

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»



На правах рукописи

КОВАЛЕНКО Максим Алексеевич

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

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена на кафедре технической физики Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,  
**КУПРЯЖКИН Анатолий Яковлевич**

Официальные оппоненты: **ГАЛАШЕВ Александр Евгеньевич**,  
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории электродных процессов;  
**КОЗЛОВ Александр Владимирович**,  
доктор технических наук, АО «Институт реакторных материалов», г. Заречный Свердловской области, эксперт отдела научно-инновационного развития;  
**ВЫХОДЕЦ Владимир Борисович**,  
кандидат физико-математических наук, ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, ведущий научный сотрудник лаборатории нанокompозитных мультиферроиков

Защита диссертации состоится «04» июня 2021 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 01.03.15 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=2178>

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Диоксид церия с примесью гадолиния (CGO) является перспективным материалом в области атомно-водородной энергетики. CGO керамика может быть использована как основа для низкотемпературных твердых оксидных топливных элементов. Большое количество примесных анионных вакансий обеспечивает высокую проводимость ионов кислорода, а стабильность и устойчивость кристаллической решетки обеспечивает 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 перспективной для разработки автомобильных катализаторов нового поколения, для доокисления CO в CO<sub>2</sub> в выхлопных газах на химически активных поверхностях нанокристаллов типа (100).

Для исследования CGO 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 субмикроструктурном палладию. Данный метод позволяет получить информацию о наличии и типе дефектов, в которых растворяется гелий, и с хорошей точностью измерить их концентрации. Помимо этого, метод позволяет изучать характер взаимодействия атомов гелия с ионами оксидной керамики, а также процессы растворимости и массопереноса гелия в ней. Последние представляют особый интерес, поскольку являются аналогами процессов удержания и выхода продуктов альфа-распада в оксидном урановом и MOX-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 CGO, которое позволяет исследовать поведение дефектов и их взаимодействие 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, на поверхности, в границах зерен и объеме материала 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 расчете именно равновесных характеристик, особенно при низких температурах и при изучении малого числа дефектов относительно общего числа моделируемых частиц. Для решения этой задачи необходимы вычислительные ресурсы, которые на данный момент можно получить, только используя высокоскоростные параллельные вычисления. Наиболее эффективной 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 исследования**

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

**Предметом исследования** являются температурные зависимости растворимости гелия, коэффициентов диффузии 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.
4. 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 СГО 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 дефектно-ловушечному 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 энергии растворения гелия в

вакансиях (экспериментально), энергии образования вакансий (экспериментально и методом МД).

- Разработаны алгоритмы динамического определения и аппроксимации поверхности нанокристалла формой 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 CGO керамики. Определены растворимости гелия в диапазоне температур (573-1073)К и давлений вплоть до 20 МПа. Максимальная достигнутая величина растворимости гелия составляет  $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .
- 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 МД моделировать многокомпонентные ионные нанокристаллы, корректно учитывая возникающую при длительном моделировании прецессию. Реализованные алгоритмы динамического определения вакансий 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 CGO 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 C# 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.
- Positionами 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.

**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 CGO 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 журналах, индексируемых в Web of Science.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографии из 107 наименований. Работа изложена на 161 странице текста, содержит 55 рисунка и 8 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** показана актуальность изучаемой проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, основные защищаемые положения. Выделены научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** рассмотрены существующие подходы к изучению взаимодействия гелия с твердыми телами. Перечислены наиболее широко используемые методы насыщения образцов гелием и последующей регистрации десорбирующегося потока. Рассмотрены различные виды микроструктур образцов и их влияние на условия проведения экспериментов, обоснован выбор использованного в настоящей работе подхода.

Подробно описан метод гелиевой дефектоскопии и его реализация, приведена принципиальная схема установки, перечислены и описаны все основные функциональные узлы и системы. Рассмотрена методика проведения термодесорбционных измерений, определены оптимальные режимы проведения экспериментов. Экспериментально зарегистрированные потоки гелия из образца  $dN/dt$  обрабатывались согласно решению диффузионной задачи (второй закон Фика) для дегазации газа в вакуум из предварительно насыщенного образца в форме параллелепипеда:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{512 \cdot D_{\text{eff}} \cdot C_{\text{eff}}}{\pi^4} \sum_{\substack{m,n,k \\ \text{нечет}}} \frac{\delta_n \cdot \delta_m \cdot \delta_k}{n^2 \cdot m^2 \cdot k^2} \left( \frac{b \cdot c}{a} \cdot m^2 + \frac{a \cdot c}{b} \cdot n^2 + \frac{a \cdot b}{c} \cdot k^2 \right) \exp(-u \cdot D_{\text{eff}} \cdot t) \quad (1)$$

где  $D_{\text{eff}}$ ,  $C_{\text{eff}}$  – эффективные коэффициенты диффузии (КД) и растворимость,  $u = (n \cdot \pi/a)^2 + (m \cdot \pi/b)^2 + (k \cdot \pi/c)^2$  а, b, c – размеры образца,  $\delta_n=1$  при нечетных n и  $\delta_n=0$  при четных. Растворимость гелия экспериментально целесообразно определять как сумму выделившегося гелия и остаточную растворимость, которую определяли, отжигая образец при 1073К до полной дегазации. Показано, что при дегазации из CGO керамики присутствуют как минимум два механизма диффузии: в объеме и по границам зерна (рис.1).

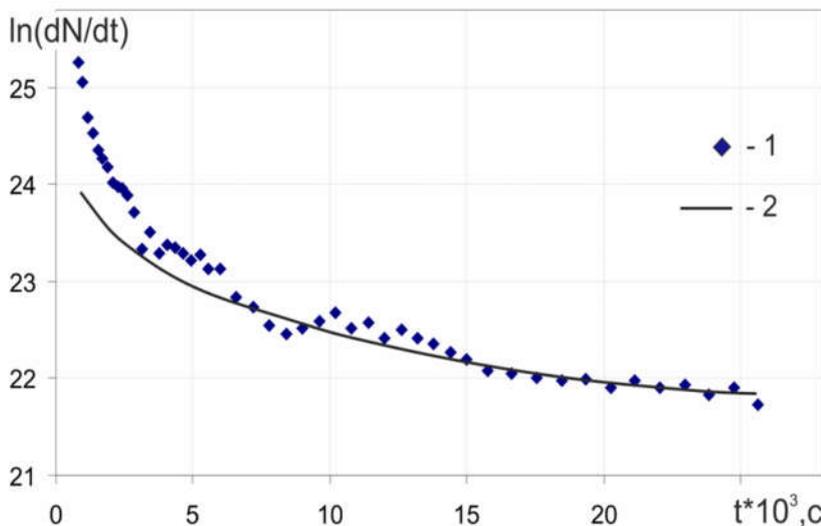


Рис. 1. Кривая дегазации гелия из образца.  
 $T=873\text{K}$ ,  $P_{\text{H}}=1\text{МПа}$ .  
 1 – эксперимент, 2 – аппроксимация согласно (1) с  $\max(m,n,k)=301$ .

Приведена простая теоретическая зависимость растворимости гелия в образце от давления газовой фазы над образцом, которая была использована в дальнейшем при анализе кривых растворимости:

$$C = C^* \frac{P \cdot f \cdot \exp(-g/kT)}{1 + P \cdot f \cdot \exp(-g/kT)} \quad (2)$$

где  $C^*$  – концентрация позиций для растворения гелия,  $f=f(T)$ ,  $g$  – энергия растворения гелия. Согласно (2), при высоких давлениях насыщения растворимость гелия выходит на плато  $C=C^*$ .

Обнаружено, что при отжиге керамики в вакууме образцы легко теряют кислород, но восстанавливают исходную стехиометрию по кислороду при последующем отжиге на воздухе. Данный эффект чрезвычайно сильно влияет на растворимость и КД гелия, что критично для воспроизводимости результатов.

Вкратце описана методика приготовления образцов (Иванов В.В., 2005), проведена их аттестация. Образцы – поликристаллическая керамика  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ , 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 зерна. Приведены результаты подробного 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 CeO<sub>2</sub>. Результаты рентгенографии подтверждают обратимость изменения стехиометрии.

**Во второй главе** рассмотрен метод молекулярной динамики (МД) и его применимость для моделирования системы диоксида церия с примесью гадолиния. Описана принципиальная схема работы метода МД, обсуждены особенности моделирования ионных кристаллов, выбор потенциалов взаимодействия, использование термостата и баростата. Поскольку в ионных кристаллах с дальнедействующим кулоновским взаимодействием наиболее ресурсоемкой частью является расчет межчастичных сил, он производился с использованием высокопроизводительных графических процессоров (*Боярченков А.С., Поташиников С.И., 2009*) семейства Ati Radeon на платформе Microsoft DirectCompute. Все остальные МД расчеты проводились с двойной точностью на центральном процессоре. Данный гибридный подход позволил сохранить гибкость и относительную простоту кода программы, 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 (НК). Обсуждены преимущества и недостатки такого подхода, и методологические особенности моделирования, такие как получение равновесной формы НК, компенсация его вращения, определение поверхности и учёт её влияния на объемные свойства вещества (рис.2). Показан принцип разбиения НК на зоны, что позволяет в одном и том же численном эксперименте исследовать поверхностные и объемные масс-транспортные и структурные свойства вещества.

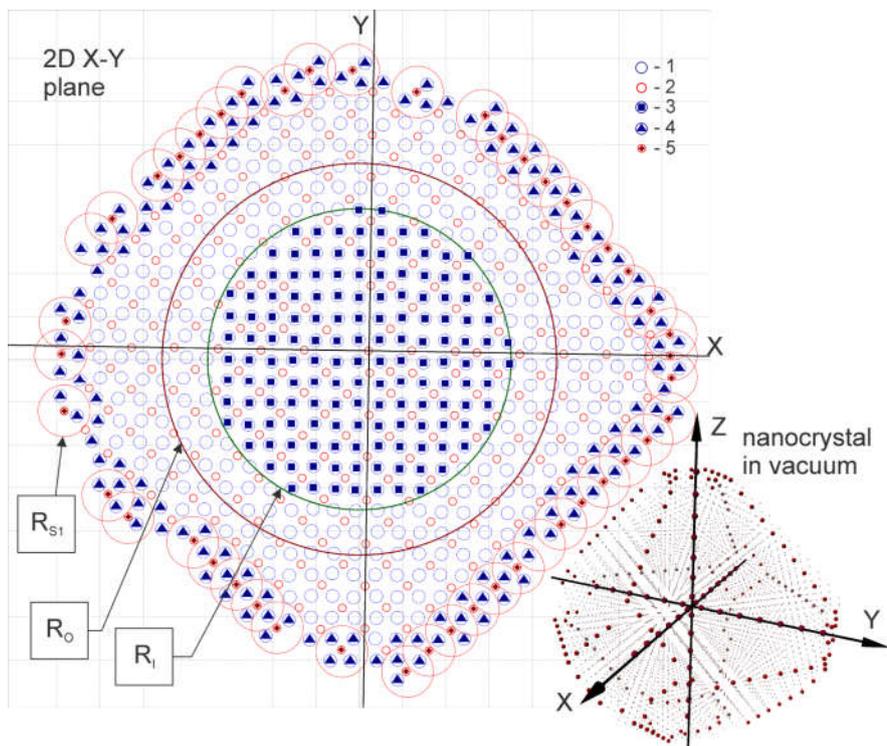


Рис. 2. 2d - слой НК.  
 1—анионы, 2—катионы, 3—объемные анионы, 4 и 5—поверхностные анионы и катионы.  
 $R_{S1}$  —сфера для определения поверхностных ионов,  
 $R_O$  — сфера для исключения анионов из расчета объемной диффузии,  
 $R_I$  — сфера для начального выбора анионов для расчета объемной диффузии.

Разработаны и реализованы алгоритмы расчета векторов кристаллических плоскостей, а переход в локальную систему координат плоскостей позволил корректно определять вакансии и аппроксимировать поверхность НК полигонами в форме октаэдра с усеченными вершинами. Данные алгоритмы, совместно с использованием графических процессоров, позволили обнаружить и учесть эффекты, возникающие при длительных временах моделирования, такие как медленная прецессия НК и её влияние на КД катионов (рис.3), или перераспределение катионов на поверхностях НК различного типа.

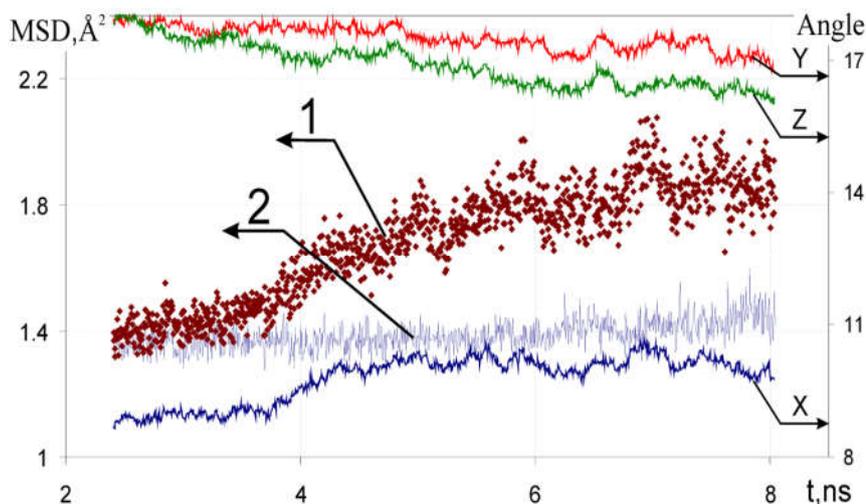


Рис. 3. Эволюция среднего квадрата смещения (СКС) катионов и телесных углов вращения кристаллических плоскостей (справа).  
 1 – стандартный расчет СКС,  
 2 – СКС в «локальной» системе координат.

Без учета медленной прецессии НК при длительном моделировании можно было бы получить «приемлемое» значение КД катионов при обычном методе расчета, однако в локальной системе координат на рис.3 явно видно отсутствие диффузионных скачков.

Проведен обзор существующих в литературе наборов потенциалов межчастичного взаимодействия для изучаемой трехкомпонентной системы GCO, показано отсутствие потенциалов, удовлетворительно 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  $T=300\text{K}$ . 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  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ . Показана применимость парных потенциалов для моделирования высокодефектных систем, и отсутствие заметного изменения электронной плотности на ионах вблизи точечных дефектов.

**В третьей главе** методом гелиевой дефектоскопии изучены процессы растворимости, и, кратко, диффузии гелия в CGO керамике с субмикроструктурной структурой, в диапазоне температур (573–1073)K и давлений (0–20)МПа.

Обнаружено чрезвычайно 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. 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.

В образцах стехиометрической CGO керамики изотермы растворимости имеют ступенчатый вид (рис.4). С ростом давления насыщения концентрация растворённого гелия выходит на плато, затем наблюдается последующий рост растворимости. Подобный выход растворимости гелия на плато был ранее обнаружен и для других систем, таких как фториды щелочных металлов и палладий с субмикроструктурной структурой.

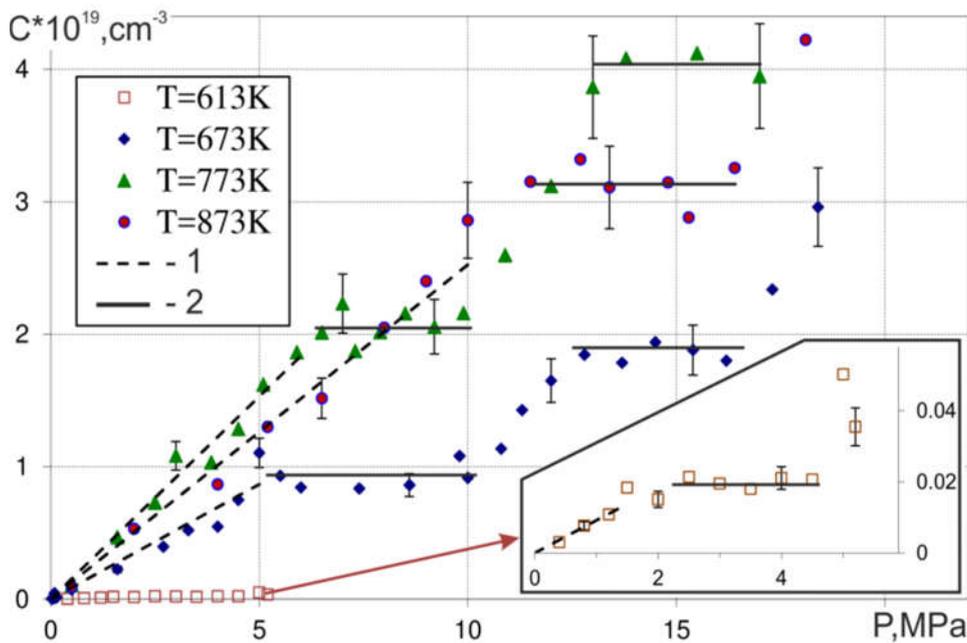


Рис. 4. Зависимость растворимости гелия от давления насыщения. 1 - линейный участок кривой, 2 – плато на кривых растворимости.

Наличие плато говорит о полном заполнении единственного типа дефектов одним атомом гелия, что позволяет в первом приближении применять уравнение (2), и последующем растворением второго, третьего и т.д. атомов гелия в уже заполненных гелием дефектах. Высоты плато при этом являются кратными. Вместе с тем, концентрации гелия на «плато» увеличиваются с ростом температуры, что указывает на переменное число доступных позиций для растворения гелия. Максимальное экспериментальное значение растворимости гелия,  $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , составляет всего лишь порядка 1% от общей концентрации примесных анионных вакансий в исследуемой CGO керамике.

Построены температурные зависимости растворимости гелия на первом плато и линейном по давлению участке изотерм (рис.5).

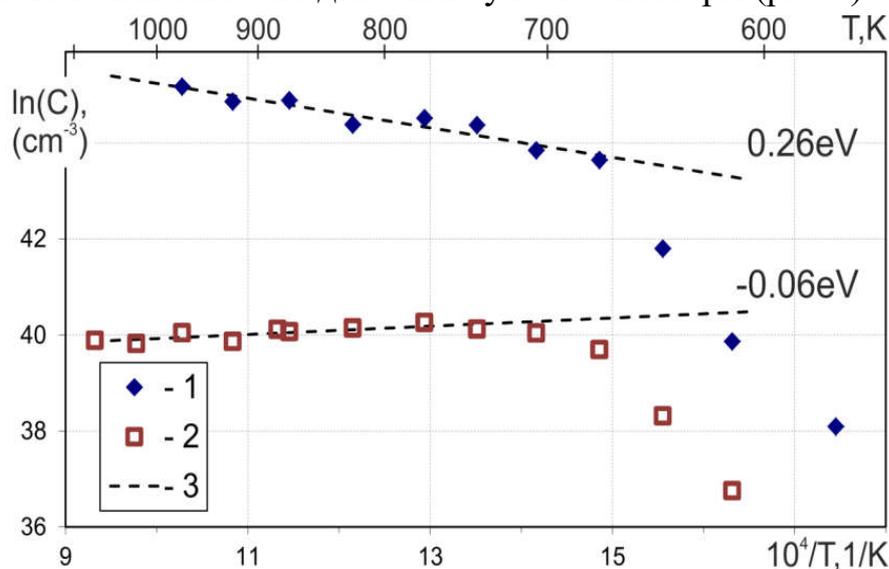


Рис.5. Растворимость гелия на первом плато (1), и на начальном участке (приведенная к одной атмосфере) (2). 3 – линейная аппроксимация.

На обеих кривых наблюдается изгиб в районе (650–700)К. Обработка линейных участков при высоких температурах дала энергию образования позиций для

растворения гелия, равную  $(0.26 \pm 0.04) \text{эВ}$ , и **отрицательную** энергию растворения гелия в них  $(-0.32 \pm 0.07) \text{эВ}$ .

Изотермы коэффициентов диффузии гелия в стехиометрических образцах имеют сложный вид и зависят от давления насыщения. Максимум коэффициентов диффузии приходится на тот же диапазон давлений насыщения, на котором наблюдается первое плато на изотерме растворимости, а при дальнейшем увеличении давления коэффициенты диффузии гелия уменьшаются. Подобная зависимость характерна для дефектно-ловушечного механизма диффузии (Шипицин В.Ф., 1982); обработка даёт значение  $(7.19 \pm 0.26) \cdot 10^{-12} \text{см}^2/\text{с}$  для температуры  $T=673\text{К}$ .

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*. Поэтому дальнейшее внимание сосредоточено на изучении поведения анионных вакансий. В рамках термодинамической модели точечных дефектов рассмотрен процесс диссоциации комплекса «примесный ион Gd – вакансия» в системе CGO, получено общее выражение для температурной зависимости концентраций «свободных» анионных вакансий. Долю примесных вакансий  $n_0$  с 0 катионами Gd в ближайшем окружении можно записать как:

$$n_0 = \frac{[V_O^{2+}]}{[V]} = 0.5 \cdot (1 + f(T)) \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{4f(T)}{(1 + f(T))^2}} \right), \quad (3)$$

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

где  $[V]$  – общая концентрация примесных вакансий,  $E_{\text{asn}}$  – энергия связи «свободной» вакансии и катионом Gd.

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 КМКА12. Методом МД подробно исследованы процессы распределения примесных анионных вакансий в нанокристаллах CGO, 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 (рис.6). 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  $\sim 10^{20} \text{см}^{-3}$ , и очень близкую к экспериментальной энергию образования  $(0.24 \pm 0.01) \text{эВ}$ .

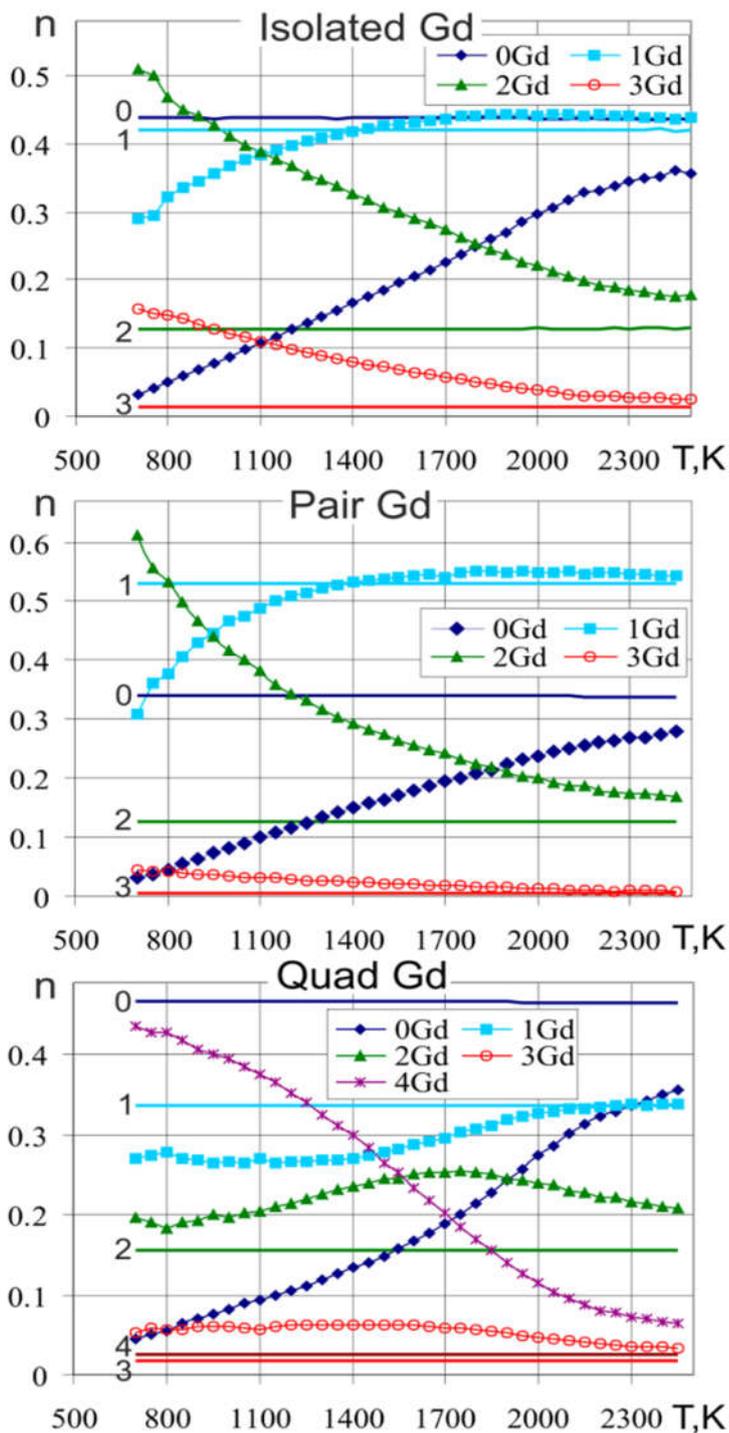


Рис.6. Температурная зависимость долей вакансий n с числом K ионов Gd в ближайшем окружении. Горизонтальные линии показывают доли узлов анионной подрешетки, окруженные K числом Gd (обозначено цифрой слева от линий).

Проведены МД расчеты нанокристаллов с различной концентрацией примеси гадолиния, проведена обработка полученных концентраций «свободных» вакансий (3), получены их энергии образования (рис.7).

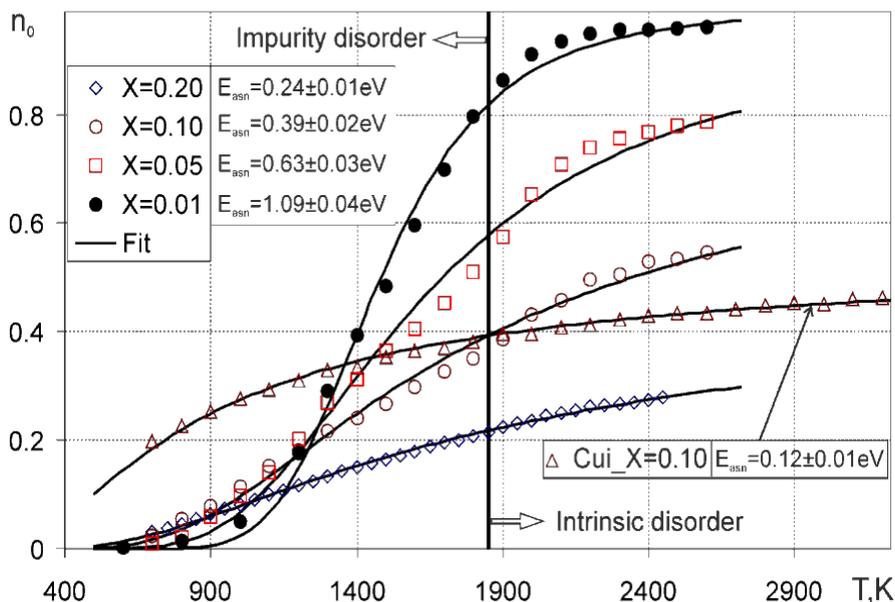


Рис.7.  
Температурные зависимости «свободных» вакансий для кристаллов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$  с разным количеством примеси X.

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

1. Чрезвычайно сильное влияние нестехиометрии на растворимость и диффузию гелия. Изменение стехиометрии обратимо, и однозначно связано с анионными вакансиями.

2. 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).

3. 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)K. Подобный изгиб, при похожих температурах, наблюдается на кривых ионной проводимости, которая 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.

**В четвертой главе** детально исследованы некоторые структурные и масс-транспортные свойства нанокристаллов CGO. Для достоверной регистрации коэффициентов диффузии, в особенности катионов, и достижения равновесного состояния формы НК, 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 НК. Акцент сделан на выявление особенностей происходящих процессов из-за наличия иновалентных примесных катионов в системе.

Исследован процесс плавления НК CGO в зависимости от концентрации примеси Gd. Обнаружено, что с увеличением концентрации иновалентной примеси  $X=(0\div 0.3)$  в кристаллах  $\text{Ce}_{1-X}\text{Gd}_X\text{O}_{2-X/2}$  температура плавления уменьшается линейно на 400К, а удельный скачок плотности при плавлении в указанном диапазоне концентраций уменьшается параболически с 4.8% до 2.1%. Подробно изучен суперионный переход в примесных кристаллах CGO.

Проведено комплексное исследование процессов диффузии анионов на поверхности НК CGO. Основным методом являлось разложение движения поверхностного аниона в процессе моделирования, на путь вдоль поверхности НК, и путь, пройденный перпендикулярно поверхности, вглубь объема НК. Показано, что анионы на поверхности НК преимущественно движутся вдоль неё, причем при уменьшении температуры в кристаллах чистого диоксида церия у поверхностного аниона вероятность уйти в объем НК 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, КД кислорода на поверхности и в объеме примерно равны, несмотря на преимущественно двумерный характер поверхностной диффузии (рис.8). Это можно объяснить отсутствием термических вакансий и доминированием диффузии по примесным анионным вакансиям, а так же чуть большей величиной энергии миграции кислорода 0.82эВ на поверхности, чем 0.77эВ в объеме НК.

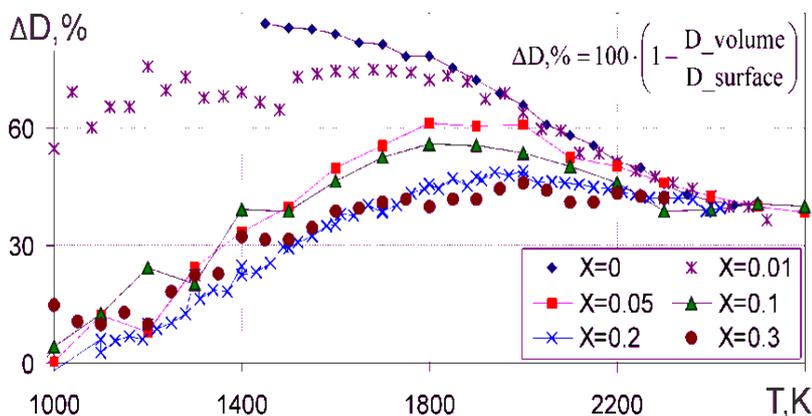


Рис.8. Разница между поверхностными и объемными КД кислорода, для различной концентрации примеси X. 12000 ионов, КМКА12.

Подробно изучен изотопический эффект при диффузии кислорода, т.е. отношение коэффициентов диффузии легкого  $O^{16}$  и тяжелого  $O^{18}$  изотопов кислорода, в объеме и на поверхности кристаллов CGO. Показано, что на поверхности примесных кристаллов величина изотопического эффекта линейно возрастает при понижении температуры (рис.9), что делает перспективным экспериментальное изучение разделения изотопов кислорода в керамике с развитыми границами зерен.

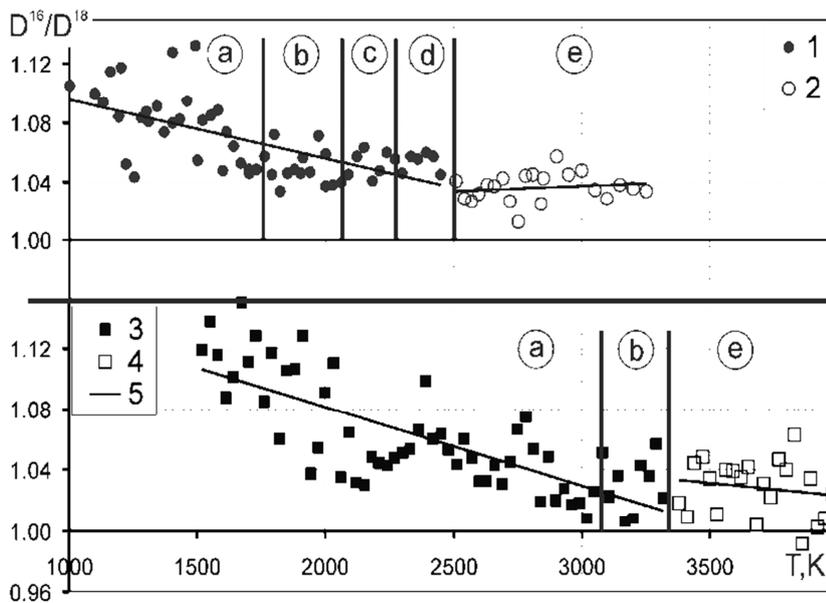


Рис.9. Изотопический эффект на поверхности. Верх - потенциалы КМКА12, низ - потенциалы Inaba. 1, 3 - кристалл, 2, 4 - расплав, 5 - линейная аппроксимация. (a) - область примесного разупорядочения.

Основной вклад в рост изотопического эффекта на поверхности примесных НК CGO даёт движение изотопов кислорода вдоль поверхности, а не перпендикулярно ей в объем НК.

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

Изучено влияние точечных дефектов на диффузию гелия в структурном аналоге - диоксиде урана. Обнаружено, что анионные и катионные вакансии не могут выступать в роли ловушек и заметно уменьшать КД гелия. Однако наличие поры в центре НК приводит к уменьшению эффективного КД гелия при десорбции из НК на два порядка.

Впервые методом МД детально исследованы механизмы релаксации поверхности НК к равновесной форме октаэдра с усеченными вершинами. Обнаружено, что такой переход является ступенчатым (не непрерывным), а сам механизм заключается в «соскальзывании» внешнего слоя катионов поверхности типа (111) на две соседние поверхности типа (100) (рис.10). Рассчитаны отношения площадей поверхностей (100) и (111) НК различного размера, в равновесном состоянии. Максимальная удельная 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.

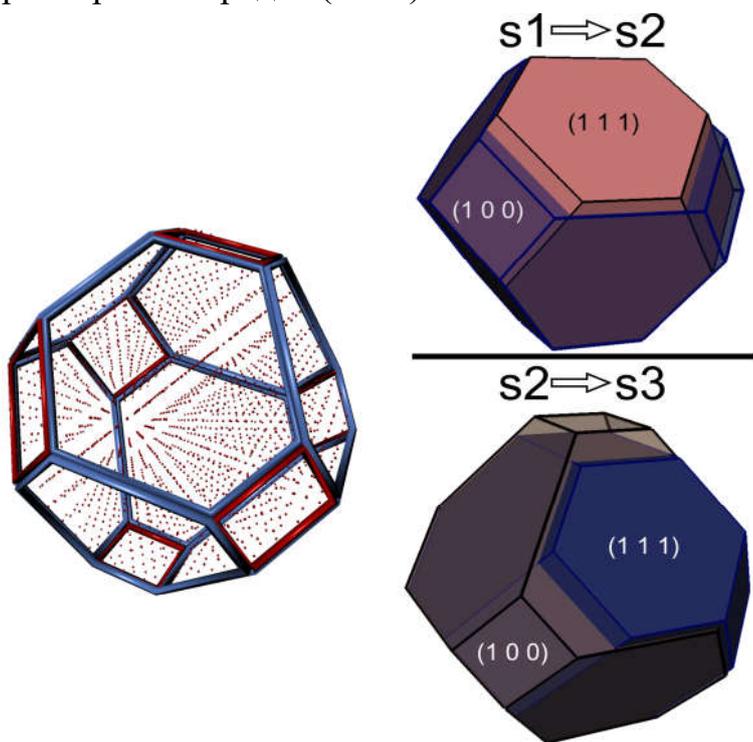


Рис.10. Аппроксимация поверхности НК полигонами (слева), и эволюция НК в форме усеченного октаэдра к равновесию (справа). Сплошной октаэдр соответствует исходной форме, а полупрозрачный – форме после перехода.

При этом в системах с примесью Gd отношение площадей поверхностей (100) и (111) оказалось больше, чем для НК чистого диоксида церия.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. 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. Оптимизирован метод гелиевой дефектоскопии для проведения термодесорбционных исследований СГО керамики. Проведена аттестация исследуемых образцов.

2. Реализован программный комплекс для расчетов характеристик нанокристаллов СГО методом МД. Для ускорения расчета сил используются высокоскоростные графические процессоры. Разработан оригинальный набор

потенциалов, проведено сравнение с существующими потенциалами взаимодействия. Созданы оригинальные алгоритмы для определения поверхностных ионов и аппроксимации поверхности нанокристаллов полигонами, нахождения анионных вакансий в зависимости от числа катионов Gd в ближайшем окружении.

3. Методом гелиевой дефектоскопии подробно изучены процессы растворимости и диффузии гелия в CGO керамике в диапазоне температур (573–1073)К и давлений (0–20)МПа. В нестехиометрических по кислороду образцах растворимость гелия падает на четыре порядка, а коэффициенты диффузии гелия, наоборот, увеличиваются на четыре порядка. Для стехиометрических образцов изотермы растворимости имеют характерный ступенчатый вид, при этом выход растворимости на «плато» соответствует полному заполнению ловушек одним атомом гелия, а последующие ступени – повторному заполнению гелием тех же самых ловушек.

4. Величина «плато» растёт с ростом температуры, что означает обратимое изменение числа доступных позиций для растворения гелия. Анализ кривых растворимости позволил определить энергию образования позиций ( $0.26 \pm 0.04$ ) эВ и энергию растворения гелия в них ( $-0.32 \pm 0.07$ ) эВ, что свидетельствует о сильной связи гелия с данным ионным кристаллом. Максимальная величина растворимости гелия составила  $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

5. Показано, что при диффузии гелия в стехиометрических образцах реализуется дефектно-ловушечный механизм диффузии. Изотермы коэффициентов диффузии зависят от давления насыщения, при этом максимум коэффициентов диффузии приходится на первое «плато» на изотерме растворимости. Получена величина  $(7.19 \pm 0.26) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$  при  $T=673\text{К}$ .

6. Анализ экспериментальных результатов позволил сделать вывод о том, что гелий растворяется только в тех примесных анионных вакансиях, у которых в первой координационной сфере отсутствуют катионы Gd.

7. Методом МД подробно исследованы процессы распределения примесных анионных вакансий в нанокристаллах CGO. Выделены группы анионных вакансий по числу ионов Gd в первом окружении, рассчитаны концентрации этих групп в широком диапазоне температур. Показано, что только анионные вакансии, в первом окружении которых отсутствуют ионы Gd, являются подходящими кандидатами на роль позиций для растворения гелия. Они имеют наиболее близкие к экспериментальным значения концентрации  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и энергию образования ( $0.24 \pm 0.01$ ) эВ.

8. Детально исследованы структурные свойства нанокристаллов диоксида церия с примесью гадолиния методом МД. Показано наличие суперионного перехода в примесных системах, зависимость температуры плавления от концентрации примеси Gd. Подробно исследован механизм релаксации поверхности нанокристаллов к равновесной форме. Рассчитаны отношения площадей поверхностей (100) и (111) нанокристаллов, максимум наблюдается для нанокристаллов с линейными размерами порядка (8–10)нм. Впервые методом МД напрямую рассчитаны равновесные концентрации катионных вакансий в объеме нанокристалла. Получена энергия образования дефектов Шоттки ( $6.6 \pm 1.0$ )эВ, близкая к экспериментальным оценкам.

9. В широком диапазоне температур методом МД изучены масс-транспортные свойства нанокристаллов CGO. Подробно исследованы процессы диффузии ионов на поверхности нанокристаллов. Наличие примеси Gd существенно меняет характер движения поверхностных анионов. Поверхностные катионы практически никогда не диффундируют в объем нанокристалла, в отличие от расплава. Обнаружено, что на поверхности примесных нанокристаллов величина изотопического эффекта при диффузии кислорода линейно возрастает при понижении температуры, в отличие от эффекта при объемной диффузии или на поверхности чистого диоксида церия, которые от температуры не зависят.

**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 ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:**

1. Коваленко, М.А. Масс-спектрометрическое исследование диффузии и растворимости гелия в цериево-гадолиниевой керамике с субмикроструктурной структурой / М.А. Коваленко, А.Я. Купряжкин, В.В. Иванов // *Журнал технической физики*. – 2010. – том 80, вып. 1. – С. 138–141. 0,66 п.л. / 0,25 п.л.

Kovalenko M.A. Mass-spectrometric analysis of diffusion and solubility of helium in cerium–gadolinium ceramics with a submicrocrystalline structure / М.А.

**Kovalenko, A.Ya. Kupryazhkin, V.V. Ivanov // Technical physics.** – 2010. – Vol. 55, No. 1. – P. 137–140. 0,66 п.л. / 0,25 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

2. Купряжкин, А.Я. Низкотемпературная гелиевая дефектоскопия и взаимодействие гелия с ионами цериево-гадолиниевой керамики  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  с субмикроструктурной структурой / А.Я. Купряжкин, **М.А. Коваленко**, А.В. Коромыслов, А.Н. Жиганов // **Физика твердого тела.** – 2011. – том 53, вып. 6. – С. 1133–1135. 0,56 п.л. / 0,17 п.л.

Kupryazhkin A.Ya. Low-temperature helium defectoscopy and interaction of helium with ions of cerium gadolinium ceramics  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  with a submicrocrystalline structure / A.Ya. Kupryazhkin, **М.А. Kovalenko**, A.V. Koromyslov, A.N. Zhiganov // *Physics of the solid state.* – 2011. – Vol. 53, No. 6. – P. 1198–1201. 0,56 п.л. / 0,17 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

3. Kovalenko, M.A. Melting and superionic transition of Gd-doped ceria nanocrystals: Molecular dynamics study / **М.А. Kovalenko**, А.Я. Купряжкин // **Journal of Nuclear Materials.** – 2012. – Vol. 430. – P. 12–19. 1,73 п.л. / 0,9 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

4. Коромыслов, А.В. Гелиевая дефектоскопия цериево-гадолиниевой керамики  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  с субмикроструктурной структурой в области примесного разупорядочения / А.В. Коромыслов, А.Н. Жиганов, **М.А. Коваленко**, А.Я. Купряжкин // **Физика твердого тела.** – 2013. – том 55, вып. 12. – С. 2412–2416. 0,91 п.л. / 0,24 п.л.

Koromyslov A.V. Helium defectoscopy of cerium gadolinium ceramics  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  with a submicrocrystalline structure in the impurity disorder region / A.V. Koromyslov, A.N. Zhiganov, **М.А. Kovalenko**, А.Я. Купряжкин // **Physics of the solid state.** – 2013. – Vol. 55, No. 12. – P. 2537–2542. 0,91 п.л. / 0,24 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

5. Kovalenko, M.A. Influence of impurity-vacancy disorder on characteristics of gadolinium-doped ceria oxide: Molecular dynamics study / **М.А. Kovalenko**, А.Я. Купряжкин // **Journal of Nuclear Materials.** – 2013. – Vol. 440. – P. 158–168. 2,68 п.л. / 1,77 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

6. Kovalenko, M.A. Structure and mass transport characteristics of the surface of gadolinium-doped ceria nanocrystals: Molecular dynamics study / **М.А. Kovalenko**, А.Я. Купряжкин // **Surface Science.** – 2013. – Vol. 618. – P. 120–131. 2,5 п.л. / 1,65 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

7. Коваленко, М.А. Изотопический эффект при диффузии кислорода в несовершенных кристаллах оксида церия / **М.А. Коваленко**, А.Я. Купряжкин //

**Журнал технической физики.** – 2015. – том 85, вып. 2. – С. 1–7. 1,24 п.л. / 0,62 п.л.

Kovalenko M.A. Isotopic effect at oxygen diffusion in imperfect crystals of cerium oxide / **M.A. Kovalenko**, A.Ya. Kupryazhkin // **Technical physics.** – 2015. – Vol. 60, No. 2. – P. 155–161. 1,24 п.л. / 0,62 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

8. Kovalenko, M.A. Mechanisms of the defect formation and diffusion of cations on the surface of uranium dioxide nanocrystals: Molecular dynamics study / **M.A. Kovalenko**, A.Ya. Kupryazhkin // **Journal of Nuclear Materials.** – 2015. – Vol. 459. – P. 20–29. 2,08 п.л. / 1,37 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

9. Kovalenko, M.A. Influence of defects on the diffusion of helium in uranium dioxide: Molecular dynamics study / **M.A. Kovalenko**, A.Ya. Kupryazhkin, S. K. Gupta // **AIP Conference Proceedings.** – 2019. – Vol. 2142. – P. 020002-1– 020002-7. 1,21 п.л. / 0,72 п.л. (*Scopus*)

10. Ryzhkov, M.V. Transformation of electron density distribution induced by the cation point defects in uranium dioxide / M.V. Ryzhkov, **M.A. Kovalenko**, A.Ya. Kupryazhkin, S.K.Gupta // **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.** – 2020. – Vol. 325. – P. 253–262. 1,96 п.л. / 0,65 п.л. (*Web of Science, Scopus*)

#### **Другие публикации:**

11. Коваленко М.А. Исследование нанокристаллов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$  методом молекулярной динамики: сборник трудов международного научного молодежного симпозиума «Безопасность биосферы-2012» // Екатеринбург : УрФУ. – 2012. – с. 97–98. 0,25 п.л.

12. Коваленко М.А. Выяснение области применимости модели точечных дефектов в диоксиде урана с помощью метода молекулярной динамики: тезисы докладов II международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2015» // Екатеринбург : УрФУ. – 2015. – с. 138–140. 0,18 п.л.

Общее количество публикаций по теме диссертации – 19, включая неуказанные в списке тезисы в трудах и материалах конференций.