

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО ЦЕРАТА БАРИЯ

И.В. Хромушин¹⁾, Т.И. Аксенова¹⁾, Т. Тусеев¹⁾, К.К. Мунасбаева¹⁾,
Ю.В. Ермолаев²⁾, В.Н. Ермолаев²⁾, А.С. Сеитов²⁾

¹⁾Институт Ядерной Физики, Алматы, ул. Ибрагимова, 1, Казахстан, taksenova.kz@mail.ru

²⁾Казахский Национальный Технический Университет, Алматы, Казахстан

Изучено влияние облучения тяжелыми ионами Ne, Ar и Kr различных энергий на структуру и свойства керамического церата бария, допированного неодимом и отожженного на воздухе при температуре 650°C в течение 7 часов. Замечено, что при облучении церата ионами Ne низких энергий на его поверхности наблюдается блистеринг, тогда как при облучении низкоэнергетичными ионами Ar и Kr блистеринга не наблюдалось. Облучение церата ионами высоких энергий вызывало частичную аморфизацию облученной поверхности материала, в то время как структура необлученной поверхности не изменялась. Наряду с этим облученная поверхность церата претерпевала твердофазные структурные изменения. Так, при облучении ионами высоких энергий в ряду Ne, Ar, Kr поверхность церата напоминала стадии роста сферолитов – зарождение, рост (вид цветной капусты), образование сферолитовой корки, соответственно. Обнаружен рост выхода молекул воды и уменьшение выхода молекулярного кислорода из облученного церата бария при нагреве в вакууме с постоянной скоростью. Сделан вывод, что при облучении ионами высоких энергий цераты претерпевают изменения до расстояний, во много раз превышающих пробеги ионов. Особенности влияния высокоэнергетичных ионов на термодесорбцию диоксида углерода из цератов свидетельствуют, по-видимому, об образовании карбонатных соединений на поверхности церата в процессе облучения.

Введение

В настоящее время проводятся активные исследования в области водородной энергетики. Наиболее перспективными альтернативными источниками электроэнергии являются электрохимические генераторы (ЭХГ), которые способны осуществлять прямое преобразование химической энергии водорода в электрическую. В качестве рабочего тела в них используются твердооксидные протон-проводящие электролиты со структурой перовскита ABO_3 . Сдерживающим фактором широкого использования (ЭХГ) в промышленности в настоящее время является высокая себестоимость производимой электроэнергии, что обусловлено дороговизной топлива и материалов топливных элементов, их невысокой стабильностью и эффективностью. Одним из путей снижения себестоимости производимой электроэнергии является повышение стабильности и эффективности топливных элементов. Традиционно это достигалось поиском новых материалов высокоэффективных и стабильных электролитов. Однако возможности данного направления практически исчерпаны, и необходим новый подход к решению этой проблемы.

В последнее время в ряде работ высказываются предложения повышения эффективности уже известных материалов путем их модифицирования. Так, в работе [1] предлагается осуществлять не катионное, а анионное допирование перовскитоподобных электролитов и частично замещать кислород фтором, что, по мнению авторов, приведет к изменению динамики кислородной подрешетки и увеличит подвижность протонов. На основе экспериментальных результатов, полученных авторами данной работы [2], а также японскими исследователями [3,4], было высказано предположение о возможности модификации протон-проводящих свойств перовскитных материалов ABO_3 посредством радиационного воздействия. Ожидается, что под действием облучения за счет образования кислородных вакансий возможно частичное восстановление катиона в В-

узлах решетки от B^{4+} до B^{3+} . Такое изменение валентности собственного катиона – «хозяина» должно исключить отрицательный вклад примесного иона-допанта в искажения решетки оксида и, по всей видимости, улучшить его проводящие свойства и стабильность. Однако для того, чтобы сделать окончательные выводы о справедливости высказанного предложения необходимо провести всесторонние исследования влияния облучения на структуру и свойства перовскитных протонных проводников.

В данной работе представлены результаты исследования влияния облучения ионами неона, аргона и криптона различных энергий на структуру и свойства церата бария $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-x/2}$, допированного неодимом ($x=0.15$).

Методика эксперимента

Образцы керамического церата бария в виде пластинок размером 10x5x1 мм предварительно отжигали на воздухе при температуре 650°C в течение 7 часов.

Рентгенофазовый анализ керамики был выполнен на дифрактометре X'PertPRO. Морфология и химический состав локальных фрагментов заданных участков поверхности изучены с применением сканирующей зондовой микроскопии (NT-MDT) и растрового электронного микроскопа – микроанализатора JEOL JSM-6490. Исследования форм локализации протонов, кислорода и углеродных примесей в церате бария выполнены методами термодесорбционной (радиочастотный спектрометр MX-7304) и инфракрасной спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр IA-Prestige – 21).

Облучение тяжелыми ионами проводили на ускорителе ДС-60 Института ядерной физики Республики Казахстан.

В таблице 1 приведены характеристики облучения, а также пробеги ионов и повреждаемость, рассчитанные с использованием программы SRIM – 2013 [5].

Таблица 1 — Энергия ионов и расчетные значения пробегов и повреждаемости

Высокие энергии			
Тип иона	Энергия ионов, МэВ	Пробег, мкм	Повреждаемость, Вакансий/ион
Ne	35	12.7	2700
Ar	70	13.2	8100
Kr	147	15.3	31000
Низкие энергии			
Тип иона	Энергия ионов, кэВ	Пробег, мкм	Повреждаемость, Вакансий/ион
Ne	40	0.065	320
Ar	100	0.080	800
Kr	260	0.108	2500

Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ исходных образцов $\text{BaCe}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, отожженных на воздухе при 650°C , показал, что их структура соответствует перовскитной структуре BaCeO_3 . Облучение церата низкоэнергетичными ионами неона, аргона и криптона до доз 10^{16} см^{-2} не привело к заметным изменениям структуры. Облучение церата ионами высоких энергий приводит к частичной аморфизации облученной поверхности материала, в то время как необлученная сторона сохраняет перовскитную структуру. Наряду с этим замечено, что в дифрактограммах церата, облученного ионами высоких энергий, появляются рефлексы, которые могут соответствовать соединениям типа: Nd_2O_3 , Ce_7O_{12} , $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$, CeO_2 , $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{O}_2)$, $\text{Nd}(\text{OH})_3$.

Следует отметить, что изменения структуры церата зависят от типа иона и их энергии. Рост энергии и массы ионов, вероятно, приводит к росту температуры в зоне облучения, поэтому наряду с генерацией дефектов имеет место и их интенсивный отжиг. Однако, поскольку не представлялось возможным разделить вклады типа ионов, их энергии и температуры поверхности в процессе облучения в изменения структуры цератов, в данной работе этот аспект не обсуждается.

Замечено, что облучение керамики тяжелыми ионами вызывает существенное изменение морфологии поверхности материала, причем характер этих изменений также зависит от типа и энергии ионов. Так, после облучения церата бария ионами Ne низких энергий на поверхности материала наблюдался блистеринг, тогда как после облучения ионами Ar и Kr блистеринга не наблюдалось (рис. 1 а, с, е).

В случае облучения цератов бария ионами высоких энергий наблюдаются твердофазные структурные изменения поверхности материала. Так, при облучении ионами высоких энергий в ряду Ne, Ar, Kr поверхность церата напоминает стадии роста сферолитов – зарождение, рост (вид цветной капусты), образование сферолитовой корки (рис. 1 б, d, f).

Известно, что образование сферолитов, как правило, сопровождается расщеплением кристалла и последующим разрастанием по радиа-

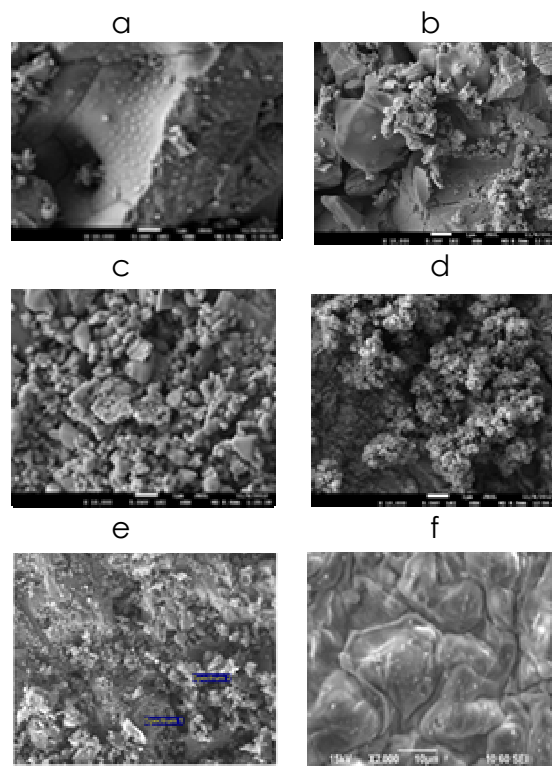


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности церата бария: а,б- облученный Ne ($E=40\text{кэВ}$, 35 МэВ); с, d – облученный Ar ($E=100\text{кэВ}$, 70 МэВ); е, f - облученный Kr ($E=260\text{кэВ}$, 147 МэВ)

льным направлениям [6]. Подтверждением этому может служить электронно-микроскопический снимок поверхности церата, облученного ионами аргона, приведенный на рисунке 2.

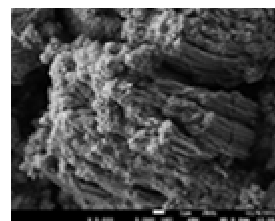


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок поверхности церата бария, облученного ионами Ar ($E=70\text{МэВ}$).

Состояние рельефа поверхности по данным атомно-силовой микроскопии также согласуется с результатами РЭМ. На рисунке 3 в качестве примера представлены АСМ снимки поверхности церата, облученного ионами Ar и Kr.

Анализ элементного состава участков поверхности керамики, облученной высокоэнергетичными ионами Ar и Kr, выявил увеличение концентрации бария и углерода на облученной стороне образца по сравнению с необлученной.

Изучены процессы термодесорбции молекул кислорода, воды и диоксида углерода из цератов,

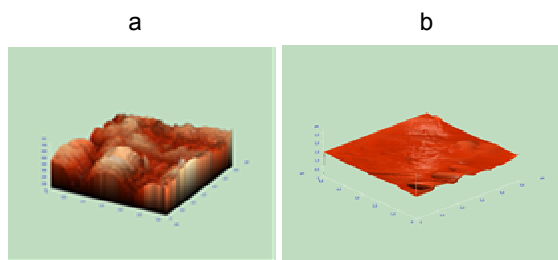


Рис. 3. ACM снимки поверхности церата бария, облученного ионами а - Ag ($E=70$ МэВ) и б - Kr ($E=147$ МэВ).

облученных ионами высоких энергий. Оказалось, что облучение существенно повлияло на процессы десорбции газов из этих материалов. Так, облучение приводило к росту выхода молекул воды и уменьшению выхода молекулярного кислорода. В качестве примера на рисунке 4 приведены спектры термодесорбции молекул кислорода и воды из церата бария, облученного ионами Ag.

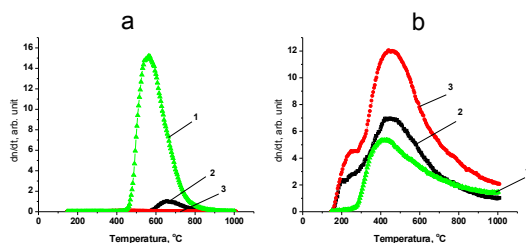


Рис. 4. Спектры выделения O_2 (а) и H_2O (б) из церата бария: 1- необлученный образец; 2 - после облучения ионами Ag дозой 10^{15} см $^{-2}$; 3 - после облучения Ag дозой 10^{16} см $^{-2}$

Количество десорбированных молекул воды и кислорода из церата бария определяется содержанием подвижных ионов кислорода и гидроксильных групп в объеме образца в данной температурной области. Принимая во внимание, что пробеги ионов в данном материале (см. таб. 1) во

много раз меньше толщины исследуемого образца (~1 мм), отмеченные особенности процессов десорбции кислорода и воды могут быть объяснены тем, что цераты претерпевают изменения до расстояний, во много раз превышающих пробеги ионов.

Наряду с этим на облученных образцах наблюдался рост и смещение максимума скорости выхода диоксида углерода в сторону низких температур. Последнее может быть объяснено образованием слабосвязанных карбонатных соединений на поверхности церата, стимулированным облучением.

Закключение

Представлены промежуточные результаты исследований влияния облучения тяжелыми ионами на структуру и свойства допированного церата бария.

Установлены закономерности эволюции структуры и состояния поверхности церата бария в зависимости от типа ионов и их энергий.

Высказано предположение о том, что высокоэнергетические тяжелые ионы способны изменять свойства цератов до расстояний, во много раз превышающих пробеги ионов в этих материалах.

Работа выполнена при поддержке гранта №0609/ГФ-ОТ МОН РК.

Список литературы

1. Тарасова Н.А., Филинкова Я.В., Анимца И.Е. // Электрохимия. – 2013. – Т. 49. – С. 1.
2. Жотабаев Ж.Р., Аксенова Т.И., Хромушин И.В., Мунасбаева К.К. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – 1/2. – С. 255.
3. Jae-Hwan Kim, Bun Tsuchiya, Shinji Nagata, Tasuo Shikama. // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179. – P.1182.
4. Tsuchiya B., Morono A., Hodgson E.R., Nagata S., Shikama T. // Solid State Ionics. – 2008. – V.179. – P.909.
5. J.F. Ziegler, J.P. Biersack, M.D. Ziegler, SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter, 2012. - 398 p.
6. Годовиков А.А., Рипинен О.И., Степанов В.И. // Сферолиты, сферокристаллы, сфероидолиты, ядро-сферолиты: Труды Минералогического музея АН СССР, 1989. - Вып. 36.

INFLUENCE OF HEAVY ION IRRADIATION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF CERAMIC BARIUM CERATES

I. Khromushin¹⁾, T. Aksanova¹⁾, T. Tuseyev¹⁾, K. Munasbaeva¹⁾, Yu. Ermolaev²⁾, V. Ermolaev²⁾, A. Seitov²⁾

¹⁾Institute of Nuclear Physics, 1, Ibragimov str., Almaty, Kazakhstan, e-mail: taksenova.kz@mail.ru, Phone: +7 727 3866841, Fax: +7 727 3865260

²⁾Kazakh National Technical University named after K.I. Satpayev, 22, Satpayev str., Almaty, Kazakhstan, e-mail: vicnadyerm@mail.ru, Phone: +7 727 2925080, Fax: +7 727 2926025

The effect of irradiation with heavy ions Ne, Ar, and Kr of various energies on the structure and properties of ceramic barium cerate doped with neodymium and annealed in air at 650°C for 7 hours is studied. It is noted that blistering was observed on cerate surface during its irradiation by low energy Ne ions, whereas it was not observed under low-energy Ar and Kr ions irradiation. Irradiation of the cerate with high energy ions caused partial amorphization of the irradiated surface of the material, while the structure of the non-irradiated surface did not change. In addition, the irradiated surface of the cerate endured solid-phase structural changes. Thus, upon high-energy ions irradiation in the range of Ne, Ar, Kr the cerate surface resembled the stages of spherulite formation - nucleation, growth (view of cauliflower) spherulitic crust, respectively. The growth of water molecules release and reduction of molecular oxygen release from the barium cerate, irradiated by high-energy ions is found during vacuum constant rate heating. It is concluded that cerates undergo changes to the distances significantly exceeding the ion ranges in these materials. Features of high-energy ions influence on thermal desorption of carbon dioxide from cerates show, apparently, the formation of weakly bound carbonate compounds on the cerate surface in the irradiation process.