

Диффузия стронция в твердых растворах $\text{Sr}_{3-3x}\text{La}_{2x}\square_x(\text{VO}_4)_2$

© О.Н. Леонидова, Г.И. Донцов*, И.А. Леонидов, А.С. Жуковская*

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 27 февраля 1997 г.)

Методом послыоного радиометрического анализа в интервале температур 800–950°C измерены коэффициенты диффузии радионуклидов ^{90}Sr , ^{45}Ca , ^{133}Ba в твердых растворах $\text{Sr}_{3-3x}\text{La}_{2x}\square_x(\text{VO}_4)_2$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$). Установлено, что $D_{\text{Ca}}^* > D_{\text{Sr}}^* > D_{\text{Ba}}^*$. Увеличение концентрации вакансий (\square) в подрешетке стронция приводит к росту коэффициентов диффузии катионов щелочно-земельных металлов. Определены энергии активации диффузии радионуклидов. Показано, что миграция катионов M^{2+} происходит по позициям Sr (2).

Наличие дефектов в структуре неограниченных соединений во многом определяет их транспортные характеристики. В системе $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2\text{--LaVO}_4$ зафиксировано образование твердого раствора $\text{Sr}_{3-3x}\text{La}_{2x}\square_x(\text{VO}_4)_2$, где $0 \leq x \leq 0.33$ [1]. При введении добавки ортованадата лантана LaVO_4 в ортованадат стронция $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ ионы La^{3+} встраиваются в подрешетку ионов стронция. Однако с двумя группировками VO_4^{3-} вводится только два иона La^{3+} вместо трех замещаемых ионов стронция, в результате в подрешетке стронция возникают вакансии. Эти соединения привлекают к себе внимание тем, что в них обнаружена высокая ионная проводимость, при этом носителями тока являются ионы Sr^{2+} [2]. На основании результатов исследования электрофизических свойств (электропроводности, чисел переноса) сделано предположение о вакансионном механизме переноса ионов стронция. В настоящей работе исследована диффузия катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} в керамических образцах $\text{Sr}_{3-3x}\text{La}_{2x}\square_x(\text{VO}_4)_2$, определены зависимости диффузионных параметров от температуры и содержания легирующей примеси.

1. Методика эксперимента

Образцы, синтезированные по методике [2], прессовались в диски диаметром ≈ 10 mm, спекались при 1200°C, а затем обжигались при температуре эксперимента. Открытая пористость полученной керамики близка к нулю, плотность, измеренная методом гидростатического взвешивания, составляла $\approx 90\text{--}92\%$ от рентгеновской плотности. Диффузия катионов щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) в $\text{Sr}_{3-3x}\text{La}_{2x}\square_x(\text{VO}_4)_2$ изучалась методом последовательного снятия слоев с измерением остаточной интегральной активности (I) [3]. В качестве метки использовались радионуклиды ^{90}Sr , ^{45}Ca , ^{133}Ba .

Источником диффузии на поверхности образца являлся тонкий слой из исследуемого вещества, обогащенного соответствующим радионуклидом. Диффузионные отжиги проводились в течение 11 h при 800–950°C. Распределение радионуклидов по глубине (I) керамики

определяли, сошлифовывая параллельные слои толщиной 10–20 μm . Измерения остаточной интегральной активности γ -излучения ^{133}Ba проводились на установке БДБСЗ-1 ЭМ в комплекте с пересчетным устройством ПСО-2-4. β -излучение ^{45}Ca и ^{90}Sr измерялось при помощи радиометра РКБ-4-1 ЭМ. Для расчетов коэффициентов диффузии ^{90}Sr , ^{45}Ca , ^{133}Ba использовались стандартные решения уравнения Фика. Диффузионные параметры определялись аппроксимацией экспериментальных точек расчетными кривыми $I(l)$ и нахождением минимума дисперсии между экспериментальными и вычисленными значениями остаточных интегральных активностей [4]. Относительная погрешность измерения коэффициента диффузии составила не более 30% при доверительной вероятности 0.95.

2. Результаты и их обсуждение

Типичные экспериментальные зависимости относительной интегральной активности ^{45}Ca , ^{90}Sr , ^{133}Ba (I/I_0) от глубины проникновения в керамические образцы $\text{Sr}_{3-3x}\text{La}_{2x}\square_x(\text{VO}_4)_2$, где I_0 — интегральная активность при нулевой глубине проникновения, приведены на рис. 1. Рассчитанные из этих диффузионных профилей значения коэффициентов диффузии радионуклидов в $\text{Sr}_{2.4}\text{La}_{0.4}\square_{0.2}(\text{VO}_4)_2$ равны при 900°C $11.7 \cdot 10^{-9}$, $11.0 \cdot 10^{-9}$ и $6.8 \cdot 10^{-9}$ cm^2/s соответственно для кальция, стронция и бария. Соотношение $D_{\text{Ba}}^* < D_{\text{Sr}}^* < D_{\text{Ca}}^*$ можно объяснить размерным фактором.

Экспериментальные зависимости коэффициентов диффузии радионуклидов удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса

$$D_M^* = D_M^{*0} \exp(-U_d/kT). \quad (1)$$

Из температурных зависимостей D_M^* в твердых растворах $\text{Sr}_{3-3x}\text{La}_{2x}\square_x(\text{VO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) получены энергии активации диффузии (U_d) ^{45}Ca , ^{90}Sr , ^{133}Ba . Их значения близки между собой и составляют ≈ 1 eV.

В предыдущей работе [2] методом Тубандта показано, что электроперенос осуществляется ионами Sr^{2+} , а

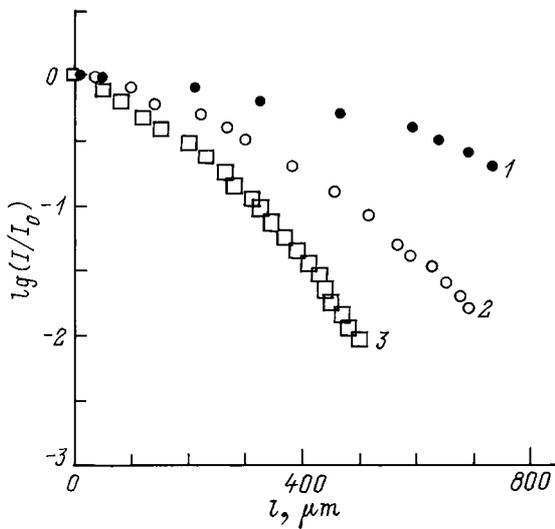


Рис. 1. Зависимости относительной остаточной интегральной активности радионуклидов ^{45}Ca (1), ^{90}Sr (2) и ^{133}Ba (3) для $\text{Sr}_{2.4}\text{La}_{0.4}\square_{0.2}(\text{VO}_4)_2$ от глубины при температуре отжига 900°C .

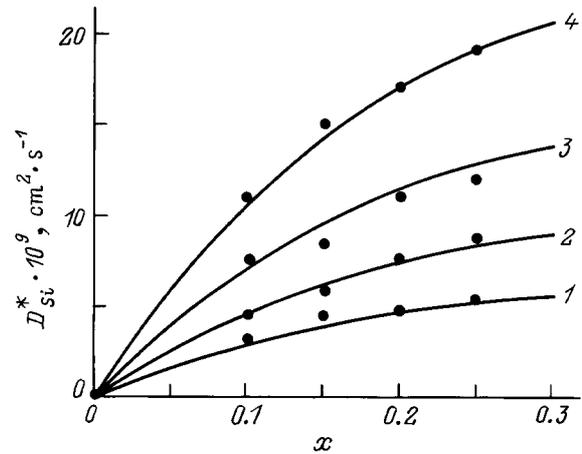


Рис. 2. Зависимости коэффициентов диффузии радионуклида ^{90}Sr в $\text{Sr}_{3-3x}\text{La}_{2x}\square_x(\text{VO}_4)_2$ от содержания лантана x при различных температурах. T ($^\circ\text{C}$): 1 — 800, 2 — 850, 3 — 900, 4 — 950.

температурная зависимость ионной проводимости (κ) твердых растворов на основе ортованадатов стронция и бария $\text{M}_{3-3x}\text{La}_{2x}\square_x(\text{VO}_4)_2$, где $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$, $x \leq x < 0.33$, описывается уравнением

$$\kappa T = \kappa^0 \exp(-U/kT). \quad (2)$$

Энергия активации ионной проводимости (U) в $\text{Sr}_{3-3x}\text{La}_{2x}\square_x(\text{VO}_4)_2$ равна 0.77 eV и не зависит от концентрации вакансий стронция в структуре. Отметим, что значения энергии активации диффузии ^{90}Sr для исследованных составов, близкие к 1 eV , несколько превышают величину энергии активации ионной проводимости.

На рис. 2 представлены зависимости коэффициентов диффузии ^{90}Sr от состава твердого раствора $\text{Sr}_{3-3x}\text{La}_{2x}\square_x(\text{VO}_4)_2$ при $T = \text{const}$. Коэффициенты диффузии радионуклидов двухвалентных металлов в нелегированном $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ вследствие наличия в нем небольших количеств вакансий стронция [5] имеют более низкие значения, чем в исследованных твердых растворах. При 800°C в ортованадате стронция D_{Sr}^* составляет $1.1 \cdot 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$, при 850°C — $1.5 \cdot 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$, при 900°C — $2.3 \cdot 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$.

Изменения D_{Sr}^* в зависимости от x в $\text{Sr}_{3-3x}\text{La}_{2x}\square_x(\text{VO}_4)_2$ можно описать при малых значениях x известным выражением [6] для вакансионного механизма переноса

$$D_{\text{Sr}}^* = f\nu r^2[V_{\text{Sr}}] \exp(-U_d/kt), \quad (3)$$

где f — фактор корреляции, ν — частота попыток перескоков, r — длина прыжка, $[V_{\text{Sr}}]$ — концентрация вакансий в подрешетке стронция. Согласно (3), зависимости коэффициентов диффузии радионуклида от концентрации вакансий x при постоянных T и f должны

быть близкими к линейным. Однако, как видно из рис. 2, зависимости $D^*(x)$ существенно отклоняются от прямых. Аналогичные кривые получены для радионуклидов ^{45}Ca и ^{133}Ba (рис. 3). Из входящих в соотношение (3) параметров наибольшее изменение в зависимости от x может претерпевать фактор корреляции. Можно предположить, что основное влияние на его величину оказывает деформация кристаллической решетки при допировании.

Чтобы перейти к сопоставлению коэффициентов диффузии радионуклидов и коэффициентов хаотической диффузии ионов стронция, вычисленных по уравнению Нернста–Эйнштейна с использованием данных по ион-

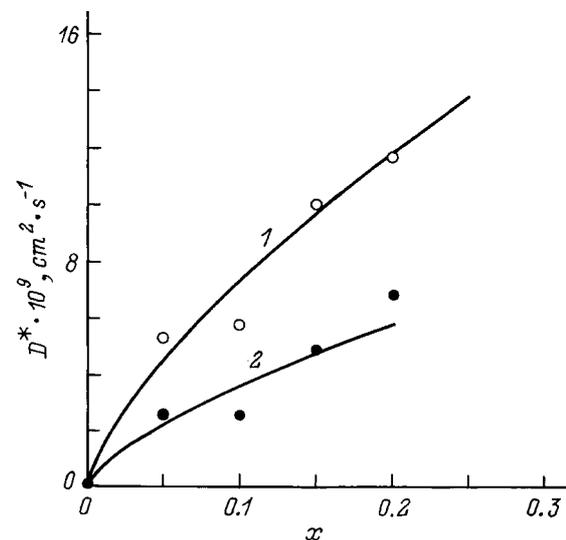


Рис. 3. Зависимости коэффициентов диффузии радионуклидов ^{45}Ca (1), ^{133}Ba (2) в $\text{Sr}_{2.4}\text{La}_{0.4}\square_{0.2}(\text{VO}_4)_2$ от содержания лантана x при 900°C .

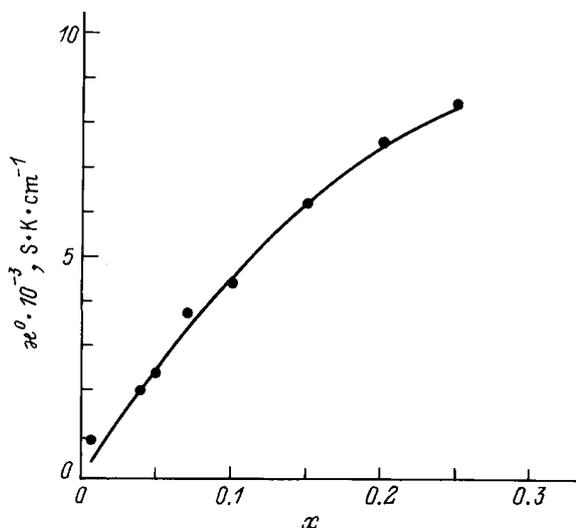


Рис. 4. Зависимость предэкспоненциального множителя ионной проводимости от содержания лантана. Кривая рассчитана по уравнению (5).

ной проводимости

$$D_{Sr} = kT x / q_{Sr}^2 n_{Sr}, \quad (4)$$

нужно определить концентрацию ионов стронция n_{Sr} , участвующих в переносе заряда. На рис. 4 приведена зависимость предэкспоненциального множителя ионной проводимости x^0 от x . Его значения хорошо описываются соотношением

$$x^0 = x'(2 - 3x)x, \quad (5)$$

где $x' = 26.6 \cdot 10^3 S \cdot cm^{-1} \cdot K$. Множитель $(2 - 3x)$ пропорционален концентрации носителей заряда в $Sr_{3-3x}La_{2x}\square_x(VO_4)_2$ и показывает, что максимальное число ионов стронция, участвующих в переносе, близко к двум на формальную единицу.

Структура $Sr_3(VO_4)_2$ с точностью до межатомных расстояний не определена, но доказана изоструктурность этого соединения с ортованадатом бария [7]. Анализ структуры $Ba_3(VO_4)_2$ также указывает на то, что в переносе могут участвовать два иона бария $Ba(2a)$ и $Ba(2b)$, находящиеся в десятикратном кислородном окружении и расположенные перпендикулярно оси a_H . В пользу этого утверждения свидетельствуют, во-первых, большие длины связей между позициями $Ba(2a)$, $Ba(2b)$ и позицией $Ba(1)$, находящейся в шестикратном кислородном окружении ($Ba(2a)$ – $Ba(1)$ — 4.37 Å и $Ba(2b)$ – $Ba(1)$ — 4.30 Å), по сравнению с длиной связи $Ba(2a)$ – $Ba(2b)$ — 3.71 Å [8]; во-вторых, размеры перешейков, соединяющих свободные и занятые позиции, которые между позициями $Ba(2a)$ – $Ba(2b)$ составляют ≈ 1.6 Å, тогда как между $Ba(1)$ – $Ba(2a)$ и $Ba(1)$ – $Ba(2b)$ — соответственно 0.6 и 1 Å. Малые размеры последних затрудняют диффузию катионов ШЗМ вдоль оси c_H . Отсюда, исходя из изоструктурности,

можно предположить, что в структуре $Sr_3(VO_4)_2$ миграция ионов Sr^{2+} осуществляется по позициям $Sr(2)$ в плоскости, перпендикулярной гексагональной оси c_H . Величина $3x$ показывает, что ионы La^{3+} и вакансии стронция находятся в этой же позиции. Тогда концентрация подвижных ионов равна $n_{Sr} = z(2 - 3x)/V$ ($z = 3$ — число формульных единиц).

Полученные зависимости коэффициентов хаотической диффузии в $Sr_{3-3x}La_{2x}\square_x(VO_4)_2$ от температуры и концентрации донорной добавки описываются следующим уравнением:

$$D = D_0 x \exp(-U/kT). \quad (6)$$

Разница энергий активации U и U_d составляет ≈ 0.2 eV. Причиной этого может служить температурная зависимость фактора корреляции f . Поскольку к настоящему времени нет детальных данных о структуре ни $Sr_3(VO_4)_2$, ни твердых растворов на его основе, для сопоставления экспериментальных коэффициентов диффузии изотопов (D^*) и коэффициентов хаотической диффузии (D) мы использовали отношение Хейвена ($H = D^*/D$), полагая, что параметры H и f взаимосвязаны.

На рис. 5 приведены значения отношения Хейвена H при 800 и 950°C. Видно, что величина H зависит от T и x и составляет менее 0.5 значения фактора корреляции, вычисленного в первом приближении по формуле Маннинга ($f = (1 - P)/(1 + P)$, где $P = 1/m$, m — число ближайших соседей, равное трем — для подрешетки $Sr(2)$). Более точные значения f можно получить, используя соотношение

$$f = \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 - \langle \cos \theta \rangle}, \quad (7)$$

где $\langle \cos \theta \rangle$ — среднее значение косинуса угла между направлениями пары последовательных прыжков, по которому рассчитаны факторы корреляции для простейших структур с единственной частотой перескоков по

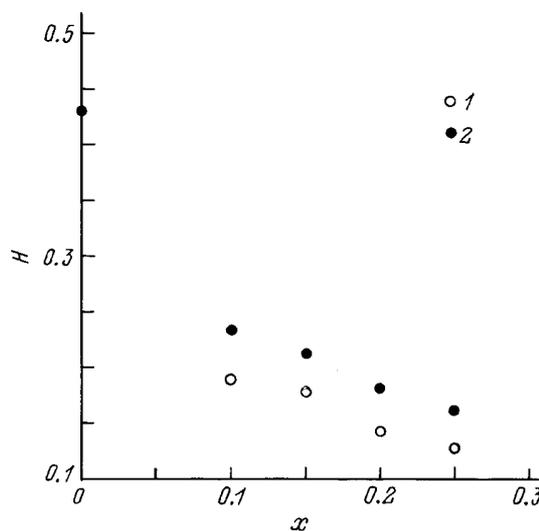


Рис. 5. Отношение Хейвена H в $Sr_{3-3x}La_{2x}\square_x(VO_4)_2$ при различных значениях x . T (°C): 1 — 800, 2 — 950.

всем направлениям [9]. С учетом преобладающих путей миграции ионов стронция по позициям Sr (2) в $\text{Sr}_{3-3x}\text{La}_{2x}\square_x(\text{VO}_4)_2$ наиболее близкой к структуре исследуемых соединений является сотовая структура, для которой $f = 0.33$ ($\theta = 120^\circ$). Поскольку реально между соседними ионами Sr (2a) и Sr (2b) имеется разница положений вдоль оси c_H (гофрированная сотовая структура), в неискаженной структуре твердого раствора при $x \rightarrow 0$ угол $\theta < 120^\circ$ и $f > 0.33$. Действительно, величина H в $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ составляет ≈ 0.43 . Существенное понижение этой величины возможно по крайней мере по двум причинам. Например, для анизотропных структур показано [10], что если учитывать частоты перескоков вдоль оси z (ν_z) и в плоскости xy (ν_x), то при больших отношениях ν_x/ν_z фактор корреляции, описывающий процесс диффузии с частотой ν_x , уменьшается. Кроме того, при замещении части ионов стронция в позициях Sr (2) ионами лантана с образованием в этой подрешетке вакансий могут значительно меняться длины связей между Sr (2a)–Sr (2b), Sr (2)–La (2), Sr (2)– \square (2). В результате такого локального искажения структуры угол θ увеличивается, и в соответствии с (7) величина f уменьшается. Поскольку очевидно, что с повышением температуры искажения кристаллической решетки уменьшаются, должен уменьшаться и угол θ , а f расти. Действительно, отношение Хейвена увеличивается с ростом температуры.

Таким образом, в результате изучения транспортных характеристик $\text{Sr}_{3-3x}\text{La}_{2x}\square_x(\text{VO}_4)_2$ обнаружена сильная анизотропия распределения примесных центров (ионов лантана и вакансий стронция) и переноса катионов стронция. Дефекты приводят к искажению структуры в плоскости Sr (2), которое существенно влияет на фактор корреляции диффузии радионуклидов.

Авторы выражают благодарность Международному научному фонду Дж. Сороса и Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы.

Список литературы

- [1] G. le Flem, P.C. Easstman. Bull. Soc. Chem. France **7**, 2769 (1968).
- [2] И.А. Леонидов, О.Н. Леонидова, А.А. Фотиев. Электрохимия **28**, 10, 1515 (1992).
- [3] Б.С. Бокштейн. Диффузия в металлах. М. (1978). 248 с.
- [4] Г.И. Донцов, М.В. Слинкина. Межвузовский сборник научных трудов. Свердловск (1988). С. 61.
- [5] О.Н. Леонидова, А.А. Фотиев, И.А. Леонидов. Электрохимия **32**, 4, 518 (1996).
- [6] В.Н. Чеботин. Физическая химия твердого тела. Химия, М. (1982). 320 с.
- [7] А.А. Фотиев, Б.В. Слободин, М.Я. Ходос. Ванадаты. Состав, структура, свойства. М. (1988). 272 с.
- [8] R. Susse, M.J. Buerger. Z. Kristallogr. **6**, 3, 161 (1970).
- [9] K. Compaan, Y. Haven. Tsans. Faraday Soc. **52**, 6, 786 (1956).
- [10] Физика электролитов / Под ред. Дж. Хладика. М. (1978). 555 с.