



PL0000434

DYFUZJA SIARKI ^{35}S W $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$

Jolanta Gilewicz-Wolter*, Zbigniew Żurek** i Andrzej Ochoński*

**Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej Akademii Górniczo-Hutniczej,
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

***Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej,
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków*

DIFFUSION OF SULFUR ^{35}S IN $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$

Summary

The diffusion of ^{35}S radioisotope in $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$ polycrystals was studied at temperatures ranging from 848 K to 893 K and at sulfur vapor pressure interval ($5.6 \cdot 10^{-6} \div 3.2 \cdot 10^{-4}$) Pa. The autoradiography and the tracer sectioning method were used. It was found, that the bulk diffusion is the main process of sulfur transport. The activation energy of the diffusion equals (190 ± 10) kJ mol $^{-1}$. Under the conditions used in the experiments the dominant anionic point defects are single-ionized vacancies and quasi-free electrons.

Streszczenie

Przeprowadzono badania dyfuzji ^{35}S w polikrystalicznych próbkach $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$ w zakresie ciśnienia par siarki ($5.6 \cdot 10^{-6} \div 3.2 \cdot 10^{-4}$) Pa oraz temperatury (848 \div 893) K. W badaniach stosowano technikę autoradiografii oraz zbierania warstw. Stwierdzono, że głównym procesem transportu siarki jest dyfuzja sieciowa. Wyznaczona energia aktywacji dyfuzji jest równa (190 ± 10) kJ mol $^{-1}$. Stwierdzono również, że w warunkach doświadczeń dominującymi defektami punktowymi podsieci anionowej $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$ są jednowartościowe wakancje i quasi-swobodne elektrony.

Wstęp

$\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$ jest wysokotemperaturową postacią Ni_3S_2 , krystalizującą w układzie heksagonalnym. Siarczek ten wykazuje silne zdefektowanie w podsieci kationowej [1-5]. Współczynniki dyfuzji niklu w tym siarczku, obliczone na podstawie wyników badań kinetyki wzrostu warstwy siarczku [5] oraz zmierzone metodą atomów znaczących [6] są bardzo wysokie i wskazują na dużą ruchliwość defektów punktowych podsieci kationowej.

W oparciu o wyniki pomiarów termogravimetrycznych, rentgenowskich oraz pomiarów gęstości stwierdzono, że $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$ jest również zdefektowany w podsieci anionowej [3]. W siarczku tym mogą występować równocześnie wakancje kationowe i aniony międzywęzłowe, lub wakancje anionowe i międzywęzłowe kationy. Tak więc wzór stechiometryczny siarczku przyjmuje postać: $\text{Ni}_{3+y}\text{S}_{2-x}$. Maksymalne wartości odstępstw od składu stechiometrycznego są równe: w równowadze z metalem $y = 0,25$, $x = -0,16$, a w równowadze z NiS $y = -0,3$, $x = 0,15$

Metodyka badań

Otrzymywanie próbek $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$. $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$ otrzymywano drogą siarkowania płytek spektralnie czystego niklu (produkcji firmy Johnson & Matthey) w mieszninie $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ w temperaturze 863 K. Ciśnienie par siarki wynosiło $3,2 \cdot 10^{-4}$ Pa. Siarkowanie prowadzono w aparaturze opisanej w pracy [7]. Proces prowadzono aż do zupełnego

przereagowania niklu, a następnie wygrzewano próbki przez 10 dni w takim ciśnieniu par siarki i temperaturze, w jakich były prowadzone późniejsze badania dyfuzji. To wstępne wygrzewanie próbek przeprowadzono celem uniknięcia gradientu stężenia defektów punktowych w próbce. Skład fazowy siarczku był kontrolowany metodą rentgenograficznej analizy fazowej. Z tak przygotowanych siarczków wycinano próbki o grubości 0,12 cm i powierzchni ok. 1 cm². Powierzchnie próbek były szlifowane tak, aby uzyskać próbki o kształcie prostopadłościanów, a następnie polerowane i odtłuszczone acetonem. Średnice ziarn β-Ni₃S₂ zawierały się w przedziale (0,1-1,2) mm.

Wygrzewanie dyfuzyjne. Wygrzewanie dyfuzyjne próbek prowadzono w ampułach kwarcowych w ściśle określonym ciśnieniu par siarki i temperaturze. W jednym końcu ampuły umieszczano próbkę β-Ni₃S₂, a w drugim mieszaninę sproszkowanych siarczków miedzi Cu₂S/CuS znaczonej promieniotwórczym izotopem siarki ³⁵S. Mieszanina ta była źródłem par siarki w czasie wygrzewania dyfuzyjnego. Aktywność właściwa mieszaniny wynosiła 600 MBq/g. ³⁵S jest izotopem β-promieniotwórczym o maksymalnej energii cząstek β E = 167 keV i czasie połowicznego rozpadu T_{1/2} = 87 dni.

Ampuły kwarcowe zawierające próbki β-Ni₃S₂ oraz mieszaninę Cu₂S/CuS były kilkakrotnie płukane helem i odpompowane celem usunięcia zaadsorbowanego tlenu, a następnie zamykane pod próżnią. Wygrzewanie dyfuzyjne prowadzono w taki sposób, że koniec ampuły zawierający próbkę siarczku β-Ni₃S₂ znajdował się w wyższej temperaturze, natomiast drugi koniec, zawierający mieszaninę siarczków miedzi, w temperaturze niższej. Do pomiaru temperatury próbki, jak również mieszaniny Cu₂S/CuS używano termopar Pt-Pt10%Rh. Wewnątrz ampuły panowało ciśnienie par siarki ustalone przez równowagę reakcji:



w określonej temperaturze. Według dostępnych danych termochemicznych [8] i przy założeniu, że pary siarki o niskim ciśnieniu można traktować jak gaz doskonały, ciśnienie par siarki w ampułach zawierało się w granicach (5,6 · 10⁻⁶ - 3,2 · 10⁻⁴) Pa. Po zakończeniu wygrzewania dyfuzyjnego ampuły gwałtownie schładzano.

Wyznaczanie profili dyfuzyjnych. Rozkład promieniotwórczego izotopu siarki w przekroju wygrzanej próbki wyznaczano dwoma metodami:

1. metodą fotometrowania autoradiogramów poprzecznych przekrojów wygrzewanych próbek
2. metodą analizy warstwowej.

ad 1. Celem otrzymania autoradiogramów próbki umieszczano w żywicy poliakrylowej, po polimeryzacji której przecinano prostopadle do ich powierzchni i wykonywano zglądy metalograficzne. Tak przygotowane próbki stawiano na błonie fotograficznej typu TN-12 produkcji Foton, Warszawa. Zaczernienie otrzymanych autoradiogramów oznaczano przy użyciu mikrofotometru IFO-451 sprzężonego z komputerem.

ad 2. Metoda analizy warstwowej polega na kolejnym zdejmowaniu z próbek cienkich równoległych warstw, prostopadłych do kierunku dyfuzji. W warstwach tych, lub w próbce pozostałej po zdjęciu kolejnej warstwy, oznacza się stężenie dyfundującego pierwiastka. W omawianych doświadczeniach warstwy zdejmowano mechanicznie drogą szlifowania próbek. Po zakończeniu wygrzewania dyfuzyjnego obcinano brzoży próbek, aby w pomiarach uniknąć wpływu aktywności pochodzącej od krawędzi próbek [9]. Próbkę przeznaczoną do ścierania była umieszczona w żywicy poliakrylowej wraz z trzema stalowymi kulkami o promieniu (2,494 ± 0.002) mm. Kulki były ścierane wraz z próbka. Na podstawie znajomości średnicy kulek obliczano grubość zdjętej warstwy.

Średnice kulek mierzono przy pomocy komparatora Abbe'go sprzężonego z kamerą TV i monitorem. Ponieważ w tej metodzie zdejmowania warstw niemożliwy jest ilościowy pomiar stężenia izotopu w zdjętej warstwie, wybrano metodę pomiaru stężenia w próbce pozostałej po zdjęciu kolejnej warstwy. Pomiar częstotliwości zliczeń wykonano licznikiem Geigera-Müllera z cienkim okienkiem mikowym. Błąd statystyczny pomiarów nie przekraczał 1%.

Ponieważ doświadczenia były prowadzone w taki sposób, że warunki rozwiązania II prawa Fick'a dla cienkiego źródła dyfuzji i układu półnieskończonego były spełnione, zastosowano rozwiązanie tego równania dla wybranego wariantu analizy warstwowej [9,10]. Jeśli I jest częstotliwością zliczeń pochodzącą od próbki pozostałej po zdjęciu kolejnej warstwy, to

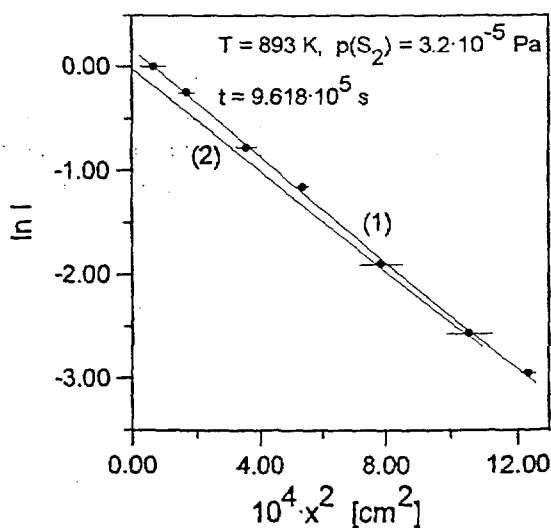
$$\ln\left(\frac{d}{dx} - \mu I\right) = \text{const} - \frac{x^2}{4Dt} \quad (2)$$

gdzie μ - liniowy współczynnik pochłaniania w materiale próbki, x - odległość od powierzchni próbki, D - współczynnik dyfuzji objętościowej, t - czas wygrzewania dyfuzyjnego.

Równanie (2) ma ogólny charakter. Dla przedstawianych badań, gdy izotop emituje cząstki β^- o niskiej energii, a więc współczynnik absorpcji jest bardzo duży, równanie przyjmuje postać:

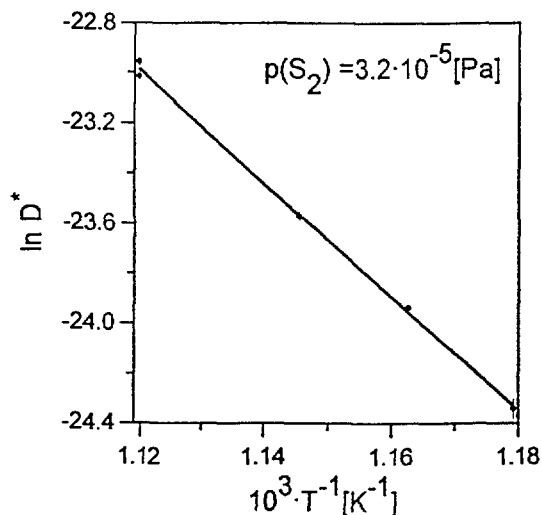
$$\ln I = \text{const} - \frac{x^2}{4Dt} \quad (3)$$

Wyniki badań

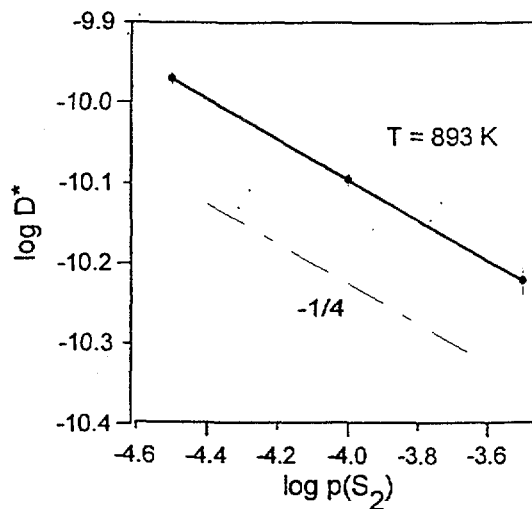


Rys. 1. Profil dyfuzyjny ³⁵S w β-Ni₃S₂ otrzymany metodą analizy warstwowej (1) oraz fotometrycznie (2).

Otrzymane wyniki wskazują, że głównym procesem transportu siarki w β-Ni₃S₂ jest dyfuzja sieciowa. Na autoradiogramach płaszczyzn próbek, prostopadłych do kierunku dyfuzji, nie znaleziono obrazu granic ziarn próbek - oznacza to, że w warunkach eksperymentów udział dyfuzji wzdłuż granic ziarn był niewielki. Na rys. 1 przedstawiono przykładowe profile dyfuzji uzyskane metodą analizy warstwowej (1) i fotometrycznie (2). Wyliczone współczynniki dyfuzji mają niskie wartości, o kilka rzędów wielkości niższe niż współczynniki dyfuzji niklu w tym siarczku [4-6].



Rys. 2. Zależność współczynnika dyfuzji ^{35}S w $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$ od temperatury.



Rys. 3. Zależność współczynnika dyfuzji ^{35}S w $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$ od ciśnienia par siarki.

Przy porównywalnych odstępstwach od składu stechiometrycznego w podsieci kationowej i anionowej, świadczy to o znacznie mniejszej ruchliwości defektów podsieci anionowej niż kationowej.

Rys. 2 przedstawia zależność współczynnika dyfuzji ^{35}S od temperatury w układzie Arrheniusa. Obliczona energia aktywacji wynosi (190 ± 10) kJ/mol. Zależność współczynnika dyfuzji D^* od ciśnienia par siarki została przedstawiona na rys. 3.

Dyskusja wyników

Na rys. 4 przedstawiono fragment diagramu fazowego układu Ni - S, obejmujący obszar trwałości $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$. Dane termochemiczne dotyczące tego układu różnią się, niekiedy znacznie, między sobą. Do sporządzenia diagramu wykorzystano, jako zgodne, dane z prac [1,11]. Na diagramie zaznaczono punkty obrazujące parametry, w których wykonano badania dyfuzji ^{35}S . Warunki badań dyfuzji zostały tak dobrane, by w myśl ich przewidywań $\beta\text{-Ni}_{3+y}\text{S}_{2+x}$ był półprzewodnikiem typu n, a dominującymi defektami punktowymi podsieci anionowej były wakancje i quasi-swobodne elektrony. Powstawanie wakancji anionowych można opisać równaniem [12,13]:

$$S_s = V_s + 1/2 S_2 \quad (4)$$

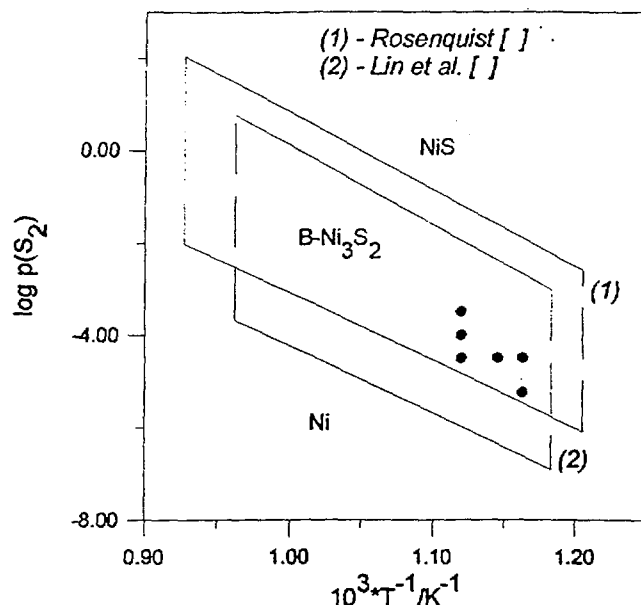
W odpowiednio wysokiej temperaturze wakancja może ulegać jonizacji:

$$V = V_s' + e^- \quad (5)$$

$$V = V_s'' + e^- \quad (6)$$

Stosując prawo działania mas do równowag (4) ÷ (6) oraz uproszczony warunek elektroobojętności sieci:

$$[e^-] = [V_s] + 2 [V_s'] \quad (7)$$



Rys. 4. Diagram fazowy β -Ni₃S₂. Punkty na diagramie odwzorowują parametry, w jakich zostały wykonane badania.

otrzymuje się zależność stężenia wakancji od ciśnienia par siarki. Gdy $[V_s] \gg [V_s']$,

$$[V_s] = \text{const} \cdot p(S_2)^{-1/4} \quad (8)$$

natomiast gdy $[V_s] \ll [V_s']$

$$[V_s'] = \text{const} \cdot p(S_2)^{-1/6} \quad (9)$$

Jak widać na rys. 3, w zakresie ciśnień par siarki ($3,2 \cdot 10^{-5} \div 3,2 \cdot 10^{-4}$) Pa w temperaturze 893 K, zależność $\log D^*$ od $\log (pS_2)$ jest liniowa. Świadczy to o małym wzajemnym oddziaływaniu defektów podsięci anionowej. Współczynnik kierunkowy prostej jest w przybliżeniu równy $-1/4$. Ta wartość współczynnika kierunkowego, zgodnie z równaniem (8) wskazuje, że w warunkach eksperymentów dominującymi defektami punktowymi podsięci anionowej są pojedynczo naładowane wakancje i quasi swobodne elektrony.

W oparciu o przedstawione wyniki badań, współczynnik dyfuzji ^{35}S w β -Ni_{3±y}S_{2±x} w zakresie temperatury (860 ÷ 893) K i ciśnienia par siarki ($5,6 \cdot 10^{-6} \div 3,2 \cdot 10^{-4}$) Pa można opisać równaniem:

$$D^* [cm^2 \cdot s^{-1}] = 1,057 \cdot p(S_2)^{-1/4} \cdot \exp\left(-\frac{190000}{RT}\right) \quad (10)$$

Współczynnik dyfuzji znacznika D^* , jest powiązany ze współczynnikiem dyfuzji własnej równaniem [12]:

$$D = \frac{D^*}{f} \quad (11)$$

Jeżeli mechanizm dyfuzji, a tym samym współczynnik korelacji f byłby znany, znajomość współczynnika dyfuzji znacznika D^* umożliwiłaby obliczenie współczynnika dyfuzji własnej.

Wnioski

1. Głównym procesem transportu siarki w $\beta\text{-Ni}_{3+y}\text{S}_{2+x}$ w warunkach eksperymentów jest dyfuzja sieciowa.
2. Wyniki badań dyfuzji promieniotwórczego izotopu siarki w $\beta\text{-Ni}_{3+y}\text{S}_{2+x}$ potwierdziły, że podsić anionowa tego siarczku wykazuje zdefektowanie.
3. W zakresie temperatury ($860 \div 893$) K i ciśnień par siarki ($5,6 \cdot 10^{-6} \div 3,2 \cdot 10^{-4}$) Pa dominującymi defektami punktowymi podsić anionowej tego siarczku są wakancje i quasi-swobodne elektrony.
4. Współczynnik dyfuzji siarki w $\beta\text{-Ni}_{3+y}\text{S}_{2+x}$ jest kilka rzędów wielkości niższy niż współczynnik dyfuzji niklu w tym związku. Wskazuje to na znacznie mniejszą ruchliwość defektów podsić anionowej niż kationowej.

Literatura

- [1]. Lin R. Y., Hu C. and Chang Y. A., Metal. Trans. **9B**, 531 (1984)
- [2]. Mrowec S., Przybylski K., High-Temp. Materials and Processes **6**, 1 (1984)
- [3]. Stokłosa A. and Stringer J., Oxid. Met. **11**, 277 (1977)
- [4]. Stokłosa A., Dyfuzja chemiczna w tlenkach i siarczku metalu przejściowych, Zeszyty Naukowe A.G.H., Ceramika, z. 46. Kraków 1982
- [5]. Stokłosa A., Bartkowicz I., Solid State Ionics **12**, (1984)
- [6]. Gilewicz-Wolter J. and Żurek Z., Solid State Communications **88**, No. 4, 279 (1993)
- [7]. Żurek Z., J. Thermal. Anal. **39**, 15 (1993)
- [8]. Barin J. and Knacke O., Thermochemical Properties of Inorganic Substances and Suppl., Springer Ver. Berlin (1977)
- [9]. Rothman S. J., The Measurement of Tracer Diffusion Coefficients in Solids w Diffusion in Crystalline Solids, str. 1, wyd. Murch G.E. and Nowick A. S., Academic Press (1984)
- [10]. Atomic Diffusion in Semiconductors, wyd. Show D., Plenum Press London and New York (1973)
- [11]. Rosenquist T., Iron Steel J. Inst. **176**, 45 (1954)
- [12]. Mrowec S., Defect and Diffusion in Solids, Elsevier, Amsterdam (1980)
- [13]. Kröger A., The Chemistry of Imperfect Crystals, Elsevier, Amsterdam (1974)