

Зернограничная самодиффузия меченых атомов ^{18}O в нанокристаллическом оксиде $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

В. Б. Выходец^{*1)}, Е. В. Выходец⁺, Б. А. Гижевский^{*}, Р. Г. Захаров[∇], Е. А. Козлов[□], Т. Е. Куренных^{*},
С. А. Петрова[∇], И. Ш. Трахтенберг^{*}, А. Я. Фишман[∇]

^{*} Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

⁺ Уральский государственный технический университет, 620002 Екатеринбург, Россия

[∇] Институт металлургии Уральского отд. РАН, 620016 Екатеринбург, Россия

[□] Российский федеральный ядерный центр – Исследовательский институт технической физики им. Е.И. Забабахина, 456770 Снежинск, Россия

Поступила в редакцию 29 ноября 2007 г.

После переработки 13 декабря 2007 г.

Измерены коэффициенты диффузии меченых атомов кислорода ^{18}O по границам нанозерен оксида $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ в интервале температур 400–500 °С. Образцы нанокристаллического оксида получены с использованием методики ударно-волнового нагружения. Концентрационные профили меченых атомов после диффузионных отжигов измерялись с помощью методики ядерного микроанализа. Энергия активации зернограничной диффузии составила около 2 эВ, толщина границы ~ 0.05 нм. Найденные коэффициенты зернограничной диффузии при 500 °С на семь порядков превосходят соответствующие коэффициенты объемной диффузии.

PACS: 61.72.Bb

Введение. Зернограничная диффузия в оксидах металлов относится к числу слабо изученных явлений, данные различных авторов противоречивы. В части наиболее надежных работ ставится под сомнение даже сам факт существования ускоренной диффузии по границам зерен [1]. В то же время для металлических систем этот факт надежно установлен. Вопрос о наличии общих для оксидов и металлов закономерностей зернограничной диффузии остается открытым. При этом новые экспериментальные данные о коэффициентах зернограничной диффузии в оксидах всегда вызывают большой теоретический интерес из-за специфических свойств, которыми обладают границы зерен в ионных соединениях (они заряжены, в частности).

Актуальность для практики рассматриваемых исследований связана с тем, что оксиды как функциональные материалы находят все более широкое применение, а значения коэффициентов зернограничной диффузии определяют стабильность свойств поликристаллических материалов. В настоящее время доминирует точка зрения, согласно которой неудовлетворительное положение с диффузионными данными для оксидов обусловлено причинами методичес-

кого характера. Получение корректных результатов затруднено, в первую очередь, из-за сильного влияния примесей на коэффициенты диффузии в оксидах [1]. Контроль же чистоты и стехиометрии материала, особенно вблизи границ зерен, представляет сложную проблему.

В связи с этим в данной работе решалась задача получения корректных данных по зернограничной диффузии в оксидах. Внесены оригинальные дополнения в традиционную методику. Рассмотрена диффузия меченых атомов кислорода в кристалле $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ и измерены коэффициенты диффузии по границам нанозерен в оксидах.

Методика. В работе использован наиболее точный метод определения коэффициентов диффузии, основанный на измерении концентрационных профилей меченых атомов, сформированных в образце во время диффузионных отжигов. Отжиги проводились в атмосфере газообразного кислорода $^{18}\text{O}_2$, а профили изотопа ^{18}O измерялись без разрушения образцов с помощью методики ядерного микроанализа.

Исследования проведены на оксиде $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Он являлся удобным модельным объектом из-за отсутствия структурных вакансий в кислородной подрешетке. Подобные системы характеризуются низкими значениями коэффициентов объемной диффу-

¹⁾ e-mail: vykhod@imp.uran.ru

зии D_V кислорода. Это облегчает выбор режимов отжига, при которых вклад зернограничной диффузии в формирование концентрационных профилей меченых атомов будет определяющим. Исследование было ориентировано на реализацию двух кинетических режимов: типа В, при котором зернограничная диффузия происходит одновременно с объемной, и типа С, при котором диффузией меченых атомов в объеме зерен можно пренебречь. Такой подход позволяет определить два основных параметра, характеризующих зернограничную диффузию: коэффициент диффузии по границам зерен D_{GB} и толщину границы δ [1].

Дополнения в методике сводились к следующему. Во-первых, исследование проводилось на образцах нанокристаллов. В них условия для получения надежных данных более благоприятны, чем в обычных поликристаллах, поскольку при наличии более разветвленной сетки границ вклад зернограничной диффузии в диффузионные потоки возрастает. Во-вторых, был применен способ получения нанокристаллов, при котором формирование наноразмерной структуры происходит за очень короткое время. Этому требованию удовлетворяет методика ударно-волнового нагружения [2] с применением взрывчатых веществ. Можно было рассчитывать, что при ее применении легирование границ нанозерен примесями будет ослаблено или исключено. И, наконец, в работе было проведено исследование кинетики взаимодействия кислорода $^{18}\text{O}_2$ с еще одним типом наноразмерных образцов оксида $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ – порошком. Полученные при этом результаты использовались для идентификации кинетических режимов диффузии В и С в нанокристаллах и для контроля за изменением стехиометрии материала вблизи границ зерен. Ранее такой прием в работах по зернограничной диффузии не применялся. Исследования на порошке были целесообразны и по другой причине. С их помощью были измерены коэффициенты объемной диффузии D_V в том же температурном интервале, что и D_{GB} . При низких значениях коэффициентов D_V эта задача не может быть решена при использовании крупнозернистых или монокристаллических образцов. В то же время значения D_V необходимы для определения произведения δD_{GB} (см. ниже выражение (4)). Обычно в этом случае используют приближенные значения D_V , найденные с помощью экстраполяции высокотемпературных данных.

Параметры эксперимента. Отжиги проводились в кварцевой трубе в кислороде, обогащенном на 80% изотопом ^{18}O при давлении 0.20 атм. Изменением изотопного состава газа во время отжигов можно

было пренебречь. Предварительно на воздухе проводились стабилизирующие отжиги при той же температуре, что и отжиги в кислороде, содержащем меченые атомы. Температура образцов измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$.

Измерение концентрационных профилей $C(x)$ и общего содержания кислорода ^{18}O в образцах проводилось с помощью методики ядерного микроанализа. Использовались 2 МВ ускоритель Ван де Граафа и реакция $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ при энергии частиц первичного пучка 762 кэВ. Применялся вариант методики, основанный на анализе энергетического спектра продуктов ядерной реакции (α -частиц). Его параметры определяются тормозными способностями материала образца для частиц первичного пучка и продуктов реакции, энергетической зависимостью сечения реакции и распределением $C(x)$. Такой подход позволяет проводить профильные измерения без разрушения образца, в данном случае до глубины около 1.5 мкм. Энергетические спектры продуктов реакции регистрировались с помощью кремниевого поверхностно-барьерного детектора. Детально условия экспериментов на ускорителе и методика обработки спектров описаны в работах [3]. Во всех случаях вычитался фон, связанный с присутствием атомов ^{18}O в природной смеси изотопов кислорода.

Исходным материалом при использовании методики ударно-волнового нагружения служил крупнозернистый порошок $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ с размером зерна 15–30 мкм, приготовленный по стандартной керамической технологии из оксидов La_2O_3 и Mn_2O_4 . Полученный в результате взрыва материал по результатам рентгеновских дифракционных исследований (их методика изложена в [4]) был нанокристаллическим со средним размером частиц около 41 нм. Эти характеристики не изменялись при последующих диффузионных отжигах. Образцы толщиной около 3 мм и площадью около 1 см^2 были вырублены из этого материала. Механические операции резки, шлифовки и т.п. при этом не применялись, чтобы исключить поверхностные загрязнения рабочих поверхностей образцов. Исследование поверхностей излома с помощью растровой электронной микроскопии показало, что основным элементом микроструктуры исследуемых образцов являются кристаллиты со средним размером около 3 мкм. Расстояния между кристаллитами были очень большими (доли микрометра), что приводило к свободному проникновению молекул $^{18}\text{O}_2$ в пространство между кристаллитами при отжигах.

Нанопорошок получали из исходного материала на планетарной монмельнице FRITZSCH. Измельчение

осуществлялось на воздухе в среде этилового спирта, размольные стаканы и мелющие шары были изготовлены из двуокиси циркония. Время размола составляло 13 ч. Согласно результатам рентгеновских дифракционных исследований, средний размер частиц был около 15 нм. При проведении измерений на ускорителе частицы порошка впрессовывались в пластину индия. В результате на пластине индия формировался слой толщиной не менее 2 мкм, содержащий только частицы оксида.

Результаты и обсуждение. Исследование показало, что кинетика изотопного обмена газообразного кислорода $^{18}\text{O}_2$ с изолированными наночастицами при 500°C (рис.1) определяется скоростями двух процессов: заполнением атомами ^{18}O наружно-

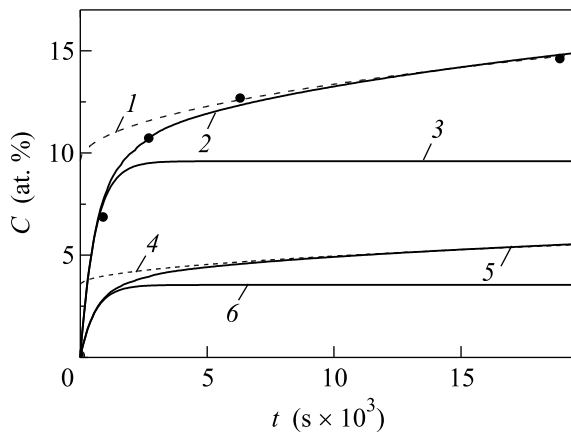


Рис.1. Зависимость средней концентрации $C(t)$ атомов ^{18}O в нанопорошке при 500°C : точки – эксперимент; кривые 1–3 – расчеты для $r = 7.5$ нм; 4–6 – расчеты для $r = 20.5$ нм; 1 и 4 – расчеты по формуле (2); 3 и 6 – расчеты по формуле (1); 2 и 5 – численные расчеты с учетом одновременного протекания процесса на поверхности частиц и объемной диффузии

го атомного слоя наночастиц и объемной диффузией атомов ^{18}O из этого моно слоя в глубь наночастиц. При малых временах зависимость $C(t)$ в основном определялась скоростью реакции на поверхности, а при больших – диффузией. Для частиц сферической формы соответствующие асимптотические зависимости $C(t)$ имеют вид

$$C(t) = C_0 \frac{3\Delta}{r} (1 - \exp(-\Gamma t)), \quad (1)$$

$$C(t) = C_0 \left(1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\left(\frac{n\pi}{r}\right)^2 D_V t\right) + 3\frac{\Delta}{r} \right), \quad (2)$$

где Δ – толщина моно слоя, r – радиус частицы, $C_0 = \mu c$; $\mu = 0.8$ – степень обогащения газообразного кислорода изотопом ^{18}O ; $c = 60\%$ – атомная концентрация кислорода в оксиде LaMnO_3 ; Γ – частота обмена атома кислорода, находящегося в поверхностном слое частицы, с атомами кислорода в газовой фазе; t – время изотермического отжига.

Выражение (1) описывает кинетику изотопного обмена при конечной скорости поверхностных реакций и отсутствии диффузии атомов ^{18}O в образец. Выражение (2) соответствует случаю, когда объемная диффузия происходит при бесконечной скорости изотопного обмена на поверхности частицы [5]. Кривые 2 и 5 на рис.1 представляют результаты численных расчетов, выполненных с учетом протекания обоих процессов. Видно, что экспериментальные и теоретические данные для порошка хорошо согласуются друг с другом. Размер точек на рис.1 (а также на рис.2) соответствует среднеквадратичной ошиб-

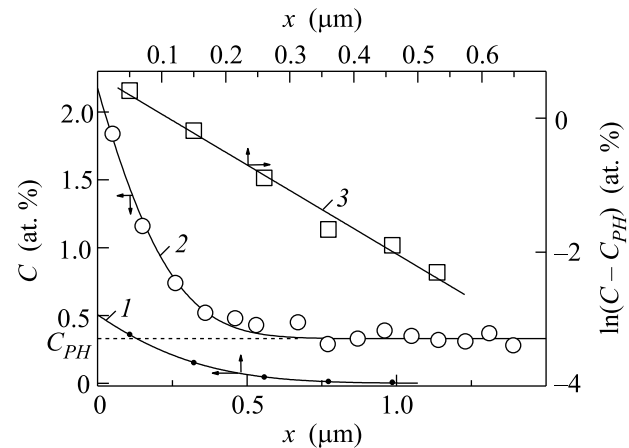


Рис.2. Концентрационные профили атомов ^{18}O в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$: 1 – 400°C , $t = 26$ ч, кривая – расчет по уравнению (3), фон C_{PH} вычтен; 2 – 500°C , $t = 4.2$ ч, кривая – экспериментальная зависимость; 3 – 500°C , $t = 8.2$ ч; точки – эксперимент

ке измерений. Полученное значение коэффициента $D_V = 3.5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2/\text{с}$ находится в области экстраполированных на эту температуру значений коэффициентов объемной диффузии в перовскитах на основе LaMnO_3 , легированных стронцием [6–8].

Представленные на рис.1 результаты позволили произвести выбор оптимальных условий диффузионных отжигов компактных образцов. Для 500°C при $t \leq 1$ ч следовало ожидать реализации кинетики типа С, а при временах порядка нескольких часов – типа В. Концентрация атомов ^{18}O вблизи поверхности образцов в случае режима С должна быть меньше величины $(3/2)C_0\Delta/r$, а для режима В – близка к ней

или несколько больше. Оценка учитывает, что внутри массивного образца, в отличие от изолированной наночастицы, одна граница приходится на два зерна. Аналогичным образом оптимальные условия отжига были определены и для других температур. Указанные соотношения для концентраций могут измениться, если границы зерен в компактных образцах будут обогащены примесями или толщина границы будет больше толщины монослоя.

Концентрационные профили $C(x, t)$ атомов ^{18}O для массивных образцов (некоторые из них приведены на рис.2) характеризовались наличием фоновой концентрации $C_{PH}(t)$. Ее появление связано со свободным проникновением молекул $^{18}\text{O}_2$ в пространство между кристаллитами при отжигах. Легко показать, что в этом случае должно выполняться соотношение $N(t)/C_{PH}(t) = a/4$, где $N(t) = \int_0^\infty (C(x, t) - C_{PH}(t))dx$, a – линейный размер кристаллита. Экспериментальные значения отношения $N(t)/C_{PH}(t)$ при $\sim 1, 4$ и 8 ч отжига не различались в пределах статистической ошибки ($\sim 6\%$), и среднее значение параметра a составило приблизительно 3 мкм. Это значение хорошо согласуется с результатами исследования микроструктуры образцов. Таким образом, были установлены следующие параметры массивных образцов и профилей $C(x, t)$ в них атомов ^{18}O . Средний размер кристаллитов составил 3 мкм, кристаллиты состоят из зерен со средним размером 41 нм; разностные профили $(C(x, t) - C_{PH})$ при отжигах формировались за счет диффузии атомов ^{18}O в образцы со стороны их внешней поверхности.

Для всех измеренных профилей концентрации атомов ^{18}O вблизи поверхности массивных образцов оказались меньше величины $(3/2)C_0\Delta/r$ в тех случаях, когда отжиги были ориентированы на реализацию режима С, и были близки к этому значению при реализации режима В. Этот результат свидетельствует о том, что при использованной технологии получения компактного наноматериала не происходило заметных изменений стехиометрии материала вблизи границ нанозерен.

Отметим, что наши попытки добиться такого же результата для оксида $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, полученного спеканием крупнозернистого порошка при высоких температурах, не дали положительного результата. Для этого объекта концентрации атомов ^{18}O вблизи поверхности оказались очень высокими, что указывало на изменение стехиометрии материала вблизи границ зерен. В результате на этих образцах невозможно было получить корректные данные по зернограничной диффузии. Мы полагаем, что с таким же явлением сталкивались и другие исследователи. На-

пример, в работе [9], которая по уровню организации диффузионного эксперимента относится к числу наиболее надежных, получен парадоксальный результат для соотношения энергий активации зернограничной, Q_{GB} , и объемной, Q_V , диффузий кислорода в крупнозернистом оксиде $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$: $Q_{GB} > Q_V$ (3.3 и 2.8 эВ).

С учетом изложенного при обработке профилей $C(x, t)$ в случае режима С использовалось выражение [10]

$$C(x, t) - C_{PH} = C_S^{\max} \left[\operatorname{erfc}(Z) - \exp(Hx + H^2 D_{GB} t) \operatorname{erfc}\left(Z + \frac{Hx}{2Z}\right) \right], \quad Z = \frac{x}{2\sqrt{D_{GB} t}}, \quad (3)$$

а для режима В [1] –

$$D_{GB} \cdot \delta = 1.332 \left(\frac{D_V}{t}\right)^{1/2} \left(\frac{\partial \ln C(x)}{\partial x}\right)^{-2}, \quad (4)$$

где H – параметр, характеризующий поверхностный энергетический барьер, $C_S^{\max} \cong 3C_0\Delta/2r \cong 1.75$ ат. % – максимально возможная концентрация атомов ^{18}O на поверхности образца при реализации режима С. В пределах погрешности измерений концентрации выражение (3) удовлетворительно описывало соответствующие опытные данные, а зависимости $\ln C(x)$ при реализации режима В (4) были линейными.

На рис.3 представлены результаты исследования температурной зависимости коэффициентов зерно-

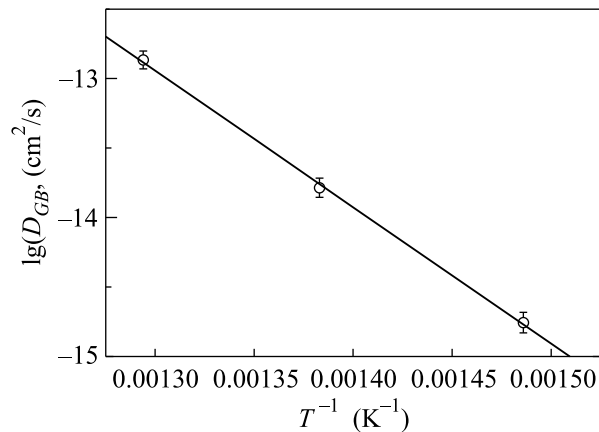


Рис.3. Температурная зависимость коэффициентов зернограничной диффузии D_{GB} в наноксиде $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

граничной диффузии. Для энергии активации Q_{GB} получено значение 1.95 эВ. С использованием данных работы [9] для Q_V имеем $Q_{GB} \approx 0.7Q_V$. Такое соотношение характерно для металлических систем при

вакансионном механизме диффузии [1]. Таким образом, не установлено качественных отличий в диффузионных закономерностях для оксидных и металлических систем.

Для толщины границы δ получено значение 0.044 нм. Оно на порядок меньше величины $\delta \approx 0.5$ нм, которую получали во всех корректно поставленных экспериментах по зернограничной диффузии [1]. Заметим, в связи с этим, что с помощью выражения (4) можно определить лишь эффективную толщину границы δ , игнорируя ее структурную и, соответственно, диффузионную неоднородность. Для неоднородной границы при “перемешивании” меченых атомов между участками с сильным нарушением порядка (ядрами дислокаций) и со слабо искаженной решеткой зависимость $\ln C(x)$, как и в случае однородной границы, остается линейной [11]. При этом левая часть уравнения (4) приводится к виду $D_{GB}\delta p$, где p – объемная доля траекторий с высокой диффузионной проницаемостью. Видно, что при $p \ll 1$ будет получено сильно заниженное значение δ . Можно указать следующие причины, по которым структурная неоднородность границ проявилась в наших экспериментах. Это может быть связано со специфическим типом нанограниц, сформированных в хрупком материале при использовании методики ударно-волнового нагружения, и низким значением характерной длины диффузионного пути $(D_V t)^{1/2}$. В наших экспериментах она была на уровне атомного размера.

Таким образом, в данной работе выполнено измерение коэффициентов диффузии меченых атомов по границам наночастиц в оксиде. Измерения проведены в условиях, когда были устранены основные источники систематических ошибок при исследо-

вании зернограничной диффузии в оксидах. Полученное для самодиффузии кислорода в наноксиде $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ соотношение энергий активации зернограничной и объемной диффузией оказалось примерно таким же, что и для вакансионного механизма диффузии в металлических системах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 06 – 03 – 72003 – МНТИ и # 06 – 03 – 32943) и Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракт 02.513.11.3142).

1. I. Kaur, Y. Mishin, and W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, 3rd edition, John Wiley & Sons LTD, Chichester, New York, 1995.
2. E. A. Kozlov, E. V. Abakshin, and V. I. Tarzhanov, Patent of Russian Federation No.2124716 of 24.12.97.
3. V. B. Vykhodets, S. M. Klotsman, T. E. Kurennykh et al., *Phys. Metal & Metallogr.* **63**, 127 (1987); V. B. Vykhodets, S. M. Klotsman, and A. D. Levin, *Phys. Metal & Metallogr.* **64**, 920 (1987).
4. B. A. Gizhevskii, V. D. Zhuravlev, R. G. Zakharov et al., *Doklady Akademii Nauk* **405**, 492 (2005).
5. B. Gillot, *Ann. Chim. FR* **3**, 209 (1978).
6. J. L. Routbort, J. Wolfenstine, and K. C. Goretta et al., *Def. Dif. Forum* **143-147**, 1201 (1997).
7. R. A. De Souza and J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **106**, 175 (1998).
8. A. Ya. Fishman, M. A. Ivanov, T. E. Kurennykh et al., *Adv. Quantum Chem.* **44**, 497 (2003).
9. R. A. De Souza, J. A. Kilner, and J. F. Walker, *Materials Letters* **43**, 43 (2000).
10. E. Ruiz-Trejo and J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **97**, 529 (1997).
11. В. В. Кондратьев, И. Ш. Трахтенберг, *Физика металлов и металловедение* **2**, 434 (1986).