

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДОКСИДНЫХ ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКАХ НА ОСНОВЕ ЦЕРАТОВ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ

К.К. Мунасбаева, Ж.Р. Жотабаев, И.В. Хромушин, Т.И. Аксенова,  
Т. Тусеев, Р.Е. Бекен

*Институт ядерной физики Национальный ядерный центр, г. Алматы*

Было исследовано влияние различных факторов на структуру и свойства цератов бария и стронция. Установлено, что допированные цераты бария и стронция характеризуются высокой структурно-фазовой стабильностью в широком диапазоне температур и парциальных давлений. В тоже время недопированные металлооксиды, особенно керамические, претерпевают фазовые превращения, которые сопровождаются изменением типа симметрии решетки и выделением кислорода, воды и диоксида углерода. Реакторное облучение вызывает значительные изменения структуры только при облучении при высоких температурах, низкотемпературное облучение на реакторе не приводит к драматичным изменениям цератов.

**Введение.** Сложные оксиды со структурой перовскита привлекают особое внимание в последние два десятилетия своими уникальными свойствами, которые проявляются на материалах давно известных и, казалось бы, достаточно хорошо изученных. Обнаружено, что при определенном модифицировании анионной либо катионной подрешеток данные композиты проявляют различные физические свойства:

- высокотемпературная сверхпроводимость [1];
- колоссальное магнетосопротивление [2];
- высокотемпературная протонная проводимость [3].

С химической точки зрения, рассматриваемые материалы могут быть описаны одной структурной формулой  $ABO_3$ . Кроме того, они имеют ряд общих характеристик таких, как наличие в своем составе катионов переходных элементов с переменной валентностью (Cu, Mn, Ce), и вариации стехиометрии, как по катионам, так и по кислороду. Эти вариации могут приводить либо к плавному (количественному) изменению физических характеристик, либо к резким радикальным изменениям свойств. Предполагается, что во многих случаях изменения физических свойств можно связать с поведением катионов в позиции **B** и прежде всего с изменением их зарядового состояния. Изменение зарядового состояния может быть достигнуто различными путями: либо через изменение состава в катионной позиции **A** (манганиты), либо путем воздействия на анионный компонент - кислородную подрешетку - (ВТСП материалы), либо прямой химической заменой катиона в позиции **B** (протонные проводники) [4]. Благодаря широкому спектру физических свойств, присущих перовскитам, они представляют большой интерес, как с научной, так и с практической точки зрения и активно исследуются в последние годы.

В данной работе рассмотрены перовскитоподобные оксиды, обладающие свойством высокотемпературной протонной проводимости. Интерес к данным материалам обусловлен их особой активностью в отношении водорода и широким спектром возможного практического применения: водородные датчики, водородные насосы и электролизеры, химические реакторы, топливные элементы, разделение изотопов водорода, а также технологии утилизации трития [5-6]. Особенно следует отметить перспективность использования данных материалов в качестве мембран топливных элементов для водородной энергетики, которая в настоящее время является одним из приоритетных направлений в развитии энергетики будущего. Также необходимо подчеркнуть особую роль данных материалов в решении проблем водородобезопасности в атомной энергетике.

Поскольку протонная проводимость представляет собой процесс, связанный с переносом ионов (протонов) в кристаллической решетке, естественно предположить, что она должна зависеть от кристаллической структуры композита. Перовскиты согласно данным рентгеноструктурного анализа кристаллизуются в высокотемпературную кубическую модификацию с симметрией  $Pm\bar{3}m$  и низкотемпературную орторомбическую с симметрией  $Pm\bar{3}n$  [7]. Однако такая идеальная структура реализуется достаточно редко; кроме того, в процессе взаимодействия перовскитов с газовой средой (водородосодержащая атмосфера или водородное топливо) существует вероятность трансформации структуры и изменения транспортных свойств. Поэтому актуальной является задача исследования структурно-фазовой стабильности перовскитных протонных проводников при внешних воздействиях – газовая среда, радиационное воздействие.

В данной работе представлены результаты исследования окислительно-восстановительных условий отжига, степени катионного допирования, а также реакторного облучения на структурно-фазовую стабильность высокотемпературных протонных проводников.

**Методика эксперимента и объекты исследования.** Исследования выполнены с использованием методов термодесорбционной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В качестве объектов исследования использовали твердооксидные протонные проводники на основе цератов бария  $BaCeO_3$  и стронция  $SrCeO_3$ , чистые и допированные низковалентными катионами  $Nd^{3+}$  и  $Y^{3+}$ . Низковалентное допирование используется для создания в решетке протонных проводников кислородных вакансий, которые способствуют в дальнейшем растворению воды и интеркаляции протонов в решетку в виде гидроксильных групп:



Также в процессе отжига возможно внедрение кислорода:



Цераты бария и стронция характеризуются высоким значением протонной проводимости и имеют рабочую температуру в диапазоне 600°C - 800°C. Исследуемые образцы были синтезированы в виде керамики, а также в виде поликристаллов, выращенных методом индукционного плавления. Образцы предварительно насыщали протонами и кислородом в процессе отжига при различных парциальных давлениях воды и кислорода: на воздухе при  $T \sim 650-750^\circ\text{C}$ , во “влажном” азоте  $T \sim 625^\circ\text{C}$ , и в атмосфере водорода  $T \sim 650^\circ\text{C}$ .

Облучение на реакторе было выполнено при двух различных температурах: 100°C и 620°C. Облучение при температуре 100°C выполняли в герметичных стеклянных ампулах в «мокро» периферийном канале; облучение при температуре 620°C выполняли в специальном нагревательном устройстве в “сухом” канале реактора ВВР-К; образцы находились в герметичных кварцевых ампулах.

**Результаты и обсуждение.** При исследовании протонных проводников принципиальным является установление температурных диапазонов подвижности носителей заряда и их концентрация. Используемый в данной работе метод термодесорбционной спектроскопии позволил нам однозначно определить, что на предварительно отожденном допированном церате бария имеет место выход воды с температурой максимума  $\sim 520^\circ\text{C}$  и выход молекулярного кислорода  $T_{\text{макс}} \sim 720^\circ\text{C}$ . В то же время на церате стронция наблюдается только выделение воды при  $T_{\text{макс}} \sim 700^\circ\text{C}$ . Рис.1.

На основании полученных экспериментальных результатов был сделан вывод, что церат стронция является чисто протонным проводником, тогда как церат бария обладает смешанной протон- и кислород-ионной проводимостью. При этом не наблюдается структурных изменений.

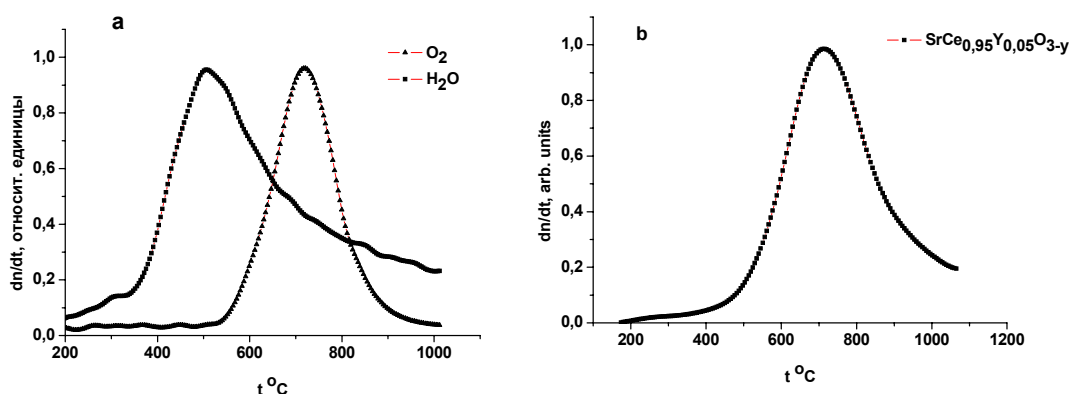


Рис. 1. Спектры выделения воды и молекулярного кислорода из допированного церата бария а) и воды – из допированного церата стронция б)

Были предложены математические модели, описывающие выход кислорода и воды. Десорбция кислорода хорошо описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$\frac{dn}{dt} = -\nu n^2 \exp\left(-\frac{E_d}{RT(t)}\right) \quad (3)$$

где  $n(t)$  – концентрация кислорода,  $E_d$  – энергия активации десорбции,  $T$  – температура,  $\nu$  – частотный фактор. Определена энергия активации десорбции кислорода, которая составила  $E = 2,99$  эВ [8,9].

Выход воды предложено описывать кинетическим уравнением первого порядка в предположении, что энергия активации является квадратичной функцией концентрации молекул воды  $E_{des} = f(n)$ .

$$\frac{dn}{dt} = -\nu \times n \times \exp\left(-\frac{E_{des}}{\kappa T(t)}\right) \quad (4)$$

где  $E_{des} = p_1 \times n(t)^2 + p_2 \times n(t) - p_3$ ;  $p_1, p_2, p_3$  – подгоночные параметры.

Наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных [10].

Предварительный отжиг недопированных цератов бария и стронция в диапазоне температур 400-800°C, который является «рабочим» диапазоном для данных материалов, не приводит к внедрению протонов либо кислорода в решетку цератов. Отсутствие в ТД спектрах максимумов выделения воды и кислорода подтверждает предположение о необходимости наличия кислородных вакансий в решетке цератов для последующего растворения в нем воды или кислорода. В то же время на отожженном церате бария было обнаружено выделение незначительного количества молекулярного кислорода в области высоких температур  $T_{max} = 940^\circ\text{C}$ , как видно из рисунка 2.

Форма данного высокотемпературного пика существенно отличается от пика, описывающего выход кислорода из допированного церата бария, что свидетельствует о том, что разные, по сути физические процессы отвечают за выход кислорода из допированного и недопированного цератов бария. В первом случае кислород выходит из кислородных вакансий, тогда как во втором случае фазовый переход тетра-куб обуславливает выход кислорода-«хозяина» из недопированного церата бария.

На основании полученных результатов можно предположить, что подвижность кислорода в плотно упакованных перовскитах очень сильно зависит от структуры. Кубическая структура церата бария с более «свободными» кислородными октаэдрами способствует более высокой кислородной подвижности по сравнению с более низкой симметрией тетрагональной или орторомбической структуры. Такой вывод согласуется с выводами, сделанными в работе [7] о неэквивалентности кислородных узлов при формировании вакансий в орторомбической фазе  $\text{BaCeNdO}$ . Поэтому орторомбичный  $\text{BaCeO}_3$ , также как и  $\text{SrCeYO}$ , имеет экстремально низкую подвижность кислорода, но очень сильную связь кислорода в решетке вплоть до фазового перехода в кубическую фазу.

Проблеме фазовых переходов  $\text{BaCeO}_3$  и твердых электролитов на его основе посвящено довольно большое количество работ, но данные, приведенные в них, зачастую противоречивы. Также остается неясным влияние состава окружающей атмосферы на структуру и фазовые переходы, хотя отмечается, что церат бария испытывает ряд фазовых переходов в интервале температур 300-1300 К. Сведения о фазовых переходах в церате стронция в литературе отсутствуют, а попытки их обнаружить методами комбинационного рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии окончились безрезультатно. Нами было проведено сравнительное исследование фазовых переходов на керамических образцах  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{SrCeO}_3$  с использованием методов термодесорбционной спектроскопии, дилатометрии и электропроводности [11].

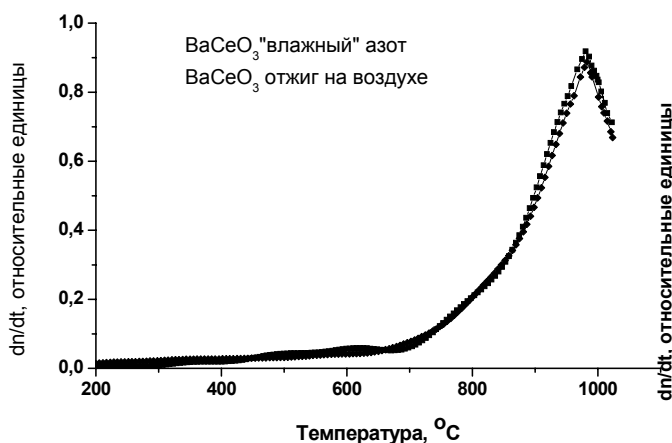


Рис. 2. Выход молекулярного кислорода из недопированного церата бария после предварительного отжига на воздухе и во «влажном» азоте

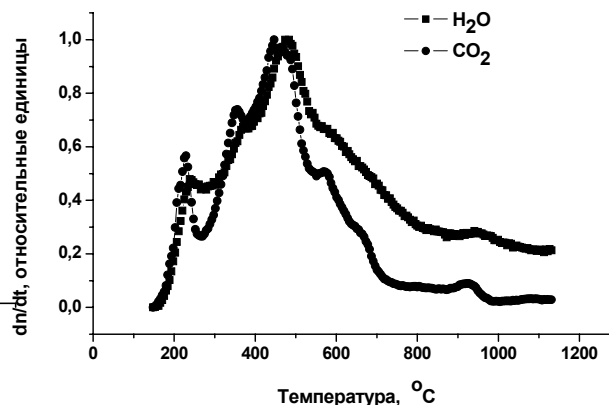


Рис. 3. Выход воды и диоксида углерода из недопированного керамического церата стронция

Математическая обработка температурной зависимости электропроводности церата стронция позволила выявить особые точки (таблица 1).

Результаты термодесорбционных экспериментов также показали наличие нескольких пиков выхода воды и диоксида углерода, которые коррелируют между собой по температуре (рисунок 3). В спектрах термодесорбции  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  из исходных керамических образцов наблюдаются четкие пики. Для образцов, отожженных при  $650^\circ\text{C}$ , в спектрах выделения водорода пики исчезают, а в спектрах выделения углекислого газа становятся менее интенсивными.

Также в таблице 1 представлены значения температур соответствующих точек.

Сопоставление экспериментальных и литературных данных показало, что пять из рассмотренных особых точек могут быть достаточно надежно приписаны фазовым переходам ( $\pm 10$  К): 530, 665, 920-930, 1030 и 1140 К. Причем, первые два – переходы первого

рода, а остальные – второго. Остальные особые точки, скорее всего, связаны с процессами адсорбции и десорбции. Подобное поведение может быть обусловлено как фазовыми переходами, так и химическими превращениями.

Таблица 1. Сопоставление экспериментальных данных по SrCeO<sub>3</sub>

Дилатометрия воздух	Термодесорбция			Электропроводность
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	
360				
470	505	515	500	
610	620	630		
750	725	750	725	
800	840	820		
920	930			
1100	1110			1070
	1275	1275		

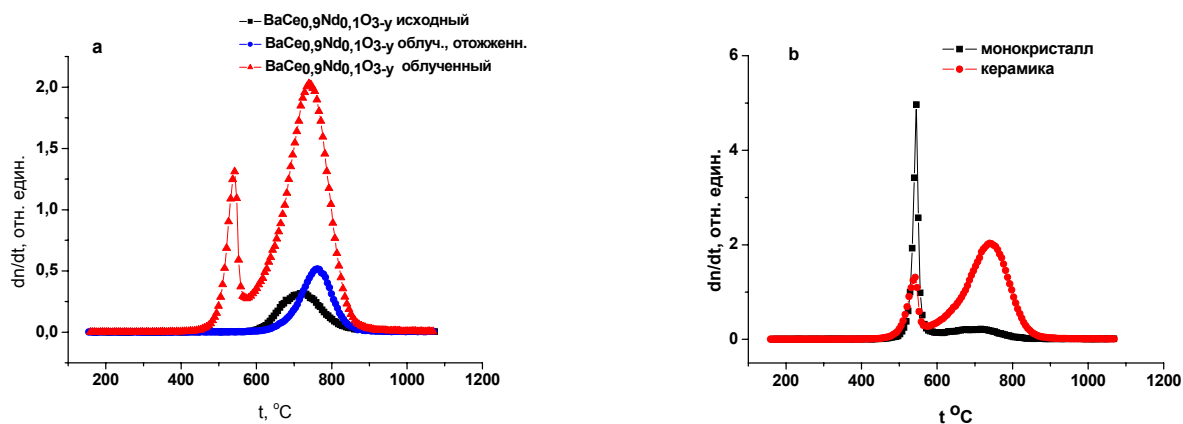
Таким образом, проведенные исследования показали, что допированные цераты бария и стронция проявляют более высокую структурно-фазовую стабильность при отжиге в различных окислительно-восстановительных условиях и не претерпевают структурных изменений в исследованном диапазоне температур по сравнению с недопированными образцами.

Как отмечалось ранее, протонные проводники на основе твердооксидных материалов перспективны для практического применения в атомной энергетике в качестве водородных датчиков и насосов для повышения водородовзрывобезопасности ядерных установок. В связи с этим возникает необходимость исследования структурно-фазовой стабильности в условиях реакторного облучения.

В работе представлены результаты исследования влияния реакторного облучения при температурах 100°C и 620°C на структуру монокристаллических и керамических образцов церата бария и церата стронция. Перед облучением образцы были подвергнуты предварительному отжигу во влажной атмосфере, что позволило насытить их протонами и кислородом. Термодесорбционные исследования показали, что низкотемпературное (100°C) облучение на реакторе вызывает дополнительное внедрение кислорода и протонов в решетку допированных цератов бария и стронция. При этом структурно-фазовый состав образцов не меняется.

Исследование влияния низкотемпературного реакторного облучения на оксидные протонные проводники представляет определенный научный интерес. Однако более актуальным является изучение поведения данных материалов при воздействии реакторного облучения в диапазоне их рабочих температур (T~600–700°C). Основное внимание было акцентировано на следующих аспектах: влияние высокотемпературного (ВТ) облучения на процессы внедрения протонов в решетку; возможность радиационно-стимулированного внедрения протонов в условиях облучения при высоких температурах; стабильность структурно-фазового состава после облучения.

Обнаружено, что облучение образцов при 620°C в реакторе ВВР-К в отличие от низкотемпературного (100°C) облучения приводит не только к количественным, но и к качественным изменениям в спектрах термодесорбции газов из данных материалов. Прежде всего, следует отметить почти десятикратное увеличение количества десорбированного кислорода из образцов керамического церата бария после ВТ реакторного облучения. Кроме того, в спектрах выделения молекул кислорода, как из поликристаллических, так и монокристаллических образцов церата бария после ВТ облучения наблюдается резкий всплеск при температуре 540°C (рис. 4а), который исчезает после отжига на воздухе при 620°C.



а) – спектры выделения  $\text{O}_2$  из  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . после ВТ облучения на реакторе и последующего отжига на воздухе при  $T=620$   $^{\circ}\text{C}$ ;

б) - спектры выделения  $\text{O}_2$  из образцов монокристаллического и керамического  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . после ВТ облучения на реакторе.

Рис. 4. ТД спектры церата бария после ВТ реакторного облучения

Обнаруженный низкотемпературный всплеск выделения кислорода однозначно свидетельствует о наличии фазового перехода в оксиде. Появление данного кислородного пика было обнаружено не только на допированном церате бария, но также и на недопированных цератах независимо от технологии синтеза. Оказалось даже, что интенсивность всплеска кислорода существенно выше для монокристаллических образцов по сравнению с керамическими (рис. 4 б).

Следует отметить тот факт, что низкотемпературный всплеск выделения кислорода наблюдается не только на бариевых, но также и на стронциевых цератах. Как отмечалось ранее, стронцевые цераты являются чисто протонными проводниками и не содержат сверхстехиометрического кислорода, что подтверждают наши термодесорбционные эксперименты. Кроме того, орторомбический тип кристаллической решетки не способствует подвижности кислорода. Однако после высокотемпературного реакторного облучения в спектрах церата стронция имел место выход кислорода при 545 $^{\circ}\text{C}$ , обусловленный фазовым переходом.

Спектры выделения воды также претерпевают существенные изменения после ВТ реакторного облучения (рис.5).

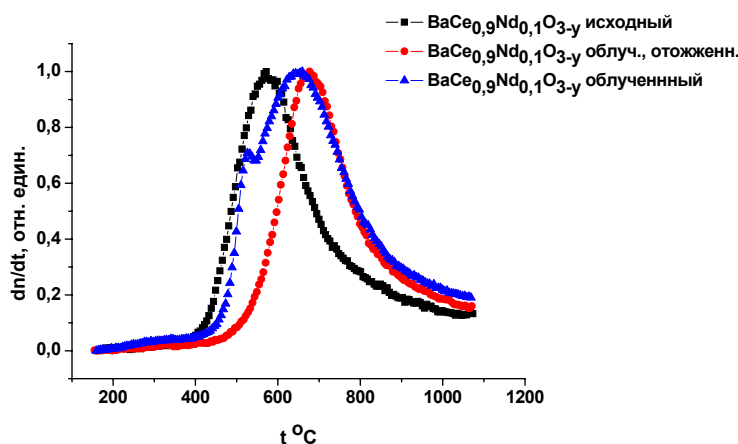


Рис. 5. Спектры выделения молекул воды из облученного церата бария  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . после высокотемпературного облучения на реакторе и последующего отжига

Прежде всего, общее количество интеркалированных протонов увеличивается на 25% по сравнению с необлученным образцом. Кроме того, в спектре наблюдается перегиб, температура которого совпадает с температурой кислородного всплеска. При этом температура основного максимума выделения воды смещается на  $\sim 80^\circ\text{C}$  в высокотемпературную область. После дополнительного отжига на воздухе количество интеркалированных протонов практически восстанавливается до исходного значения, но температура максимума остается смещенной. Мы считаем, что такое поведение спектра выделения воды также связано с фазовым переходом.

Высокотемпературное облучение образцов на реакторе выполняли в герметично запаянных кварцевых ампулах, при этом до начала облучения образцы находились при комнатной температуре и атмосферном давлении. Повышение температуры в ампуле при постоянном объеме должно вызвать изменение давления в ней, причем достаточно значительное, что не может не сказаться на условиях, при которых система газ – образец придет в состояние равновесия. В связи с этим возникает вопрос, какой фактор играет решающую роль в появлении фазового перехода – реакторное облучение или фактор давления?

Для того чтобы получить ответ на данный вопрос были проведены эксперименты, имитирующие действия отдельных факторов. Образцы отжигали в запаянных ампулах разного объема ( $24\text{см}^3$  и  $2,4\text{см}^3$ ), а затем исследовали термодесорбционные спектры. Использование ампул с разным объемом обеспечивало различные равновесные состояния в системе газ-образец.

Анализ термодесорбционных спектров, полученных в данном эксперименте, показал, что имеет место сдвиг температур максимумов выделения всех исследуемых газов: кислорода, воды, диоксида углерода. Такое поведение спектров подтвердило предположение, что разные режимы отжига приводят к различным равновесным состояниям интеркалированных газов. В то же время ни в одном эксперименте не было достигнуто состояние, которое сопровождалось бы выделением молекулярного кислорода при температуре  $545^\circ\text{C}$ . На основе этого было сделано заключение, что повышение давления в ампуле не приводит к появлению фазового перехода.

Поскольку выход кислорода из цератов наблюдался только из образцов облученных на реакторе при высокой температуре и никогда не наблюдался нами ранее после облучения в реакторе при низкой температуре или отжига образцов в различных окислительно-восстановительных условиях, мы считаем, что фазовый переход является следствием высокотемпературного реакторного облучения.

Низкотемпературный выход кислорода из стронциевых и недопированных бариевых цератов также наблюдался только из образцов, облученных на реакторе при высокой температуре, и ни когда не наблюдался нами ранее после облучения в реакторе при низкой температуре или отжига образцов в различных окислительно-восстановительных условиях.

Таким образом, может быть сделан однозначный вывод, что без облучения ни при каких условиях отжига фазовый переход не наблюдается, и что необходимым условием его проявления является реакторное облучение при повышенной температуре.

Известно, что под действием гамма- и нейтронного облучения в кристаллах наблюдается образование междоузельных атомов и вакансий (первичные эффекты), а также движение и образование ассоциаций точечных дефектов (вторичные эффекты). Причем нет особой разницы в воздействии на вещество, например, быстрых нейтронов и  $\gamma$ -излучения. Оба вида излучения воздействуют на весь объем материала, так как проникающая способность нейтронов и  $\gamma$ -квантов достаточно высока, однако нейтрон вызывает на два – три порядка больше точечных дефектов, чем электрон или  $\gamma$ -квант, рождающий быстрый электрон.

При анализе радиационных процессов в неметаллах нельзя рассматривать внедренный атом как какое-то постороннее тело в решетке, а вакансию — просто как отсутствие одного атома. В месте точечного дефекта атомы могут перегруппировываться, образовывать новые связи других типов, изменять координационное число и период решетки. Поэтому в отличие от радиационного повреждения металлов, в неметаллических материалах облучение может быть причиной большого изменения объема, приходящегося на один атом. Эти изменения могут затрагивать локальный объем (алмаз, BeO) или полностью весь кристалл (BN, титанаты, алюминаты редких земель). Например, перовскитоподобная структура алюмината гадолиния с ромбической элементарной ячейкой превращается после облучения в структуру, близкую к структуре беспараметрического кубического перовскита [12].

Нами проведен рентгеноструктурный анализ цератов бария и стронция до и после облучения. Отличительной особенностью исследуемых образцов является тот факт, что в состав всех композитов входит церий. Поэтому нами было сделано предположение, что наблюдаемый фазовый переход может быть связан именно с присутствием церия во всех исследованных составах и, возможно, с его переменной валентностью.

Измеренные дифрактограммы были обработаны по программе «XRD Evaluation Program»: проводилось сглаживание Фурье – методом, вычиталась  $K_{\alpha 2}$  компонента дублета, определялось положение и интенсивность дифракционных рефлексов, положение центра тяжести, интегральная ширина рефлексов, ширина рефлексов на половине максимума (FWHM).

Установлено, что после ВТ реакторного облучения образцов происходит перераспределение атомов по структурным узлам решетки и вакантным позициям. При этом наблюдаются рефлексы дополнительной фазы  $\text{CeO}_2$  с гранцентрированной кубической решеткой. Сильнейший рефлекс этой фазы совпадает с линией 3.10498 Å  $\text{BaCeO}_3$ . Кристаллизация оксида церия  $\text{CeO}_2$  проявляется также в увеличении FWHM группы рефлексов в области 3,10 – 3,11 Å от  $0,132^\circ$  до  $0,152^\circ$  и  $0,155^\circ$  соответственно, у исходного, облученного и отожженного образца. Полуколичественный рентгенофазовый анализ с использованием значений корундовых чисел  $K_{\text{CeO}_2}=15$  (PDF2 N 81-792) и  $K_{\text{BaCeO}_3}=12$  (PDF2 N 70-1429) дает содержание оксида церия в облученном отожженном образце:  $C_{\text{CeO}_2} \approx 15\%$  (масс.).

Таким образом, из анализа полученных дифрактограмм следует, что высокотемпературное реакторное облучение вызывает аморфизацию цератов, а их последующий отжиг на воздухе или в вакууме вызывает кристаллизацию диоксида церия  $\text{CeO}_2$  в отдельную фазу. Данный процесс сопровождается выделением молекулярного кислорода и воды.

**Заключение.** Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что допированные цераты бария и стронция характеризуются высокой структурно-фазовой стабильностью в широком диапазоне температур и парциальных давлений. В тоже время недопированные металлооксиды, особенно керамические, претерпевают фазовые превращения, которые сопровождаются изменением типа симметрии решетки и выделением кислорода, воды и диоксида углерода. Реакторное облучение вызывает значительные изменения структуры только при облучении при высоких температурах, низкотемпературное облучение на реакторе не приводит к драматичным изменениям цератов.

## Литература

1. Bednorz J.G., Muller K.A. // Z. Phys. B., 1986, v.64.- P. 189-193.
2. Нагаев Э.Л. // Успехи физических наук – 1996. – т. 166, № 8.- С.883-890.
3. Norby T. //Solid State Ionics. 1999. V.125. P.1-11.
4. Никулин Е.И., Егоров В.М., Байков Ю.М., Мелех Б.Т., Степанов Ю.П., Зимкин И.Н. // ФТТ . – 2002. – т.44. – в.№5 - С. 881-887.
5. Iwahara H., Asakura Y., Katahira K. // Solid State Ionics.-2004.- v.168, P.299-310.



6. Schober T., Krug F., Schilling W. // Solid State Ionics.-1997.- v.97, P.369-373.
7. Knight K.S. // Solid State Ionics.- 2001.- v. 145, P.275-294.
8. Aksenova T.I., Khromushin I.V., Zhotabaev Zh.R., Bukenov K.D., Berdauletov A.K., Medvedeva Z.V // Solid State Ionics 162-163 (2003), P.31-36.
9. Khromushin I., Aksenova T., Zhotabaev Zh.//Solid State Ionics 162-163(2003), P.37-40.
10. Мұнасбаева К.К., Хромушин И.В., Жотабаев Ж.Р., Аксенова Т.И., Корниенко П.А. // Вестник НЯЦ РК – 2008 - вып.№3. - С. 66-69.
11. Аксенова Т.И., Хромушин И.В., Кузьмин А.В., Горелов В.П., Ваганов Е.Г., Корзун И.В., Казанцев В.А. // Электрохимия - 2005. - Т. 41, №5. - С. 620-626.
12. Конобеевский С.Т., Бутра Ф.П. // Труды Совещания «Действие ядерных излучений на материалы». Москва. - 1960. С.251-256.

### **БАРИЙ ЖӘНЕ СТРОНЦИЙ ЦЕРАТТАРЫНЫҢ НЕГІЗІНДЕ ЖАСАЛҒАН ҚАТТЫ ОКСИДТІ ПРОТОНДЫҚ ӨТКІЗГІШТЕРДЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ-ФАЗАЛЫҚ ТҮРЛЕНУЛЕРДІ ЗЕРТТЕУ**

**К.К. Мұнасбаева, Ж.Р. Жотабаев, И.В. Хромушин, Т.И. Аксенова, Т. Тусеев, Р.Е. Бекен**

Барий және стронций цераттарының құрылымына және қасиеттеріне әртүрлі факторлардың ықпалы зерттелген. Барий мен стронцийдің допирленген цераттарының температура мен үлестік қысымдардың кең ауқымында жоғары дәрежедегі құрылымдық-фазалық тұрлаулылықпен сипатталатыны белгіленген. Сонымен бірге допирленбеген, әсіресе қыш металоксидтер, фазалық түрленулерге ұшырайды, бұларға тор симметриясы түрінің өзгеруі мен оттегінің, судың және көміртегі диоксидінің бөлініп шығуы ере жүреді. Реакторлық сәулелендіру тек жоғары температураларда сәулелендірген кезде ғана айтарлықтай құрылым өзгерістерін туғызады, ал реакторда төмен температуралық сәулелендіру цераттардың көп өзгерістер жасамайды.

### **INVESTIGATIONS OF PHASE AND STRUCTURE TRANSFORMATIONS IN SOLID PROTON CONDUCTORS ON THE BASE OF BARIUM AND STRONTIUM CERATES**

**K.K. Munasbaeva, Zh.R. Zhotabaev, I.V. Khromushin, T.I. Aksenova, T.T. Tuseyev, R.E. Beken.**

Influence of different factors on structure and properties of barium and strontium cerates have been investigated. It was shown that doped barium and strontium cerates have high phase-structure stability in wide range of temperatures and partial pressures. At the same time the undoped metal oxides, especially ceramic ones, are tended to phase transformations which bring to lattice symmetry changes and oxygen, water and carbon dioxide molecules release from the samples. High temperature reactor irradiation of the oxides brings to significant changes of their structure. Low temperature reactor irradiation calls just quantitative changes in the oxides.