителей – концентрации «свободных» вакансий и вероятности перескока аниона в вакансию:

$$\sigma T \approx D = \operatorname{const} \cdot \left[V_{O}^{2+} \right] \cdot \exp(\frac{-E_{m}}{kT})$$
 (3.11)

где E_m – энергия миграции. Уравнения (3.8) и (3.11) позволяет определить энергию ассоциации комплекса как разницу энергий активации до и после изгиба на кривых проводимости или диффузии, если достоверно определено, что изгиб связан с диссоциацией подобных (3.3) комплексов, и пределы (3.7) и (3.8) выполняются. В случае СGO керамики эти условия не выполняются.

Тем не менее, можно определить энергию миграций E_m анионов, согласно (3.11). Экспериментальную энергию миграции определим как разницу энергий активации проводимости (рис.3.10, выше низкотемпературного изгиба) и энергии образования свободных вакансий по данным гелиевой дефектоскопии при тех же температурах, а расчетную – как разницу соответствующих энергий, полученных методом МД. Энергии миграции анионов приведены в таблице 3.3, согласно которым наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных. Что в свою очередь подтверждает гипотезу о том, что выше 700К находится область ассоциации анионных вакансий с одиночными катионами примеси.

Таблица	3.3.	Экспериментальные	И	рассчитанные	методом	ΜД	энергии
миграции	і «сво	бодных» анионных ва	кан	сий Е _т .			

Авторы	E _m , eV
Avila-Paredes и др. [69]	0.38
Zhang и др. [70]	0.36
Christie и van Berkel [85]	0.3
МD (парное РГд, КМКА12)	0.34

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что изгиб на кривых проводимостей связан не с диссоциацией простых комплексов (3.3), хотя конечно у авторов Zhang и Avila-Paredes при обработке данных не было оснований считать по-другому. В нашей ранней работе [65] на графике концентраций гелия на «плато» (в координатах Аррениуса) также можно обнаружить изгиб, хотя тот момент у нас не было оснований обрабатывать данные иначе, чем прямой линией.

Мы полагаем, что изгиб кривых проводимости на рис.3.10 связан с ассоциацией «свободных» вакансий с крупными кластерами – областями внутри объема зерна с повышенным локальным содержанием примеси. Совпадение температур изгиба проводимостей и концентраций гелия, порядка 670-770К, позволяет сделать вывод, что механизм изгиба одинаков, и связан с ассоциацией «свободных» вакансий. Скорее всего, в объеме зерна в реальном кристалле присутствует более сложное РГд, чем моделируемые в настоящей работе РГд, и изгиб на кривых экспериментальных проводимостей и растворимости гелия определяется взаимодействием вакансий и этих более сложных кластеров Gd, либо с границами зерен. В пользу этого предположения можно привести работу [91], в которой показано, что отношение ионов Се и Gd в первом поверхностном слое равно 1:1 (соответственно, X=0.5), и работу [81], в которой авторы обнаружили «микродомены» в объеме зерен – возможно области с повышенным локальным содержанием примеси Gd. Высокое содержание примеси Gd в границах зерен, если справедливо наше предположение о том, что ион Gd выталкивает гелий из вакансии, объясняет высокие скорости диффузии гелия по границам зерен и их не влияние на растворимость гелия.

При МД моделировании низкотемпературный изгиб не был зафиксирован ни для распределения «свободных» анионных вакансий, ни для диффузии (проводимости) анионов. В настоящее время исследование вышеуказанных крупных комплексов Gd методом МД невозможно, поскольку требует моделирования очень большой системы (сотни тысяч ионов) на протяжении очень длительных времен моделирования, из-за низких температур, при которых реализуется изгиб в реальных кристаллах. Так же следует отметить довольно простую подгонку потенциалов "Gd-O", что наверняка сказывается на абсолютных величинах концентрации «свободных» анионных вакансий, которые не идеально совпадают с экспериментальными. Данный потенциал "Gd-O" может повлиять на взаимодействие анионных вакансий со сложными комплексами Gd.

3.7. Выводы

Методом гелиевой дефектоскопии изучены процессы растворимости, и, частично, диффузии гелия в CGO керамике с субмикрокристаллической структурой, в диапазоне температур (573-1073)К и давлений (0-20)МРа.

чрезвычайно Обнаружено сильное влияние нестехиометрии на растворимость и диффузию гелия. Нестехиометрия возникает при потере кислорода при нагреве образцов в вакууме, при этом избыточные электроны захватываются анионными вакансиями и образуют F-центры. Визуально образцы становятся тёмно-синими, в том числе на срезах, а исходный цвет – снежно-белый. Процесс является обратимым, нагрев на воздухе восстанавливает стехиометрию. В обезгаженных по кислороду образцах растворимость гелия падает на четыре порядка, а коэффициенты диффузии гелия, наоборот, увеличиваются на четыре порядка, по сравнению со стехиометрическими образцами. Анионные вакансии с электроном уже не являются позициями для растворения атомов гелия, что приводит к смене механизма растворимости и диффузии.

Изотермы растворимости гелия в CGO керамике имеют ступенчатый вид. С ростом давления насыщения концентрация растворённого гелия выходит на плато, затем наблюдается последующий рост растворимости. Высоты плато при этом являются кратными. Подобное поведение изотерм растворимости объясняется заполнение атомами гелия всех доступных позиций для растворения, и последующим растворение атомов гелия в уже заполненных позициях. Вместе с тем, высоты плато увеличиваются с ростом температуры, что указывает на переменное число доступных позиций для растворения гелия. Максимальное полученное экспериментальное значение растворимости гелия в исследованной СGO керамике составило 4·10¹⁹см⁻³.

Изотермы коэффициентов диффузии гелия в стехиометрических образцах сложный И зависят давления насыщения. имеют ВИД OT Максимум коэффициентов диффузии приходится на тот же диапазон давлений насыщения, на котором наблюдается первое плато на изотерме растворимости, а при дальнейшем увеличении коэффициенты диффузии давления гелия уменьшаются. Подобная зависимость характерна для дефектно-ловушечного механизма диффузии; обработка даёт значение (7.19±0.26)·10⁻¹²см²/с для температуры Т=673К.

Построены температурные зависимости растворимости гелия на плато и на начальном, линейном по давлению, участке изотерм. На обоих кривых наблюдается изгиб в районе (650-700)К. Обработка линейных участков при более высоких температурах дала энергию образования позиций для растворения гелия, равную (0.26±0.04)eV, и отрицательную энергию растворения гелия в них (-0.32±0.07)eV.

Исходя из анализа экспериментальных результатов, выдвинуто предположение о том, что позициями для растворения гелия в CGO керамике являются примесные анионные вакансии, в первой координационной сфере которых отсутствуют катионы гадолиния.

Методом МД подробно исследованы процессы распределения примесных анионных вакансий в нанокристаллах СGO, в зависимости от способа размещения ионов примеси Gd. Выделены группы анионных вакансий по числу ионов Се в первом окружении, рассчитаны концентрации этих групп в широком диапазоне температур. Показано, что только анионные вакансии, у которых в первом окружении отсутствуют ионы Gd, являются подходящими кандидатами на роль позиций для растворения гелия, поскольку только они имеют близкие значения по концентрациям ~10²⁰см⁻³, и очень близкую к экспериментальной энергию образования (0.24±0.01)eV. Для верификации работоспособности метода МД были рассчитаны и проанализированы коэффициенты диффузии анионов, проведено сравнение с литературными

данными по проводимости. Показано хорошее соответствие для использованных потенциалов KMKA12.

Кратко суммируем аргументы, подтверждающие выдвинутое предположение о растворении атомов гелия в примесных анионных вакансиях, причем только таких, в первом окружении которых отсутствуют ионы Gd:

- Чрезвычайно сильное влияние нестехиометрии на растворимость и диффузию гелия. Изменение стехиометрии обратимо, и однозначно связано с анионными вакансиями.
- Растворимость на плато зависит от температуры, в то время как общее число примесных анионных вакансий неизменно и фиксировано (так же как число других дефектов типа пор, границ зерен, дислокаций).
- Измеренный эффективный коэффициент диффузии гелия имеет характерный вид, соответствующий дефектно-ловушечному механизму диффузии, максимальное значение достигается при выходе растворимости на первое плато.
- 4. На кривых растворимости гелия наблюдается изгиб в области (650-700)К. Подобный изгиб, при похожих температурах, наблюдается на кривых ионной проводимости, которая в CGO керамике однозначно связана с миграцией ионов кислорода по примесным анионным вакансиям.
- 5. Методом МД показано, что именно анионные вакансии, окруженные только ионами церия, имеют такую же энергию образования и похожие концентрации, как и позиции для растворения гелия, измеренные экспериментально.
Глава 4. Некоторые масс-транспортные и структурные свойства кристаллов типа флюорит, полученные методом МД

Подробно изучены структурные и масс-транспортные свойства нанокристаллов диоксида церия с примесью гадолиния, при этом акцент сделан на выяснение влияния иновалентных катионов на указанные свойства. По возможности использовались несколько наборов потенциалов взаимодействия. Показано наличие суперионного перехода в кристаллах CGO, который смазывается из-за высоких скоростей диффузии по примесным анионным вакансиям. Подробно исследованы процессы диффузии ионов на поверхности нанокристаллов. Показано, что при уменьшении температуры в кристаллах чистого диоксида церия у поверхностного аниона вероятность уйти в объем нанокристалла резко уменьшается, а для примесного кристалла CGO, наоборот, слегка возрастает. Катионы на поверхности практически никогда не диффундируют в объем, а диффузия в объеме, в свою очередь, полностью обусловлена движением катионных вакансий. Исследован изотопический эффект при диффузии кислорода, особенностью которого является его рост на поверхности примесных кристаллов при понижении температуры. Изучена морфология поверхности нанокристаллов CGO, обнаружено, что максимум отношения площадей поверхностей типа (100) и (111) наблюдается для нанокристаллов из (6000-12000) ионов, причем для кристаллов с примесью Gd эта величина немного больше, чем для чистого диоксида церия.

Помимо подробно обсужденной в предыдущих главах системы CGO, к кристаллам типа флюорит относятся такие важнейшие соединения, как диоксиды урана, тория, плутония, использующиеся в атомной энергетике, фториды и хлориды кальция, бария, стронция и других щелочно-земельных материалов, использующихся в оптике и химической промышленности, и твердые растворы замещения на их основе. С точки зрения метода МД, все эти вещества, помимо массы и зарядов ионов, отличаются только потенциалами взаимодействия, и их характерные свойства и поведение макропараметров должны быть во многом идентичны. Поэтому многие результаты, полученные в данной главе, можно качественно распространить и на другие системы с кристаллической решеткой типа флюорит.

4.1. Влияние иновалентной примеси гадолиния на температуру плавления, скачок плотности при плавлении и наличие суперионного перехода в нанокристаллах СGO

Для систем Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} с различным X в диапазоне $0 \le X \le 0.3$, состоящих из 9 элементарных ячеек в одном измерении (около 8500 моделируемых частиц), методом МД были определены температуры плавления и относительное изменение объема кристаллита при плавлении (подобно методике, описанной в разделе 2.5.2). Результаты расчетов приведены на рис.4.1.



Рис.4.1. Зависимости температур плавления и относительное изменения объема при плавлении от концентрации примеси гадолиния X в кристаллах Ce_{1-X}Gd_XO_{2-X/2}. 1 – температура плавления, 2 – относительное изменение объема, 3 – линейная и квадратичная аппроксимации.

Из данных, представленных на рис.4.1, следует, что с увеличением X от 0 до 0.3 температура плавления кристаллитов линейно уменьшается с 2750К до 2350К – на 400К. Относительное изменение объема кристаллита при плавлении также уменьшается с 4.8% до 2.1% (на 2.7%), и наиболее хорошо аппроксимируется параболической зависимостью.

Качественное поведение указанных выше параметров справедливо и для других наборов потенциалов взаимодействия. Используя потенциалы Inaba [68], были получены похожие зависимости температуры плавления и относительного изменения объема при плавлении – оба параметра уменьшаются при увеличении концентрации примеси Gd в системе. А именно, для нанокристалла $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$, состоящего из 9 элементарных ячеек в каждой измерении, температура плавления уменьшается с 3310К (X=0) до 3270К (X=0.2) – на 40К, а величина относительного изменения объема уменьшается с 14.6% до 13.8%.

Как и в других системах к кристаллической решеткой типа флюорит, в кристаллах $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ реализуется суперионный переход, при котором анионная подрешетка находится в «расплавленном» состоянии, а подвижности анионов сопоставимы с подвижностью анионов в расплаве. Наблюдаются особенности на кривых коэффициента линейного расширения и теплоёмкости кристаллов. При этом катионная подрешетка остаётся стабильной, подвижность катионов существенно не меняется. Методом МД суперионный переход в диоксиде урана, например, был подробно исследован ранее в работах [62, 92], при ПГУ в объеме кристалла.

При МД моделировании кристаллов чистого стехиометрического диоксида церия CeO₂ суперионный переход реализуется и фиксируется. В присутствие примесных анионных вакансий в системе CGO суперионный переход – изгиб на кривой КД анионов – не столь явен, поскольку значительный вклад вносит диффузия анионов по примесным вакансиям, даже при температурах, близких к плавлению. Тем не менее, используя аппарат статистической термодинамики, можно выделить вклад собственных анионных

дефектов, и исключить вклад примесных анионных вакансий из общей диффузии.

Согласно представлениям статистической термодинамики дефектных кристаллов [36], макроскопический коэффициент диффузии ионов, для вакансионного механизма диффузии, выражается как:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 \cdot \exp(-\mathbf{E}_D/\mathbf{k}T) \approx \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_0^2 \cdot [\mathbf{V}] \cdot \exp(-\mathbf{E}_D/\mathbf{k}T)$$
(4.1)

где v – частота попыток перескока, r₀ – средняя длина диффузионного прыжка, [V] – концентрация вакансий (доля узлов, в которых находятся вакансии, в соответствующей подрешетке), которая зависит от температуры, E_D – энергия активации диффузии, k – константа Больцмана, T – температура.

Рассмотрим дефектообразование в системе СGO при средних и высоких температурах, пренебрегая ассоциацией дефектов (кислорода О с катионами Gd) при очень низких температурах. При средних температурах основными дефектами будут являться примесные анионные вакансии, а при высоких температурах будет наблюдаться собственное разупорядочение, И антифренкелевские дефекты будут доминировать. Разупорядочением по механизму Шоттки можно пренебречь. В таком приближении, решая для примесного ионного кристалла систему уравнений электронейтральности и закона действия масс для реакции образования антифренкелевских дефектов, температурную можно получить зависимость концентраций анионных вакансий:

$$[\mathbf{V}] = -\frac{\gamma \cdot [\mathbf{F}]}{2} \cdot \left(1 + \sqrt{1 + \sqrt{\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{r}}} \cdot \left(\frac{2 \cdot \mathbf{K}_{AF}}{\gamma \cdot [\mathbf{F}]}\right)^2} \right)$$
(4.2)

где γ – относительный избыточный заряд примесного центра, для системы CGO равный (-1/4), g=2 – число междоузлий на одну формульную единицу CeO₂, r=2 – отношение валентностей ионов Ce и O, [F] – концентрация примесных катионов, K_{AF} – константа равновесия квазихимической реакции образования антифренкелевского дефекта. К_{AF} может быть записана как:

$$K_{AF} = f(v) \cdot \exp[-0.5 \cdot E_{AF}/kT]$$
(4.3)

где f(v) – некая функция частоты попыток перескока иона в идеальной решетке в направлении междоузлия, E_{AF} – энергия образования антифренкелевской пары.

В предельных случаях уравнение (4.2) приводит к следующим решениям. При низких температурах $K_{AF} \ll |\gamma|[F]$ в системе присутствуют только примесные анионные вакансии, и коэффициент диффузии можно записать как ($\gamma < 0$):

$$\begin{bmatrix} V \end{bmatrix} \approx -\gamma \cdot \begin{bmatrix} F \end{bmatrix}$$

$$D_{IMP} \approx \nu \cdot r_0^2 \cdot |\gamma| \cdot \begin{bmatrix} F \end{bmatrix} \cdot \exp(-E_D/kT)$$
(4.4)

Предэкспоненциальный множитель содержит только фиксированную (не зависящую от температуры) величину концентрации примеси. В случае высоких температур K_{AF}>> |ү|[F] доминируют антифренкелевские дефекты, и коэффициент диффузии равен:

$$\begin{bmatrix} V \end{bmatrix} \approx K_{AF} D_{SELF} \approx v \cdot r_0^2 \cdot f(v) \cdot \exp(-(0.5 \cdot E_{AF} + E_D)/kT)$$
(4.5)

Если мы рассчитаем коэффициенты D₀ и E_D для диффузии при низких температурах (примесное разупорядочение), и определим коэффициент диффузии D_S как:

$$D_{\rm S} = D_{\rm CALC} - D_{\rm IMP} = D_{\rm CALC} - D_0 \cdot \exp(-E_{\rm D}/kT)$$
(4.6)

где D_{CALC} обозначен рассчитанный методом МД коэффициент диффузии, то при высоких температурах D_S должен стремиться к коэффициенту диффузии собственного разупорядочения D_{SELF} .

Зависимости КД анионов от обратной температуры в координатах Аррениуса, для систем Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} и CeO₂, показаны на рис.4.2.



Рис.4.2. Коэффициенты диффузии кислорода. $1 - Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$, 8457 ионов; $2 - Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$, 8457 ионов, другие радиусы внутренней и внешней сфер в процедуре расчета СКС; $3 - Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$, 39150 ионов; 4 - чистый CeO₂, 8748 ионов; $5 - Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$, 8457 ионов, D₈ "собственное разупорядочение", см.текст; 6 - линейная аппроксимация кривой '4' в областях (а) и (с). Области (а), (b), (с) относятся к кривой'4', и показывают области кристаллического состояния, суперионного перехода и «расплав» анионной подрешетки, соответственно.

Температурная зависимость D_S приведена на рис.4.2, кривая 5 «собственное разупорядочение». Видно, что при высоких температурах D_S совпадает с коэффициентами диффузии анионов в чистом CeO₂. Кривая D_S изгибается в области (b) таким же образом, как и кривая '4' в чистом CeO₂, что показывает наличие суперионного перехода в кристаллах диоксида церия с примесью гадолиния.

4.2. Диффузия анионов на поверхности нанокристаллов СGO

Поверхностный ион может двигаться как вдоль поверхности, так и внутрь, в объем нанокристалла. Разложим вектор смещения иона (разницу координат в текущий момент времени и в начальный момент, при расчете СКС) на тангенсальную и нормальную составляющие. Для этого аппроксимируем поверхность нанокристалла эквивалентной сферой, поскольку форма нанокристалла относительно симметрична, и имеет вид октаэдра с усеченными вершинами. Метод расчета расстояния, прошедшего ионом по поверхности и по нормали к поверхности сферы, для наглядности приведенный для двухмерного случая, показан на рис.4.3 слева.



Рис.4.3. Слева приведена схема разложения пути движения поверхностного иона на тангенсальную и нормальную составляющие. \mathbf{r}_0 и \mathbf{r}_t – координаты иона в начальный и текущий момент времени t, L(norm|tang) – путь, пройденный ионом в предположении, что поверхность нанокристалла описывается эквивалентной сферой. Справа – пример разложения поверхностного СКС анионов на тангенсальную и нормальную составляющие. Моделируемая система состояла из 39150 ионов (X=0.2), потенциалы KMKA12, T = 1450K.

Центр масс нанокристалла совпадает с началом координат. Радиус эквивалентной сферы R_{ES} мы вычисляли как среднюю длину радиус-векторов всех поверхностных катионов (Се и Gd, в случае трехкомпонентной системы), поскольку катионы намного менее подвижны, чем анионы. Путь, прошедший ионом в момент времени t, вдоль поверхности и в объем эквивалентной сферы, определяется так:

$$L(tang) = R_{ES} \cdot \arccos(\mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{r}_t / (|\mathbf{r}_0| \cdot |\mathbf{r}_t|))$$

$$L(norm) = R_{ES} - |\mathbf{r}_t|$$
(4.7)

где **r** – радиус-вектор иона в начальный (t=0) и текущий момент времени t. По аналогии с определением СКС можно определить среднеквадратичный путь (MSP), пройденный поверхностными ионами данного сорта вдоль поверхности эквивалентной сферы и по нормали к ней:

tangMSP =
$$\sum_{I=1}^{N} L_{I}^{2}(tang) / N$$
, normMSP = $\sum_{I=1}^{N} L_{I}^{2}(norm) / N$ (4.8)

где N – общее число поверхностных ионов данного сорта. Величина D₀ на рис.4.3 определяет отклонение формы октаэдра от идеальной сферы в начальный момент времени.

Из данных на рис.4.3 видно, что средние квадраты тангенсального и нормального пути ионов хорошо описываются прямой линией, хотя углы наклонов нет оснований отождествлять с коэффициентами диффузии. Определим величину коэффициента движения вдоль поверхностности (КДвП) как отношение углов наклона tangMSP к normMSP. Эта величина КДвП будет численного характеризовать степень движения ионов вдоль поверхности, и на её основании можно будет сделать вывод, движутся ли ионы в основном вдоль поверхности, или преимущественно смещаются вглубь нанокристалла.

Для чистого стехиометрического диоксида церия температурные зависимости КДвП анионов, наборов ДЛЯ различных потенциалов взаимодействия, приведены на рис.4.4. Расчеты проводились от температуры плавления нанокристаллов вниз, до тех пор, пока производительность позволяла набрать необходимую статистику для расчета СКС за разумное время.



Рис.4.4. Температурная зависимость коэффициента движения вдоль поверхностности (КДвП, DaSC) для анионов в чистом CeO₂ для различных потенциалов взаимодействия.

Для всех потенциалов расчеты проводились на кристаллитах из 12000 ионов. Из рис.4.4 видно, что для всех межчастичных потенциалов взаимодействия КДвП растет при понижении температуры практически линейно; это позволяет сделать вывод о том, что данное свойство характерно для системы с решеткой типа флюорит, а не для конкретного потенциала. Рост КДвП означает, что при понижении температуры анионам выгоднее двигаться по поверхности нанокристалла, чем внутрь его объема.

Экспериментальная температура плавления системы CeO₂ составляет 2873К [64], и из рис.4.4 можно оценить, насколько остальные потенциалы завышают температуру плавления. Только для нанокристаллов с потенциалами КМКА12 наблюдается суперионный переход, и практически горизонтальный участок соответствует этому фазовому состоянию.

Сравнение температурных зависимостей КДвП нанокристаллов чистого CeO_2 и с примесью гадолиния $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$, для трех потенциалов взаимодействия, показаны на рис.4.5.





Из данных на рис.4.5 видно, что КДвП чистых и примесных систем сходятся вблизи температуры плавления. Для всех потенциалов поведение КДвП одинаково: при понижении температуры КДвП чистых систем резко

увеличивается, а в кристаллах с примесью КДвП плавно понижается. Величина КДвП примесных систем для низких температур для всех потенциалов находится в диапазоне 4-5, и это означает, что диффузия поверхностных кислородов носит преимущественно двухмерный характер.

Температурные зависимости КДвП для различной концентрации примести X в системе Ce_{1-X}Gd_XO_{2-X/2}, для потенциалов KMKA12, показаны на рис.4.6.



Рис.4.6. Сравнение температурных зависимостей КДвП (DaSC) анионов для систем с различной концентрацией примеси Х. Все расчеты проведены на нанокристаллах из примерно 12000 ионов с парным распределением примеси гадолиния.

Первоначальный рост КДвП при понижении температуры связан с диффузией по термическим вакансиям, а дальнейшее понижение – с преобладанием примесного механизма диффузии. Для системы с X=0.01 ниже 1400К мы приводим данные, но следует иметь в виду, что ограниченный размер нанокристалла и довольно малое число примесных вакансий (порядка 10) приводит к большому разбросу величины и не дает представление о том, понижается или повышается КДвП при уменьшении температуры. При температурах близких к температуре плавления КДвП всех систем одинаков.

В силу того, что КДвП не опускается ниже 4, при расчетах коэффициентов диффузии через СКС (2.6) использовался коэффициент С=4 для двухмерной диффузии, а не С=6, как для трехмерной. Величины КД и КДвП построены на основе координат ионов, но, тем не менее, являются

относительно независимыми, и предоставляют различную информацию о процессах, происходящих на поверхности нанокристалла.

Коэффициенты диффузии анионов в объеме и поверхности нанокристалла, рассчитанные с потенциалами КМКА12, для всех рассмотренных концентраций примеси X, приведены на рис.4.7.



Рис.4.7. Сравнение температурных зависимостей поверхностных и объемных коэффициентов диффузии кислорода для нанокристаллов из порядка 12 000 ионов, для различной концентрации примеси X с потенциалами КМКА12.

Высокотемпературный плавный изгиб на кривых КД соответствует суперионному переходу. Анализ графиков показывает, что на поверхности он

реализуется таким же образом, как и в объеме нанокристалла, при тех же самых температурах. Повторный изгиб при средних температурах соответствует переходу от собственного к примесному разупорядочению, и так же характерен как для поверхности, так и для объема нанокристалла. Для систем с концентрацией примеси Х≥0.05 при низких температурах (в области собственного разупорядочения) КД поверхностный совпадает с объемным.

Из температурных зависимостей КД можно найти энергии миграции и образования АФ пар на поверхности и в объеме. Для этого рассмотрим систему с X=0.01, для которой влияние ассоциации комплексов «примесный ионвакансия» на процессы диффузии минимально по сравнению с системами с большей концентрацией примеси Gd. Для высоких температур (в области собственного разупорядочения) энергия активации диффузии ЕА будет равна сумме энергии миграции Em И половины энергии образования антифренкелевской пары $E_A = E_m + 0.5E_{AF}$. При температурах T<1500K преобладает диффузия по примесным вакансиях, поэтому будем полагать, что энергия активации диффузии равна просто энергии миграции анионов, и пренебрежем вкладом энергии ассоциации вакансии с примесным катионом (или, что аналогично, эти энергии ассоциации для поверхности и объема будут одинаковы). Обработка данных дает для энергий миграции E_m(surf)=0.82eV, $E_m(vol)=0.77eV$, и для энергий образования AФ пар $E_{AF}(surf)=3.01eV$, E_{AF}(vol)=4.04eV на поверхности и в объеме, соответственно. Для чистого нанокристалла CeO₂, взяв вышеуказанные значения энергий миграции, получим энергии образования антифренкелевских пар равные E_{AF}(surf)=3.43eV и E_{AF}(vol)=4.32eV. Из этих данных следует, что энергии миграции примерно одинаковы на поверхности и в объеме нанокристалла, но при этом процесс дефектообразования (антифренкелевских пар) на поверхности примерно на 1eV более энергетически выгоден, чем в объеме.

Для чистого CeO₂ поверхностные коэффициенты диффузии анионов превышает объемные для всех исследованных температур, причем, чем ниже температура, тем выше эта разница. Отклонение поверхностных КД от объемных, в зависимости от температуры, приведены на рис.4.8.



Рис.4.8. Разница между поверхностными и объемными коэффициентами диффузии кислорода ΔD для различной концентрации примеси, в зависимости от температуры. Нанокристаллы состояли из ~12000 ионов, использовались потенциалы KMKA12.

Из данных на рис.4.8 видно, что для всех исследованных концентраций примеси отклонения поверхностных коэффициентов диффузии анионов от объемных, при высоких температурах, одинаковы и равны примерно 40%. Для низких температур поверхностный КД в два раза больше объемного для чистой системы, а для примесной для концентраций примеси Х≥0.05 поверхностные и объемные КД анионов примерно равны.

Подобное поведение КД можно упрощенно объяснить с точки зрения конкуренции механизмов диффузии при собственном (термическом) и примесном разупорядочении. Энергия образования термической вакансии на поверхности меньше, чем для объема, при одинаковых энергиях миграции. Поэтому при понижении температуры на поверхности образуется больше термических вакансий, чем В объеме, что приводит к увеличению поверхностного КД по сравнению с объемным, в температурной области, где примесная диффузия еще не доминирует. Однако при низких температурах число собственных термических вакансий становится мало по сравнению с числом примесных вакансий как на поверхности, так и в объеме нанокристалла, что приводит к равенству объемного и поверхностного КД.

4.3. Изотопический эффект при диффузии кислорода на поверхности и в объеме диоксида церия с примесью гадолиния.

С точки зрения метода МД, изотопы отличаются только массой, а потенциалы межчастичного взаимодействия остаются неизменными. Для вычисления величины изотопического эффекта при диффузии (ИЭД) кислорода достаточно рассчитать коэффициенты диффузии изотопов кислорода О¹⁶ и O¹⁸. Величину ИЭД α принимали равной отношению коэффициентов диффузии тяжелого и легкого изотопов:

$$\alpha = D(O^{16}) / D(O^{18})$$
(4.9)

В качестве критерия достоверности расчета ИЭД принимали величину стандартного отклонения температурной зависимости α (T). Хотя при расчетах коэффициент диффузии вычисляется с погрешностью менее 0.1%, стандартное отклонение может составлять 10% и более для всей температурной зависимости коэффициентов диффузии, что определяется длительностью расчетов и числом частиц в моделируемой системе. Поскольку затраты вычислительных ресурсов зависят от квадрата числа частиц, необходимо выбирать оптимальное число атомов и длительность расчетов таким образом, чтобы величина (α -1) была больше, чем стандартное отклонение температурной зависимости ИЭД.

4.3.1. Методика расчета изотопического эффекта при диффузии кислорода.

Расчет объемных коэффициентов диффузии кислорода наиболее оптимально проводить при периодических граничных условиях, поддерживая 10^{5} Pa). (порядка нормальное давление Для расчета поверхностных коэффициентов диффузии моделировали нанокристаллы при нулевых граничных условиях. Расчеты кристаллов диоксида церия с приместью проводили, используя два существенно отличных друг от друга набора потенциалов взаимодействия: КМКА12 и Inaba. Чтобы исключить влияние потенциалов и обнаружить особенности поведения изотопического эффекта, характерные именно для кристаллов типа флюорит, а не конкретным потенциалам взаимодействия.

Для проверки влияния шага по времени при интегрировании уравнений движения (нефизичный расчет сил вследствие сильного сближения ионов при высокой температуре) моделировали системы СGO для обоих потенциалов с шагом 2.10⁻¹⁵с и длительность 400000 МД шагов для данной температуры. При этом существенных отличий в КД обнаружено не было.

При низких температурах при ПГУ моделирование прекращали, когда СКС анионов достигало 9нм², что для T=1000K для потенциалов KMKA12, например, означало продолжительность МД расчетов порядка 17,000,000 МД шагов или 60ns. При плавлении и в суперионном состоянии использовали фиксированную длительность расчета СКС, равную 250000 МД шагов. Характерные зависимости СКС изотопов кислорода на поверхности нанокристаллов от времени моделирования MSD(t), показаны на рис.4.9.





состоящего ИЗ 1500 Вид и структура нанокристалла, ионов И аппроксимированного полигонами усеченного октаэдра, приведен на рис.4.10(а). На этом же рисунке показаны фрагменты кристаллической решетки, центрированные на анионе, на поверхности типа (111) (подрисунок (b)) и в объеме нанокристалла (c), соответственно.



Рис.4.10. Вид нанокристалла в вакууме и аппроксимация его поверхности полигонами. а – общий вид в форме усеченного октаэдра, b и с – фрагменты кристаллической решетки в виде сфер на поверхности типа (111) и в объеме нанокристалла, соответственно. 1 – анионы, 2 – катионы, 3 – полигоны, ограничивающие поверхность типа (111), 4 – поверхность типа (100).

Поверхность нанокристалла определялась «на лету» в процессе моделирования, так же как и аппроксимация поверхностей типа (111) шестиугольниками и (100) четырехугольниками, каждые 100 МД шагов. На подрисунках 4.10(b) и 4.10(c) центральный анион и его ближайшие соседи увеличены в масштабе.

Рассчитывать изотопический эффект при диффузии можно двумя способами. Первый – моделировать кристалл со смесью изотопов в определенной пропорции. Второй способ – параллельно рассчитывать две идентичные системы, с единственным изотопом кислорода в каждой. Оба этих способа расчета ИЭД сравнивали, моделируя кристаллы Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} из 2506 ионов при ПГУ, для улучшения статистики и исключения влияния поверхности. Расчеты проводили с потенциалами KMKA12 при температурах (2300–1600)К, с шагом 50К, при этом ионы примеси Gd были распределены попарно. Для кристаллов со смесью изотопов O¹⁶ и O¹⁸, в пропорции 1:1,

проводили моделирование до тех пор, пока СКС изотопа O¹⁶ не достигал величины 90нм² (среднее смещение 9.5нм ~ 17 периодов решетки), при каждой температуре. Величина среднего ИЭД на данном температурном интервале составила α =(1.018±0.064), что явно не достаточно для достоверного утверждения о наличии эффекта разделения. Моделирование отдельных кристаллов с единственным изотопом кислорода, при пороговой величине СКС 9нм², дало среднее значение ИЭД α =(1.045±0.036). Важно отметить, что увеличение порогового значения СКС до 36нм² (увеличение среднего смещения иона кислорода в два раза) в способе с отдельными изотопами не улучшило стандартное отклонение ИЭД α =(1.063±0.048). Это показывает, что в данном случае именно число моделируемых частиц наиболее сильно влияет на достоверность расчета ИЭД.

Таким образом, способ параллельного моделирования кристаллов с единственным типом изотопа кислорода, O¹⁶ или O¹⁸, дает гораздо лучшую величину стандартного отклонения ИЭД, за приемлемые времена моделирования. Данный способ не учитывает взаимную корреляцию изотопов при диффузии, и, по-видимому, является верхней оценкой ИЭД. Для моделирования изолированных нанокристаллов в вакууме был выбран размер нанокристаллов порядка 12000 ионов. Число анионов, участвующих в расчете объемных и поверхностных коэффициентов диффузии, было примерно равно 1200 и 2800, соответственно. Величина СКС при средних температурах моделирования (кристаллическое состояние и суперионный переход) была не менее 9нм². Метод моделирования смеси изотопов в одном нанокристалле, аналогично расчетам при ПГУ, не использовали, поскольку пробный расчет дал значение стандартного отклонения ИЭД больше величины (α-1).

4.3.2. Изотопический эффект при диффузии кислорода в объеме кристаллов

Изотопический эффект α_V при диффузии кислорода в объеме нанокристаллов Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}, для обоих исследованных потенциалов, в

 D^{16}/D^{18} 1 1.12 a b С d е 02 1.08 00 1.04 1.00 3 1.12 e а b 4 1.08 5 1.04 п 1.00 1500 2000 2500 3000 3500 T.K 1000 0.96

расплаве, суперионном и кристаллическом состоянии [93], приведен на рис.4.11.

Рис.4.11. Изотопический эффект при диффузии кислорода в объемной области нанокристаллов Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}. Верхняя половина отображает результаты расчетов с потенциалами KMKA12, нижняя – с потенциалами Inaba. 1, 3 – ИЭД в кристаллическом состоянии, 2, 4 – в расплаве, 5 – линейная аппроксимация. Показаны области: а –примесного разупорядочения, b – собственного разупорядочения, с – суперионного перехода, d – суперионное состояние (расплав анионной подрешетки), е – расплав кристалла.

Из данных на рис. 4.11 видно, что ИЭД практически не зависит от температуры, и его величина не зависит от используемого потенциала взаимодействия. Средние значения ИЭД для кристаллического состояния составляют $\alpha_V(\text{Inaba}) = (1.043 \pm 0.022)$ и $\alpha_V(\text{KMKA12}) = (1.051 \pm 0.019)$. Приведенные величины хорошо совпадают с теоретическим соотношением $\sqrt{M(O^{18})/M(O^{16})}$, где М – молекулярная масса, и для изотопов кислорода равным 1.061. Рассчитанные величины ИЭД для нанокристаллов хорошо соотносятся с данными, полученными при ПГУ, что означает корректность методики расчета коэффициентов диффузии для изолированного в вакууме нанокристалла.

Ввиду низкой подвижности анионов в чистом CeO₂ при средних (технологически реализуемых) температурах, ИЭД в нем представляет скорее теоретический интерес. Отсутствие в системе примесных анионных вакансий позволяет исключить их вклад в диффузию и лучше разобраться в механизмах диффузии. ИЭД в объеме чистого стехиометрического нанокристалла диоксида церия приведен на рис.4.12.



Рис.4.12. Изотопический эффект при диффузии кислорода в объеме нанокристаллов чистого CeO₂, используя потенциалы KMKA12. 1 – кристаллическое состояние, 2 – расплав, 3 – линейная аппроксимация. а – область собственного разупорядочения, b – суперионный переход, с – суперионное состояние, d – расплав.

Как и в случае примесных кристаллов, объемный ИЭД для потенциалов КМКА12 также не зависит от температуры, и равен $\alpha_V(\text{CeO}_2)=(1.051\pm0.022)$.

4.3.3. Изотопический эффект при диффузии кислорода на поверхности нанокристаллов

Процессы, происходящие на поверхности нанокристаллов, в определенной мере аналогичны диффузионным процессам в границах зерен. Это вытекает из простых рассуждений о числе связей иона, которое на поверхности равно половине от числа связей в объеме, а на границе зерна имеет промежуточное значение между поверхностью и объемом. Оксидная керамика, обычно цериево-гадолиниевая, представляет собой В том числе поликристаллический материал с сильно развитыми границами зерен. Рассчитанный методом МД для обоих потенциалов ИЭД α_S на поверхности нанокристаллов Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}, в кристаллическом состоянии и в расплаве, приведен на рис.4.13.



Рис.4.13. Изотопический эффект при диффузии кислорода на поверхности нанокристаллов Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}. Верхняя половина рисунка отображает результаты расчета с потенциалами KMKA12, нижняя – с потенциалами Inaba. 1 и 3 – кристаллическое состояние, 2 и 4 – расплав, 5 – линейная аппроксимация. Отдельно выделены области: а – примесного разупорядочения, b – собственного разупорядочения, с – суперионного перехода, d – суперионного состояния, е – расплава нанокристалла.

Из данных на рис.4.13 видно, что, в отличие от ИЭД в объеме, на поверхности нанокристаллов ИЭД растет с уменьшением температуры для обоих исследованных потенциалов взаимодействия. При этом в расплаве, повидимому, поверхностный ИЭД практически не зависит от температуры. Результаты расчетов для кристаллического состояния обрабатывали линейной зависимостью от температуры, были получены зависимости

 α_{s} (KMKA12)=(1.131±0.011)-(3.653±0.615)·10⁻⁵·Т для потенциалов KMKA12, и α_{s} (Inaba)=(1.185±0.014)-(5.162±0.564)·10⁻⁵·Т для потенциалов Inaba.

Результаты расчетов ИЭД на поверхности нанокристалла чистого CeO₂, для потенциалов KMKA12, показаны на рис.4.14.



Рис.4.14. Изотопический эффект при диффузии кислорода на поверхности нанокристаллов CeO₂ с потенциалами KMKA12. 1 – кристаллическое состояние, 2 – расплав, 3 – линейная аппроксимация. а – область собственного (термического) разупорядочения, b – суперионный переход, с – суперионное состояние, d – расплав нанокристалла.

На основании этих данных можно полагать, что ИЭД на поверхности нанокристаллов чистого CeO₂ не зависит от температуры, аналогично ИЭД в объеме нанокристаллов. Данное поведение существенно отличается от поведения кривой ИЭД на поверхности примесных кристаллов. Для чистого нанокристалла, при моделировании с потенциалами KMKA12, величина ИЭД на поверхности оказалась равной $\alpha_{\rm S}$ (CeO₂)=(1.048±0.018). Эта величина примерно равна ИЭД в объеме кристаллов для всех рассмотренных систем, в пределах погрешности.

4.3.4. Зависимость изотопического эффекта от температуры при диффузии кислорода на поверхности примесных кристаллов.

Ион на поверхности нанокристалла может двигаться вдоль поверхности и перпендикулярно к ней, в объем нанокристалла. Чтобы узнать, какой именно тип движения определяет температурную зависимость изотопического эффекта при диффузии по поверхности, смещение поверхностного иона раскладывали на путь, прошедший вдоль поверхности P_s, и в объем нанокристалла P_v. Данная методика была подробно описана в разделе 4.2. По аналогии с (4.8) определяли тангенсальный и нормальный изотопический эффект как отношение средних квадратов смещений вдоль поверхности и в объем нанокристалла Р¹⁶ и Р¹⁸, для легкого и тяжелого изотопов кислорода, соответственно. Полученные в результате расчетов температурные зависимости для систем Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}, области использую два различных потенциала взаимодействия, в кристаллического состояния, приведены на рис.4.15.



Рис.4.15. Тангенсальный и нормальный изотопический эффект при смещении поверхностных ионов кислорода в системе Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}. Данные, приведенные на верхней половине рисунка, рассчитаны с потенциалами KMKA12, на нижней – с потенциалами Inaba. 1T и 2T – тангенсальный изотопический эффект (смещение анионов вдоль поверхности), 1N и 2N –

нормальный изотопический эффект (смещение перпендикулярно поверхности), 1T-Fit, 2T-Fit, 1N-Fit, 2N-Fit – соответствующие линейные аппроксимации.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что в общем случае тангенсальный изотопический эффект (вдоль поверхности) P_s^{16}/P_s^{18} зависит от температуры, в то время как нормальный ИЭД (перпендикулярно поверхности) P_v^{16}/P_v^{18} от температуры практически не зависит, и, в целом, совпадает с ИЭД в объеме нанокристаллов.

Для сравнения, аналогичным образом был рассчитан тангенсальный и нормальный ИЭД поверхностных ионов кислорода для нанокристаллла чистого CeO₂, с потенциалами KMKA12. Результаты показаны на рис.4.16.



Рис.4.16. Тангенсальный и нормальный изотопический эффект при смещении поверхностных ионов кислорода в нанокристаллов чистого CeO₂. а – кристаллическое состояние, b – расплав. 1Т и 2Т – тангенсальный изотопический эффект, 1N и 2N – нормальный изотопический эффект, 1T-Fit, 2T-Fit, 1N-Fit, 2N-Fit – соответствующие линейные аппроксимации.

На приведенных на рис.4.16 данных не наблюдается никаких ярко выраженных температурных зависимостей ИЭД поверхностных анионов, в чистом CeO₂ при смещении вдоль поверхности или вглубь нанокристалла. Абсолютные

величины так же близки к значениям объемного ИЭД, несмотря на большие погрешности.

Сравнивая ИЭД для чистых и примесных кристаллов (рис.4.15 и 4.16), можно сделать вывод, что линейная зависимость ИЭД от температуры примесных вакансий появляется при наличии на поверхности. Для диффузионного прыжка в соседнюю примесную вакансию поверхностный анион должен иметь достаточно кинетической энергии, чтобы преодолеть потенциальный барьер трех катионов, окружающих его (см. рис.4.10(b)). Ионы при этом могут смещаться для компенсации, что препятствует прыжку, поскольку у них меньше связей с соседями, чем в объеме нанокристалла. Эти обстоятельства, по-видимому, и приводят к тому, что при уменьшении температуры изотопы кислорода O¹⁶ совершают диффузионные скачки чаще, чем изотопы О¹⁸.

4.4. Влияние дефектов на диффузию гелия

Процессы диффузии гелия и влияние дефектов на них изучались на примере структурного аналога диоксида церия – диоксида урана, поскольку для последнего имеется значительное количество экспериментальных данных и несколько работ по МД моделированию. Основная проблема – приведенные в литературе КД гелия при МД расчетах на **4-5 порядков** превышают экспериментально измеренные величины.

Из-за малой массы атома гелия шаг по времени был выбран 1.2фс, значительно меньше использованного во всех остальных расчетах шага 3.5фс.

Для проведения МД расчетов в первую очередь необходимо определиться с потенциалами взаимодействия. Для матрицы UO₂ использовались уже упомянутые в разделе 2.5.2 потенциалы MOX-07 [62]. Для описания взаимодействия гелия с ионами урана и кислорода в литературе были найдены два набора потенциалов: Говерса (Govers) [94], который использовал потенциалы Граймса (Grimes) [95] в приближении жестких ионов, и Якуба (Yakub) [96]. Для потенциалов Говерса энергии растворения гелия сильно зависят от используемых потенциалов для моделирования диоксида урана. Так, энергии растворения в катионной вакансии равны (-0.2)эВ и 0.18эВ, а для анионной (-0.09)эВ и (-0.19)эВ, для потенциалов Базака (Basak) и Морелона (Morelon), соответственно (взято из [94]). Якуб использовал потенциалы, в которых пренебрегал дисперсионных притяжением He-U. Яма в потенциале He-O тоже очень маленькая (-0.0058)эВ. Можно считать, что потенциалы Якуба для гелия чисто отталкивающие, сильной связи с точечными дефектами нет.

Отрицательная энергия связи гелия с точечными дефектами означает, что они могут выступать в роли «ловушек» для атомов гелия и влиять на результирующие коэффициенты диффузии. Ранее [97], при восстановлении потенциалов в ряде щелочно-галоидных кристаллов со структурой типа флюорит, на основе экспериментальных данных по растворимости и КД гелия, эффективным оказался подход, при котором потенциал гелий-катион должен иметь довольно глубокую яму, а гелий-анион наоборот быть полностью Аналогичным образом был восстановлен собственный отталкивающимся. потенциал взаимодействия гелия с ионами диоксида урана. В качестве опорных точек были взяты экспериментальная энергии растворения гелия в анионной вакансии (-0.3) В в структурном аналоге – диоксиде церия, а так же [98] экспериментальная энергия миграции гелия 2эВ по прямому междоузельному механизму. В качестве первого приближения был взят потенциал Не-О, рассчитанный квантово-химическим методом в программе dmol [99], в ходе итераций он становился более отталкивающим. В результате получили практически полностью отталкивающий He-O, а потенциал He-U имеет довольно большую и узкую яму. Потенциал Не-Не был оставлен неизменным из набора [94], но аппроксимирован в форму Морзе («две экспоненты»). Параметры потенциалов приведены в таблице 1.

Пара	А, эВ	B, 1/Å	C, Å		
He-U	0.1292	2.165	2.268		
He-O	0.012	1.39	3.33		
He-He	0.0009	3.0256	2.488		

Таблица 4.1. Параметры короткодействующих потенциалов в форме Морзе $A \cdot \{(exp[-B \cdot (C-R)]-1)^2-1\}.$

По результатам статики решетки с указанными потенциалами на кристалле из 12000 ионов при ПГУ энергия растворения в междоузлии равна 0.045еВ, в кислородной вакансии (-0.294) эВ. Для изолированной катионной вакансии энергия растворения равна (-0.237) ЭВ, для катионной вакансии, анионной вакансией (-0.391) эВ, и с двумя анионными связанной с одной вакансиями (-0.387) ЭВ. Энергия миграции гелия по прямому междоузельному механизму, рассчитанному методом упругой ленты (nudged elastic band), составила 1.93эВ. Таким образом, для разработанного потенциала взаимодействия гелия точечные дефекты в диоксиде урана могут выступать в роли ловушек, и могут заметно повлиять на коэффициенты диффузии гелия.

Результаты расчетов КД гелия при ПГУ, для системы из 4116 ионов, приведены на рис.4.17(а).



Рис.4.17. (а) – КД гелия при различной стехиометрии кристаллов (наличие кислородных вакансий или междоузельных анионов), «_G» - использовались потенциалы Говерза, (b) – СКС гелия при T=2000К при наличии в системе дефектов Шоттки в виде изолированных катионных вакансий (CV) или комплексов «катионная и две анионные вакансии» (Trios).

Из рис.4.17 (а) следует, что наименьшая величина КД гелия регистрируется в стехиометрических кристаллах. Энергия миграции для представленного потенциала $E_m = (1.97\pm0.06)$ эВ, для потенциалов Говерса $E_m = (2.58\pm0.17)$ эВ. В гипостехиометрических кристаллах гелий диффундирует по анионным вакансиям, со значительно меньшей энергией активации диффузии. В стехиометрическом и гиперстехиометрическом кристаллах гелий диффундирует по междоузельному механизму, причем КД гелия для $UO_{2.1}$ слегка увеличивается, поскольку междоузельные анионы препятствуют миграции гелия. Результаты моделирования не сильно отличаются для разных используемых потенциалов взаимодействия, и, хотя прямой междоузельный механизм диффузии гелия имеет энергию активации ~23В, сопоставимую с экспериментальной, по абсолютным значениям расчетные КД превосходят экспериментальные на несколько порядков.

В реальном кристалле концентрация катионных вакансий в диоксиде урана намного меньше анионных, так же как их подвижности. Для оценки влияния на диффузию гелия в ПГУ-ячейке искусственно создавали дефекты Шоттки, причем в заметно большей концентрации, чем в реальном кристалле. На рис.4.17(b) приведены СКС гелия в системах с катионными вакансиями, причем атомы гелия в начальный момент времени располагались в катионных вакансиях. Для малого количества катионных вакансий КД сопоставимы с КД в стехиометрическом диоксиде урана, см. рис.4.17(а). Даже если брать чрезвычайно большую концентрацию дефектов Шоттки, 345 штук в ПГУячейке и всего 104 атома Не, то КД гелия уменьшается всего в два раза. При этом за время моделирования из 345 катионных вакансий одиночными остались только 150, остальные образовали комплексы. Таким образом, наличие катионных или анионных вакансий не может рассматриваться как фактор, значительно уменьшающий КД гелия.

Рассмотрим поры в качестве возможных ловушек для гелия. Для этого удобно моделировать предварительно насыщенный нанокристалл с порой в центре, и отслеживать выход гелия из него. Такой подход является аналогом реальных экспериментов по дегазации гелия. Для нахождения коэффициентов

диффузии D аппроксимировали зависимость числа атомов гелия снаружи нанокристалла N от времени моделирования, используя аналитическое решение второго закона Фика для случая десорбции газа из сферы в вакуум:

$$c(r,t) = \frac{2}{ar} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ sin\left(\frac{\pi r}{a}n\right) exp\left(-\frac{\pi^2}{a^2}n^2 Dt\right) \cdot \int_{0}^{a} qf(q)sin\left(\frac{\pi q}{a}n\right) dq \right\},$$

$$N/N_{0} = 1 - \frac{4}{3}\pi a^{3}R^{3} \int_{0}^{a} 4\pi r^{2}c(r,t) dr$$
(4.10)

где а – радиус сферы, N_0 – начальное число атомов гелия внутри НК, f(q) функция начального распределения концентрации гелия в сфере (обычно f(q)=const в равновесии), R – относительный радиус области, в которой в начальный момент времени был равномерно распределен гелий. Подобные формулы используются при обработке экспериментальных данных в термодесорбционных экспериментах, см. например [98].

В первую очередь необходимо верифицировать данную методику моделирования. Для этого рассчитывали КД гелия при T=2000К при десорбции из бездефектного нанокристалла по указанной методике, и при ПГУ обычным образом согласно (2.6). Исходно гелий был размещен в междоузлиях, причем в НК – в пределах сферы, не выходящей за поверхность НК. Рассчитанная методом МД кривая десорбции гелия из НК из 20736 ионов (146 атомов Не внутри), а так же обработка согласно (4.10), приведены на рис.4.18(а).



Рис.4.18. (а) - кривая десорбции гелия из бездефектного нанокристалла в вакуум, и её аппроксимация для двух значений параметра R – начального распределения гелия. (b) – выделенный в плоскости X-Y слой НК с порой, заполненной атомами гелия.

Стандартный расчет при ПГУ для системы из 4116 ионов дал практически такие же величины КД гелия: 1.71·10⁻⁵см²/с для 54 атомов Не в системе и 2.03·10⁻⁵см²/с для 548 атомов Не.

Далее в НК из 20736 ионов создавали октаэдрическую пору, удаляя 1500 ионов, и заполняли её 146 атомами гелием (рис.4.18(b)). В процессе моделирования пора стабильна и не меняется в течение сотен наносекунд, температуры не превышали 2000К. Обработка десорбционных кривых показала, что эффективный КД гелия уменьшается на два порядка по сравнению с бездефектным НК, и равен 6.87·10⁻⁷см²/с при T=2000K и 1.45·10⁻⁷см²/с при T=1800K. Таким образом, поры являются эффективной ловушкой для гелия. В работе [98] можно увидеть, что в реальных кристаллах диоксида урана поры на самом деле присутствуют. Результаты данного раздела опубликованы в работе [100].

4.5. Расчет площадей поверхностей типа (100) и (111) нанокристаллов СGO

В процессе моделирования нанокристалл испытывает процесс структурной релаксации – переход в равновесную форму усеченного октаэдра. При этом равновесие должно характеризоваться минимумом энергии с определенным соотношением площадей поверхностей типа (100) и (111), которое в общем случае зависит от размера нанокристалла, температуры, нестехиометрии и ряда других параметров. В силу особенности строения поверхности типа (100) она является чрезвычайно (химически) активной, что и определяет использование нанокристаллов этого типа в процессах катализа.

Алгоритм аппроксимации скошенных вершин и граней октаэдра полигонами, и последующий расчет их площадей, были подробно описаны в разделе 2.4.2 (см. рис.2.5). Стадии трансформации поверхности нанокристалла



СеО₂ из 6144 ионов [101], изначально созданного в форме куба, при моделировании с потенциалами КМКА12, показаны на рис.4.19.

Рис.4.19. Трансформация поверхности нанокристалла CeO₂ из 6144 ионов при моделировании при T=2200K. Слева показана начальный период релаксации, а справа весь период моделирования. (а) – число поверхностных центров (1) и общая энергия нанокристалла (2) в относительных единицах, (b) – радиус эквивалентной сферы, (c) – средний квадрат смещения катионов относительно поверхности эквивалентной сферы. Рисунки над графиками показывают форму кристаллита в момент моделирования, обозначенного соответствующей вертикальной линией. Числа над пронумерованными октаэдрами равны отношению площадей S(100)/S(111) нанокристалла.

Из данных на рис.4.19 видно, что исходно созданный куб диоксида церия за 100,000 МД шагов «оплывает», и минимум на графике (с) слева соответствует

форме поверхности, наиболее близкой к сфере. Ступенчатое изменение общей энергии на графике (а) справа идеально коррелирует с числом поверхностных катионов. Представляет интерес подробно исследовать этот ступенчатый переход, для чего проводили сравнение форм нанокристалла, аппроксимированных усеченным октаэдром, и этот процесс показан на рис.4.20.



Рис.4.20. Эволюция нанокристалла в форме усеченного октаэдра. Формы s1, s2 и s3 соответствуют форме нанокристалла на рис.4.19 сверху. Сплошной октаэдр соответствует исходной форме, а полупрозрачный – форме после перехода.

В обоих случаях механизм изменения формы одинаков, и заключается в том, что внешние ионы с поверхности (111) заполняют две соседние поверхности (100), в один или в два атомных слоя. За счет этого увеличивается площадь поверхности (111) и уменьшается площадь поверхности (100), а так же скачкообразно увеличивается число поверхностных ионов.

Исходно созданный кубический нанокристалл имел поверхность (100), на самом верхнем слое которой находится только половина кислородов, по сравнению с объемом. Когда нанокристалл приобретает форму октаэдра, поверхности (111) становятся незаряженными, верхний слой кислородов полностью заполнен, аналогично создаваемым при квантово-механических расчетах «oxygen terminated surface» [102, 103]. При этом поверхности (100) остаются такими же, как у исходного кубического кристалла, с наполовину заполненным внешним слоем кислородов. Визуально ΜЫ наблюдаем следующее: грани (111) практически всегда идеальны и заполнены, на скошенных вершинах октаэдра (100) часто наблюдаются выступающие катионы (одиночные или ступенькой) и кислороды, так же иногда отсутствуют катионы на пересечении двух граней (111) вблизи скошенной вершины.

В работе [104] была исследована структура поверхности с термодинамической точки зрения, и сделан вывод, что для поверхности (111) более выгодно полное заполнение кислородом (т.е. O-terminated surface), а для поверхности (100) самый внешний слой должен состоять из катионов церия. Но при этом авторы не рассматривали вариант с частичным заполнением поверхности (100) ионами кислорода, и в целом их выводы совпадают с результатами наших расчетов.

Эволюция формы поверхности нанокристалла, очевидно, связана с диффузией поверхностных катионов, и поэтому должна иметь похожую экспоненциальную зависимость от температуры. Несмотря на то, что поверхностная диффузия катионов протекает намного быстрее объемной, в время доступные вычислительные мощности не позволяют настоящее напрямую рассчитать температурную зависимость равновесного отношения площадей поверхности усеченного октаэдра S(100)/S(111), в особенности для больших систем. Тем не менее, для системы из 1500 ионов длительное моделирование не выявило различия между отношением площадей S(100)/S(111) при температурах 1950К и 1500К. Поэтому дальнейшее сравнение проводили для какой-то одной температуры, выбирая её таким образом, чтобы каждого кристалла или используемого потенциала она была достаточно высокой, но её значение относительно температуры плавления данного кристалла было примерно одинаковым для различных систем. В таблице 4.2 приведены отношения площадей нанокристаллов Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} различных размеров, для этого проводилось длительное моделирование в течение порядка 0.5мкс.

Таблица 4.2. Отношение площадей поверхностей (100) и (111) нанокристалла в форме усеченного октаэдра.

L, нм	Ν	Набор	Т, К	T/T _m	S(100)/S(111)	
X=0						
4.5	1500	KMKA12	1950	0.81	0.090±0.012	
5.6	2592	KMKA12	2100	0.83	0.148±0.009	
7.7	6144	KMKA12	2200	0.82	0.164±0.007	
9.7	12000	KMKA12	2300	0.84	0.175±0.007	
9.7	12000	Cui [59]	3700	0.85	0.177±0.006	
14.9	40500	KMKA12	2500	0.91	0.152±0.006	
X=0.2						
4.5	1450	KMKA12	1650	0.79	0.082±0.016	
5.6	2506	KMKA12	1900	0.84	0.127±0.014	
7.8	5939	Inaba [68]	2500	0.8	0.171±0.012	
7.7	5939	KMKA12	2000	0.83	0.217±0.014	
9.8	11600	KMKA12	2300	0.91	0.211±0.009	
14.9	39150	KMKA12	2350	0.93	0.141±0.004	
Experiment						
4-6	[104]		300	0.12	0.03±0.01	
200-500	[53]		300	0.12	0.0616±0.0194	

L-характерный размер (диагональ) усеченного октаэдра. Т/Т_m показывает отношение температуры измерения к температуре плавления нанокристалла данного размера.

Результаты наших расчетов показывают, что при размерах нанокристалла порядка (8–10)нм (6000–12000 ионов) отношение площадей поверхностей S(100)/S(111) имеет максимум. При этом системы с примесью Gd имеют

величину отношения площадей большую, чем чистые. Выборочное моделирование нанокристаллов с потенциалами Cui и Inaba показало, что межчастичный потенциал взаимодействия оказывает не очень сильное влияние на результирующее отношение площадей S(100)/S(111).

Следует отметить, что при моделировании небольших кристаллов поверхность (100) часто полностью не сформирована и имеет ступеньки с выступающими ионами. Процедура определения плоскости скошенной вершины обрабатывает все поверхностные центры, что приводит к некоторому смещению плоскости скошенной вершины к центру кристаллита, и соответственно к росту отношения S(100)/S(111). В экспериментальных исследованиях при обработке двухмерных изображений наличие ступеньки наоборот приводит к уменьшению величины S(100)/S(111), что необходимо иметь в виду при сравнении с результатами моделирования.

4.6. Диффузия катионов на поверхности и в объеме нанокристаллов

Подвижность катионов в решетке типа флюорит на несколько порядков меньше подвижности анионов, что существенно затрудняет исследование диффузионных процессов. Поэтому в данном разделе будут показаны наиболее общие, не детальные, закономерности диффузии на поверхности и в объеме, полученные в процессе МД моделирования нанокристаллов.

Катионы в системах к кристаллической решеткой типа флюорит, в объеме кристалла, практически неподвижны вплоть до температуры плавления. Тем не менее, на поверхности кристалла, имеющего равновесную октаэдрическую форму, коэффициенты диффузии вполне доступны для расчетов. Результаты расчета среднеквадратичного пути, пройденного катионами различных сортов по поверхности и в объем нанокристалла, по методике из 4.2, показаны на рис.4.21.



Рис.4.21. Тангенсальный (**r**_т, левая ось) и нормальный (**r**_N, правая ось) среднеквадратичный путь катионов церия и гадолиния при поверхностной диффузии, для потенциалов KMKA12 (график сверху) и Inaba (снизу). Нанокристаллы состояли из 5939 ионов (X=0.2), температура для обоих составляла 0.8T_M(плавления).

Из данных на рис.4.21 видно, что нормальный среднеквадратичный путь для катионов обоих сортов для обоих рассмотренных потенциалов практически горизонтален, что означает, что катионы в объем нанокристалла совершенно не диффундируют. Основное движение катионов происходит вдоль поверхности кристалла. Однако расплаве стоит отметить, ЧТО В катионы легко диффундируют вглубь образца. Отношение тангенсального к нормальному среднеквадратичному пути катионов в расплаве, так же как и анионов, равно примерно 6-7.

Общая закономерность заключается в том, что для определенного потенциала взаимодействия катионы с меньшим зарядом (примесные) движутся быстрее основных катионов. Ниже приведены коэффициенты
поверхностной диффузии катионов D_s, вычисленные по формуле (2.6) с множителем C=4, что соответствует двухмерной диффузии:

Inaba (2500K): $D_{s}(Ce) = 7.0 \cdot 10^{-9} cm^{2}/c; D_{s}(Gd) = 2.7 \cdot 10^{-8} cm^{2}/c,$ KMKA12 (2000K): $D_{s}(Ce) = 4.5 \cdot 10^{-8} cm^{2}/c; D_{s}(Gd) = 7.0 \cdot 10^{-7} cm^{2}/c.$

Основным механизмом дефектообразования в катионной подрешетке кристаллов типа флюорит является образование дефектов Шоттки, а именно, перемещение одной катионной вакансии и двух анионных на поверхность кристалла. Поскольку поверхность типа (100) является наиболее дефектной, и на ней отсутствуют половина анионов, можно считать, что именно она является источником катионных вакансий по Шоттки. Последние зарождаются на этой поверхности и в дальнейшем диффундируют в объем материала. Собственно весь массоперенос в идеальных монокристаллах, и зависящие от него макроскопические свойства материала, лимитируется данными катионными вакансиями Шоттки.

Для демонстрации определяющей роли катионных вакансий на диффузию катионов на рис.4.22 приведены зависимости числа катионных вакансий Шоттки и среднего квадрата смещения катионов в объеме нанокристалла диоксида урана от времени моделирования, для потенциала MOX-07[62]. При обнаружении катионной вакансии использовались координаты катионов, усредненные за 500 МД шагов. Величины числа катионных вакансий на рис.4.22 усреднены за 10000 МД шагов, поэтому могут быть нецелыми.



Рис.4.22. Зависимость числа катионных вакансий в объеме нанокристалла (слева) и среднего квадрата смещений катионов в той же области (справа) от времени моделирования. "1:Vac" и "1:MSD" получены при T=3140K, "2:Vac" и "2:MSD" при T=3150K. График "1:Vac" и искусственно приподнят на 0.5 для наглядности.

Очевидно, что движение катионов полностью и однозначно связано с миграцией единственной катионной вакансии в объеме нанокристалла. Более того, даже при температурах, близких к температуре плавления, на графиках СКС не наблюдается смещений, связанных с вакансиями по Френкелю. Единственная вакансия приводит к скачкообразному росту СКС, причем приход вакансии с поверхности в объем – процесс случайный и довольно редкий. Поэтому для достоверного расчета коэффициентов диффузии, особенно при низких температурах, необходимо уходить в микросекундный диапазон моделирования. Вместе с тем, равновесная концентрация катионных вакансий Шоттки может быть рассчитана за более короткое время моделирования.

Зависимости [105] концентраций вакансий и междоузельных катионов (число обнаруженных дефектов, деленное на число проверенных узлов или междоузлий) от температуры, в объеме нанокристалла, приведены на рис.4.23.





Рис.4.23. Зависимость концентраций "n" катионных вакансий и междоузельных катионов в объеме нанокристалла от температуры, в координатах Аррениуса. Отдельно приведены результаты длительного моделирования, обозначенные как "_Prolonged". Величина ln(n)=-19 говорит о том, что ни одного междоузельного катиона не было зафиксировано.

Из данных на рис.4.23 следует, что число междоузельных катионов на 2-3 порядка меньше числа катионных вакансий, что подтверждает доминирование механизма диффузии по вакансиям Шоттки при всех температурах вплоть до температуры плавления. Длительность моделирования составляла от 2,000,000 (7ns) до 15,000,000 (52.5ns) МД шагов для первой серии точек, обозначенных как "Vac" и "Int" для вакансий и междоузельных катионов, соответственно. Угол наклона кривой логарифма концентрации вакансий от обратной температуры дает энергию образования вакансий Шоттки, в данном случае равную (7.0±1.7)eV. Для указанных времен моделирования разброс точек кривой велик, поскольку в статистику включено буквально одно или два событий миграции единственной вакансии, которая путешествует сквозь нанокристалл. Была отдельно проведена серию длительных экспериментов, для более достоверного определения концентраций вакансий, результаты помечены "Int Prolonged". "Vac Prolonged" Длительность как И моделирования составляла от 11,000,000 МД шагов (38.5ns) при Т=3150К до 90,000,000 МД шагов (315ns) при T=3050K. Обработка дала энергию образования вакансий Шоттки равную (6.6±1.0)eV, и энергию образования междоузельных катионов,

предположительно равную энергии образования пар по Френкелю, равную (12.1±4.4)eV.

Полученная таким образом энергия образования вакансий Шоттки близка к рекомендации Матцке [106] (6÷7)eV, данной им на основе анализа большого количества экспериментальных данных. Там же приведена энергия образования пары Френкеля, равная 9.5eV, что так же близко по величине к рассчитанной энергии образования междоузельных катионов. Вместе с тем, согласно работе [107], для потенциала МОХ-07 энергия образования трио Шоттки, полученная методом статики решетки, равна 9.8eV, что существенно превышает экспериментальную и рассчитанную нами величину 6.6eV. Скорее всего, катионной вакансии энергетически выгодно образоваться на «рыхлой» поверхности типа (100) и уйти в объем, а расчет при периодических граничных условиях подразумевает всего лишь удаление молекулы UO₂ из системы.

Из найденной энергии образования вакансий Шоттки и энергии миграции катионов [107] можно рассчитать энергию активации диффузии, равную 5.9eV (для энергии миграции из статики решетки) и 5.1eV (для энергии миграции из высокотемпературных данных). Указанные энергии активации близки к рекомендации Матцке [106] "са. 5.6eV". Чтобы достоверно рассчитать абсолютную величину коэффициента диффузии для максимальной в данной работе температуры T=3150K для потенциала MOX-07, было проведено моделирование в течение 100,000,000 МД шагов (350ns), при этом коэффициент диффузии катионов оказался равен 8.9·10⁻¹⁰см²/с. Данное время моделирования значительно превосходит требуемое для расчета равновесной концентрации вакансий порядка 30ns, и можно констатировать, что непосредственно для расчетов температурной зависимости коэффициентов диффузии катионов требуются времена моделирования порядка десяток микросекунд. Более того, равновесная концентрация вакансий Шоттки в нанокристалле наверняка отличается от соответствующей в макроскопическом образце, в силу большой удельной площади поверхности нанокристалла и отсутствию линейных и объемных дефектов, что приведет к различиям в абсолютных значениях коэффициентов диффузии.

4.7. Выводы

Благодаря использованию высокоскоростных графических процессоров впервые удалось детально исследовать структурные и масс-транспортные свойства нанокристаллов диоксида церия с примесью гадолиния. Для достоверной регистрации коэффициентов диффузии, в особенности катионов, и достижения равновесного состояния формы нанокристаллов, потребовалось проводить МД моделирование в течение сотен наносекунд. Были разработаны и апробированы уникальные алгоритмы для исследования процессов диффузии и дефектообразования на поверхности и в объеме кристалла, а так же морфологии поверхности нанокристаллов. Исследования в большой степени акцентированы на выявление особенностей происходящих процессов из-за наличия иновалентных примесных катионов в системе.

Исследован процесс плавления нанокристаллов СGO в зависимости от концентрации примеси Gd. Обнаружено, что с увеличением концентрации иновалентной примеси $X=(0\div0.3)$ в кристаллах $Ce_{1-X}Gd_XO_{2-X/2}$ температура плавления уменьшается линейно на 400К, а удельный скачок плотности при плавлении в указанном диапазоне концентраций уменьшается параболически с 4.8% до 2.1%.

Используя аппарат статистической термодинамики дефектных кристаллов, доказано наличие суперионного перехода не только в чистых стехиометрических кристаллах диоксида церия, но так же и в примесных кристаллах CGO. Вместе с тем, на графиках температурных зависимостей коэффициентов диффузии данный переход «смазывается» из-за наличия примесных анионных вакансий и высоких скоростей диффузии по ним.

Проведено комплексное исследование процессов диффузии анионов на поверхности нанокристаллов CGO. Основным методом являлось разложение движения поверхностного аниона в процессе моделирования, на путь вдоль поверхности нанокристалла, и путь, пройденный перпендикулярно поверхности, вглубь объема нанокристалла. Показано, что анионы на поверхности нанокристаллов преимущественно движутся вдоль неё, причем при уменьшении температуры в кристаллах чистого диоксида церия у поверхностного аниона вероятность уйти в объем нанокристалла резко уменьшается, а для примесного кристалла CGO, наоборот, слегка возрастает. Эта тенденция одинакова для всех пяти исследованных наборов потенциалов взаимодействия. На поверхности НК наблюдается суперионный переход примерно в той же температурной области, как и в объеме. Для примесных кристаллов при низких температурах, в области примесного разупорядочения, коэффициенты диффузии кислорода на поверхности и в объеме примерно равны, несмотря на преимущественно двумерный характер поверхностной диффузии. Это можно объяснить отсутствием термических вакансий и доминированием диффузии по примесным анионным вакансиям, а так же чуть большей величиной энергии миграции кислорода 0.82eV на поверхности, чем 0.77eV в объеме нанокристалла.

Подробно изучен изотопический эффект при диффузии кислорода, т.е. отношение коэффициентов диффузии легкого O¹⁶ и тяжелого O¹⁸ изотопов кислорода, в объеме и на поверхности кристаллов СGO. Показано, что на поверхности примесных кристаллов величина изотопического эффекта линейно возрастает при понижении температуры, что делает перспективным экспериментальное изучение разделения изотопов кислорода в CGO керамике с развитыми границами зерен. При этом основной вклад в рост изотопического эффекта на поверхности примесных нанокристаллов СGO даёт движение изотопов кислорода вдоль поверхности, а не перпендикулярно ей в объем нанокристалла. Во всех остальных случаях (расплав, объем кристаллов CGO и поверхность нанокристалла чистого диоксида церия) изотопический эффект не зависит от температуры и в целом соответствует теоретической оценке $\sqrt{M(O^{18})/M(O^{16})}$.

Исследование процессов диффузии катионов показало, что поверхностные катионы практически никогда не диффундируют в объем нанокристалла, а двигаются вдоль его поверхности, в отличие от расплава. Показано, что диффузия катионов в объеме нанокристалла полностью обусловлена движением катионных вакансий. Впервые методом МД напрямую рассчитаны величины равновесных концентраций катионных вакансий в объеме нанокристалла, для различных температур. Из обработки этой зависимости получена энергия образования дефектов Шоттки (6.6±1.0)eV, которая совпадает с экспериментальными оценками, в отличие от результатов расчетов методами статики решетки.

Впервые методом МД детально исследованы механизмы релаксации поверхности нанокристаллов к равновесной форме октаэдра с усеченными вершинами. Обнаружено, что такой переход является ступенчатым (не непрерывным), а сам механизм заключается в «соскальзывании» слоя катионов поверхности типа (111) на две соседние поверхности типа (100). Рассчитаны отношения площадей поверхностей (100) и (111) нанокристаллов различного В равновесном состоянии. Максимальная удельная размера, площадь поверхности типа (100), а именно она является химически активной и используется в процессах катализа, наблюдается для нанокристаллов из (6000÷12000) ионов, с линейными размерами порядка (8÷10)нм. При этом в системах с примесью Gd отношение площадей поверхностей (100) и (111) оказалось больше, чем для нанокристаллов чистого диоксида церия.

Заключение

1. Разработана термодесорбционных оптимизирована методика И исследований оксидной цериево-гадолиниевой керамики методом гелиевой дефектоскопии. Проведена модернизация экспериментальной установки. Обнаружено обратимое изменение стехиометрии образцов керамики по кислороду при отжиге на вакууме, которое кардинально влияет на величины растворимости и диффузии гелия (изменение на 3-4 порядка). Выполнена подробная аттестация исследуемых образцов.

2. Реализован программный комплекс для расчетов характеристик нанокристаллов диоксида церия с примесью гадолиния методом МД. Для ускорения расчета сил используются высокоскоростные графические оригинальный набор процессоры. Разработан потенциалов, проведено сравнение с существующими потенциалами взаимодействия для систем CGO. Приведены оригинальные алгоритмы определения поверхностных ионов и аппроксимации поверхности нанокристаллов полигонами, нахождения анионных вакансий в зависимости от числа примесных катионов в ближайшем окружении, построение температурных зависимостей распределения вакансий.

3. Метолом гелиевой дефектоскопии подробно изучены процессы растворимости и диффузии гелия в цериево-гадолиниевой оксидной керамике с субмикрокристаллической структурой, в диапазоне температур (573-1073)К и давлений (0-20)MPa. Показано, что в нестехиометрических по кислороду образцах растворимость гелия падает на четыре порядка, а коэффициенты диффузии гелия, наоборот, увеличиваются на четыре порядка, по сравнению со стехиометрическими образцами. Для последних изотермы растворимости имеют характерный ступенчатый вид, при этом выход растворимости на «плато» соответствует полному заполнению ловушек гелием, а последующие ступени – повторному заполнению гелием тех же самых ловушек.

4. Величина «плато» растёт с ростом температуры, что говорит об изменении числа доступных позиций для растворения гелия. Максимально достигнутая в данной работе величина растворимости гелия составила 4.10¹⁹ см⁻³. Анализ кривых растворимости на начальном линейном участке и на «плато» позволил определить энергию образования позиций(0.26±0.04)eV, и энергию растворения

гелия в них (-0.32±0.07)eV, что свидетельствует о сильной связи гелия с данным ионным кристаллом.

5. Показано, что при диффузии гелия в стехиометрических образцах реализуется дефектно-ловушечный механизм диффузии. Изотермы коэффициентов диффузии имеют сложный вид и зависят от давления насыщения, при этом максимум коэффициентов диффузии приходится на первое «плато» на изотерме растворимости. Получена величина (7.19±0.26)·10⁻¹² см²/с при T=673K.

6. Анализ экспериментальных результатов (чрезвычайно сильное влияние нестехиометрии; зависимость величины «плато» от температуры; низкотемпературный изгиб на кривых растворимости гелия и ионной проводимости) позволил сделать вывод о том, что гелий растворяется только в тех примесных анионных вакансиях, у которых в первой координационной сфере отсутствуют катионы гадолиния.

7. Методом МД подробно исследованы процессы распределения примесных анионных вакансий в нанокристаллах диоксида церия с примесью гадолиния. Выделены группы анионных вакансий по числу ионов церия в первом окружении, рассчитаны концентрации этих групп в широком диапазоне температур. Показано, что только анионные вакансии, у которых в первом окружении отсутствуют ионы гадолиния, являются подходящими кандидатами на роль позиций для растворения гелия, поскольку только они имеют близкие значения по концентрациям ~ 10^{20} см⁻³, и очень близкую к экспериментальной энергию образования (0.24±0.01)eV.

8. Детально исследованы структурные свойства нанокристаллов диоксида церия с примесью гадолиния методом МД. Доказано наличие суперионного перехода в примесных системах. Показано уменьшение температуры плавления нанокристаллов при увеличении концентрации примеси гадолиния. Подробно исследован механизм релаксации поверхности нанокристаллов к равновесной форме, который является ступенчатым и заключается в «соскальзывании» слоя катионов с поверхности типа (111) на две соседние поверхности типа (100). Рассчитаны отношения площадей поверхностей (100) и (111) нанокристаллов наблюдается различного размера, максимум ДЛЯ нанокристаллов ИЗ

(6000÷12000) ионов, с линейными размерами порядка (8÷10)нм. Наличие примеси гадолиния немного увеличивает удельную площадь химически активной поверхностей типа (100). Впервые методом МД напрямую рассчитаны равновесные концентрации катионных вакансий в объеме нанокристалла, для различных температур. Получена энергия образования дефектов Шоттки (6.6±1.0)eV, близкая к экспериментальным оценкам.

9. В широком диапазоне температур методом ΜД изучены масстранспортные свойства нанокристаллов диоксида церия с примесью гадолиния. Подробно диффузии исследованы процессы ионов на поверхности нанокристаллов. При уменьшении температуры вероятность уйти в объем нанокристалла у поверхностных анионов в кристаллах чистого диоксида церия резко уменьшается, а в кристаллах с гадолинием наоборот, слегка возрастает, из-за наличия примесных анионных вакансий. Поверхностные катионы практически никогда не диффундируют в объем нанокристалла, в отличие от расплава. Изучен изотопический эффект при диффузии кислорода, обнаружено, что на поверхности примесных нанокристаллов величина изотопического эффекта линейно возрастает при понижении температуры, в отличие от независящего от температуры эффекта при объемной диффузии или на поверхности чистого диоксида церия.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы. Метод гелиевой дефектоскопии целесообразно применить для исследования оксидной (цериевой) керамики с другими иновалентными примесями, что позволит получить информацию о характере взаимодействия гелия с различными катионами и, возможно, способствует созданию еще более высококонцентрированных твердых растворов изотопов гелия и их соединений. Метод МД перспективен для дальнейшего изучения коллективных процессов в ионных кристаллах, происходящих на микроуровне.

Список литературы

1. R.C. Ewing, W.J. Weber, F.W. Clinard. Prog. Nucl. Energy 29 (1995) 63–127. http://dx.doi.org/10.1016/0149-1970(94)00016-Y

H. Matzke. Gas release mechanisms in UO2 – a critical review. Radiat. Eff. 53 (1980) 219–242.

3. J.P. Piron, M. Pelletier, J. Pavageau. Fission Gas Behaviour in Water Reactor Fuels. OECD/NEA Seminar Proceedings, Cadarache, France (2000) 311–320.

4. A.I. Ryazanov, G.A. Arutyanova, V.M. Manichev, Yu.N. Sokursky, V.I. Chuev. J. Nucl. Mater. 135 (1985) 232–245.

5. А.Г. Залужный, А.Л. Суворов. ЖТФ 71 (2) (2001) 55-60.

6. W.D. Wilson, C.L. Bisson, M.I. Baskes. Physical Review B 24 (10) (1981) 5616–5624.

7. N.M. Ghoniem, J.N. Alhajji. J. Nucl. Mater. 136 (1985) 192–206.

8. А.Я. Купряжкин, А.Ю. Куркин. ФТТ 32 (8) (1990) 2349–2353.

9. А.Я. Купряжкин, А.Ю. Куркин. ФТТ 35 (11) (1993) 3003–3007.

10. M. Freyss, N. Vergnet, T. Petit. J. Nucl. Mater. 352 (2006) 144–150.

11. A.E. Thonpson, C. Wolverton. Physical Review B 84 (2011) 134111.

12. W.L. Vos, L.W. Finger, R.J. Hemley, J.Z. Hu, H.K. Mao, J.A. Schouten. Nature 358 (1992) 46–48.

13. X. Dong, A.R. Oganov et al. Nature Chemistry 9 (2017) 440–445.

14. E. Maugeri et al. J. Nucl. Mater. 385 (2009) 461–466.

15. K. Nakajima, H. Serizawa, N. Shirasu, Y. Haga, Y. Arai. J. Nucl. Mater. 419 (2011) 272–280.

16. Y. Pipon, C. Raepsaet, D. Roudil, H. Khodja. Nucl. Instrum. Methods 267 (2009) 2250–2254.

 P. Trocellier et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect B Beam Interact. Mater. Atoms 206 (2003) 1077–1082.

18. P. Garcia et al. J. Nucl. Mater. 430 (2012) 156–165.

19. C. Ronchi, J.P. Hiernaut. J. Nucl. Mater. 325 (2004) 1–12.

20. Z. Talip. J. Nucl. Mater. 445 (2014) 117–127.

21. Т.С. Аргунова и др. ФТТ 45 (10) (2003) 1818–1824.

О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.С. Юденич.
 ФТТ 31 (5) (1989) 165–172.

23. Гегузин Я.Е. Физика спекания. –2-е изд., перераб. и доп. –М.: Наука. 1984. –312 с.

24. А.В. Коромыслов, А.Я. Купряжкин. ЖТФ 87 (9) (2017) 1407–1410.

25. L. Luzzi et al. Nuclear Engineering and Design 330 (2018) 265–271.

26. L. Cognini et al. Nuclear Engineering and Design 340 (2018) 240–244.

27. Дудоров А.Г. Растворимость, диффузия и взаимодействие гелия с ионами в высокодефектных кристаллах фторидов кальция, стронция, свинца и бромиде калия // Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург, РАН. 2000.

28. Жиганов А.Н. Зернограничная растворимость и диффузия гелия в палладии с субмикрокристаллической структурой // Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург, РАН. 2004.

29. Дудоров А.Г., Купряжкин А.Я. Масс-спектрометрическое исследование низкотемпературной диффузии и растворимости гелия в кристаллах фторида свинца // ЖТФ, 1998, т. 68, № 12, с. 85-89.

30. Купряжкин А.Я., Некрасов К.А., Жиганов А.Н. Геттерный вакуумный насос для термодесорбционных исследований // Вестник УГТУ-УПИ № 5 (35) Современные технологии: проблемы и решения: Сборник научных трудов: В 2 ч. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2004. Ч. 1. С. 188-196.

31. Паньян М. Г., Петржак К. А., Теплых В. Ф. Статический режим анализа благородных газов на масс-спектрометре МИ-1305. // ПТЭ, 1971, № 4, с.250-251.

32. Попов Е. В., Купряжкин А. Я. Изучение диффузии гелия во фториде кальция в статическом режиме работы спектрометра // ЖТФ, т.53, № 2, 1983, 365-368с.

33. Дудоров А. Г., Купряжкин А. Я. Сорбционный вакуумный насос для термодесорбционных исследований // 1-я научно-техническая конференция физико-технического факультета. Екатеринбург: 1994, с. 40.

34. Дудоров А. Г., Купряжкин А. Я. Экспериментальное исследование растворимости гелия в кристаллах фторида свинца в области фазового перехода в состояние с суперионной проводимостью. // Метастабильные состояния и фазовые переходы. Вып.1. Екатеринбург: УрО РАН., 1997, с. 242-248.

35. Купряжкин А.Я., Дудоров А.Г., Некрасов К.А., Жиганов А.Н.
Изготовление и испытания геттерного насоса на предприятии заказчика: Отчет по НИР. Екатеринбург: Хозрасчетная кафедра молекулярной физики, 2001.
32 с.

36. Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982, 320 с.

37. Lidiard A. B. Theory of diffusion of rare gases in solids // Rad. Effects, 1980, v.53, p.133-140.

38. Купряжкин А.Я., Губанов В.А., Плетнев Р.Н., Швейкин Г.П. Дефекты и диффузия газов в кристаллах. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985, 220 с.

39. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. т. 5. Статистическая физика. ч. 1. - Изд. 3-е доп.- М.: Наука, 1976, с.155.

40. Иванов В.В. и др. Электропроводность субмикронных твердых электролитов Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} в зависимости от их плотности и содержания гадолиния. Электрохимия 41 (6) (2005) 694-701.

41. R.A. Jackson, A.D. Murray, C.R.A. Catlow. Physica B 131 (1985) 136-138.

42. Ernst Hairer, Christian Lubich, Gerhard Wanner. Acta Numerica 12 (2003) 399-450.

43. Хокни Р., Иствуд Дж. Численное моделирование методом частиц. М.: Мир, 1987, с.121.

44. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak. J. Chem. Phys. 81 (1984) 3684-3690.

45. A.S. Boyarchenkov, S.I. Potashnikov. Numerical methods and programming 10 (2009) 9-23.

46. С.И. Поташников. Молекулярно-динамическое моделирование и восстановление межчастичных потенциалов UO2–PuO2 с использованием графических процессоров: дис. ... канд. физ.-мат. наук, Екатеринбург (2011).

47. http://en.wikipedia.org/wiki/Ewald summation

48. А.С. Боярченков. Молекулярно-динамическое моделирование высокотемпературного разупорядочения катионной подрешетки в нанокристаллах диоксида урана: дис. ... канд. физ.-мат. наук, Екатеринбург (2013).

49. A.S. Boyarchenkov, S.I. Potashnikov. Ionic Dynamics Simulation on Graphics Processing Units. <u>http://code.google.com/p/idgpu/</u>

50. G. S. Herman. Physical Review B 59, 23 (1999) 14899-14902.

51. Thi X. T. Sayle, Stephen C. Parker, Dean C. Sayle. Faraday Discussions 134 (2007) 377–397.

52. A.S. Boyarchenkov, S.I. Potashnikov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin. Journal of Nuclear Materials 421 (2012) 1–8.

53. Martin R. Castell. Physical Review B 68 (2003) 235411.

54. Günter Möbus et al. Dynamics of polar surfaces on ceria nanoparticles observed in situ with single-atom resolution. Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 1971–1976.

55. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. –М.: Химия, 1982. с.214.

56. Haixuan Xu, Rakesh K. Behera, Yanli Wang, Fereshteh Ebrahimi, Susan B. Sinnott, Eric D. Wachsman, Simon R. Phillpot. Solid State Ionics 181 (2010) 551-556.

57. A. Gotte, D. Spångberg, K. Hermansson, M. Baudin. Solid State Ionics 178 (2007) 1421-1427.

58. Dilpuneet S. Aidhy, Dieter Wolf, Anter El-Azab. Scripta Materialia 65 (2011) 867–870.

59. Zhiwei Cui, Yi Sun, Yunjun Chen, Jianmin Qu. Solid State Ionics 187 (2011)8–18.

60. K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, M. Verwerft. J. Nucl. Mater. 366 (2007) 161–177.

 K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, M. Verwerft. J. Nucl. Mater. 376 (2008) 66– 77.

62. S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin. J. Nucl. Mater. 419 (2011) 217–225.

63. D.-J. Kim. J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1415-1421.

64. Thermo-Physical Materials Properties Database. <u>http://therpro.hanyang.ac.kr</u>

65. M.A. Kovalenko, A.Ya. Kupryazhkin, V.V. Ivanov. Technical Physics 55 (1) 137-140.

66. J.R. Sims, R.N. Blumenthal. High Temperature Science 8 (1976) 99–110.

67. Licia Minervini, Matthew O. Zacate, Robin W. Grimes, Solid State Ionics 116 (1999) 339–349.

68. Hideaki Inaba, Rie Sagawa, Hideko Hayashi, Katsuyuki Kawamura. Solid State Ionics 122 (1999) 95–103.

69. Hugo J. Avila-Paredes, Kwanghoon Choi, Chien-Ting Chen, Sangtae Kim. J. Mater. Chem. 19 (2009) 4837–4842.

70. T.S. Zhang, J.Ma, L.B. Kong, S.H. Chan, J.A. Kilner. Solid State Ionics 170 (2004) 209–217.

71. M.V. Ryzhkov, M.A. Kovalenko, A.Ya. Kupryazhkin, S.K. Gupta. J. Radioanal. Nucl. Chem. 325 (2020) 253–262.

72. M.A. Kovalenko, A.Ya. Kupryazhkin. J. Nucl. Mater. 430 (2012) 12–19.

73. Хокни Р., Иствуд Дж. Численное моделирование методом частиц. М.: Мир, 1987, с.337.

74. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975, с.301.

75. Купряжкин А.Я., Коваленко М.А., Коромыслов А.В., Жиганов А.Н. ФТТ
53 (6) (2011) 1133–1135.

Коромыслов А.В., Жиганов А.Н., Коваленко М.А., Купряжкин А.Я. ФТТ
 55 (12) (2013) 2412–2416.

77. Шипицин В.Ф., Алексеенко Н.Н., Волобуев П.В. Феноменологическое определение эффективного коэффициента диффузии в дефектных кристаллах. Свердловск: УПИ им. С.М. Кирова, 1982. Деп. ВИНИТИ № 3404.

78. Жиганов А.Н., Купряжкин А.Я., Мулюков Р.Р. и др. ЖТФ 72(11) (2002) 96–99.

79. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969, 654 с.

80. Hiroshi Deguchi, Hiroyuki Yoshida, Toru Inagaki, Masaki Horiuchi. Solid State Ionics 176 (2005) 1817–1825.

81. Toshiyuki Mori, John Drennan, Jong-Heun Lee, Ji-Guang Li, Takayasu Ikegami. Solid State Ionics 154–155 (2002) 461–466.

82. Hideko Hayashi, Rie Sagawa, Hideaki Inaba, Katsuyuki Kawamura. Solid State Ionics 131 (2000) 281–290.

83. P.S. Manning, J.D. Sirman, J.A. Kilner. Solid State Ionics 93 (1997) 125–132.

84. Mogens Mogensen, Thomas Lindegaard, Uffe Rud Hansen. J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2122–2128.

85. G.M. Christie, F.P.F. van Berkel. Solid State Ionics 83 (1996) 17–27.

86. T.S. Zhang, J. Ma, L.B. Kong, S.H. Chan, J.A. Kilner. Solid State Ionics 167 (2004) 203–207.

87. V.V. Ivanov et al. Russ. J. Electrochem. 41 (2005) 612–619. http://dx.doi.org/10.1007/s11175-005-0113-0.

88. M.A. Kovalenko, A.Ya. Kupryazhkin. J. Nucl. Mater. 440 (2013) 158-168.

89. D.L. Kirk, B.L. Pratt. Proc. Br. Ceram. Soc. 9 (1967) 215.

90. P.W.M. Jacobs, S.H. Ong. J. Phys. Colloques 37 (1976) C7-331–C7-336. http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1976777.

91. P.J. Scanlon et al. Solid State Ionics 112 (1998) 123–130.

92. S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin. J. Nucl. Mater. 433 (2013) 215-226.

93. Коваленко М.А., Купряжкин А.Я. ЖТФ 85 (2) (2015) 1-7.

94. K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, M. Verwerft. J. Nucl. Mater. 395 (2009) 131–139.

95. R. Grimes, R. Miller, C. Catlow. J. Nucl. Mater. 172 (1990) 123-125.

96. E. Yakub, C. Ronchi, D. Staicu. J. Nucl. Mater. 400 (2010) 189–195.

97. K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin. High Temperatures 39(2) (2001) 209-214.

98. K. Nakajima et al. J. Nucl. Mater. 419 (2011) 272–280.

99. A. Ya. Kupryazhkin, K. A. Nekrassov, M. V. Ryzhkov and B. Delley, "Determination of potentials of interaction between rare gases and multiply charged ions" in *Rarefied Gas Dynamics: 23rd International Symposium*, CD-ROM. <u>Google</u> <u>Scholar</u>

100. M. A. Kovalenko, A. Ya. Kupryazhkin, S. K. Gupta. AIP Conf. Proc. 2142 (2019) 020002-1–020002-7. doi:10.1063/1.5122325.

- 101. M.A. Kovalenko, A.Ya. Kupryazhkin. Surface Science 618 (2013) 120-131.
- 102. N.V. Skorodumova, M. Baudin, K. Hermansson. Phys. Rev. B 69 (2004) 075401.
- 103. Zongxian Yang, Tom K. Woo, Micael Baudin, Kersti Hermansson, J. Chem. Phys. 120 (16) (2004) 7741-7749.
- 104. A.S. Barnard, A.I. Kirkland, Chem. Mater. 20 (2008) 5460-5463.
- 105. M.A. Kovalenko, A.Ya. Kupryazhkin. J. Nucl. Mater. 459 (2015) 20-29.
- 106. H. Matzke, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 (83) (1987) 1121–1142.
- 107. A.S. Boyarchenkov, S.I. Potashnikov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, J. Nucl. Mater. 442 (2013) 148–161.