

НЕОРГАЊІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 546.22:544.6.018.462:543.551.4:544.022.347:548.736.442.6

Л. А. КАЛИНИНА¹, Т. В. МИХАЙЛИЧЕНКО¹, Ю. Н. УШАКОВА¹,
А. И. КЛЫНДЮК², Н. С. КРАСУЦКАЯ²

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ
КИСЛОРОДДЕФИЦИТНЫХ ОКСИДОВ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ И $PrBaCuFeO_{5+x}$ СЕРОЙ**¹Вятский государственный университет, Киров, Россия²Белорусский государственный технологический университет, Минск

(Поступила в редакцию 16.09.2014)

Введение. В последнее время повышенное внимание материаловедов привлекают функциональные материалы на основе нестехиометрических сложных оксидов, которые приобретают уникальный комплекс свойств в результате легирования их микроколичествами гетеропримесей с электроотрицательностью, отличной от электроотрицательности элементов базисного соединения.

Купраты со структурой кислороддефицитных перовскитов (КДП), такие, как $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, интересны в плане возможности создания на их основе материалов со сверхпроводящими характеристиками. Слоистые кислороддефицитные перовскиты $PrBaCuFeO_{5+x}$ привлекают повышенное внимание из-за возможности создания на их основе функциональных материалов, пригодных для практического использования в электронной технике и спинтронике [1].

Основная идея настоящей работы заключается в том, что электротранспортными свойствами КДП можно управлять путем варьирования анионного состава нестехиометрических оксидов, легируя их микроколичествами гетеропримеси – серы. Для электрохимического легирования серой кислороддефицитных перовскитов применяли комбинированный метод, включающий кулонометрическое титрование и метод ЭДС на базе твердоэлектролитных систем с сульфидионной проводимостью.

Поставленная задача осложняется тем, что дефектная структура базисных соединений обусловлена не только широкой областью их нестехиометрии по кислороду, но и тем, что легируемые оксиды представляют собой керамику с набором зерен различного размера, обладающей открытой и закрытой пористостью. Поэтому можно ожидать, что на перенос серы в оксидную керамику одновременно влияют различные факторы: воздействие электрического поля, диффузионный перенос в объем кристаллитов, по межкристаллитным границам и поверхностям кристаллитов, через газовую фазу открытых и закрытых пор. Получение воспроизводимых данных возможно, если перенос заряженных ионов серы в электрическом поле происходит преимущественно в объеме кристаллитов по аниондефицитной подрешетке нестехиометрического оксида. Поэтому в настоящей работе для выяснения механизма переноса серы при электролитическом легировании нестехиометрических оксидов мы использовали образцы с разной предысторией, полученные в различных лабораториях.

Методика эксперимента. Керамика состава $PrBaCuFeO_{5+x}$ была синтезирована по методике, описанной в работе [1], образцы высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x_1 = 0,1$, $x_2 = 0,7$) были представлены П. А. Тихоновым, Л. С. Плашницей и Ю. Г. Метлиным (химический факультет МГУ).

Изменение состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и PrBaCuFeO_{5+x} осуществляли методом кулонометрического титрования в ячейке с разделенным газовым пространством:



В качестве сульфидионпроводящего твердого электролита для легирования $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и PrBaCuFeO_{5+x} серой использовали твердые растворы $0,98\text{CaPr}_2\text{S}_4 - 0,02\text{Pr}_2\text{S}_3$ и $0,96\text{BaSm}_2\text{S}_4 - 0,04\text{Sm}_2\text{S}_3$, характеризующиеся наилучшими электролитическими свойствами [2, 3].

Электрохимическое легирование проводили в потенциостатическом режиме. Количество пропущенного электричества составляло $10^{-6} - 10^{-4}$ Кл, что отвечало изменению массы образца на $10^{-10} - 10^{-9}$ г соответственно. Выбранные параметры электрохимического легирования обеспечивали высокие электролитические свойства сульфидионпроводящей мембраны и не приводили к изменению состава электролита и электродов из-за возможной потери серы в газовую фазу.

Контроль состава нестехиометрической фазы заключался в измерении равновесных ЭДС (потенциостат Р-30) концентрационной цепи:



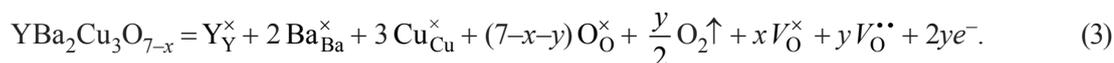
а также электросопротивления образца двухэлектродным методом на переменном токе с частотой 10 кГц при помощи измерителя иммитанса Е7-20.

Вспомогательные электроды (электрод сравнения и электрод-донор) изготавливали из PbS с добавкой 1 мас.% серы.

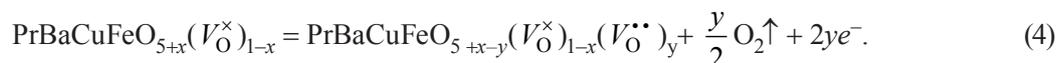
Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов до и после легирования их серой проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, шаг съемки $0,02^\circ$, время экспозиции в точке 0,6 с).

Результаты и их обсуждение. Электрохимическому легированию подвергали сложные купраты с орторомбической структурой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x_1 = 0,1$, $x_2 = 0,7$) и со структурой слоистого кислороддефицитного перовскита PrBaCuFeO_{5+x} ($x = 0,28$), в анионной подрешетке которых присутствуют нейтрально заряженные вакансии (V_{O}^{\times}) [5].

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в области низких парциальных давлений кислорода в подрешетке кислорода содержит два типа вакансий – незаряженные (V_{O}^{\times}) и заряженные ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), причем последние образуются вследствие выделения части кислорода в газовую фазу [4]. В этом случае состав элементарной ячейки можно записать следующим образом:



Исходный PrBaCuFeO_{5+x} является проводником p -типа с нейтральными вакансиями кислорода (V_{O}^{\times}) [5]. В атмосфере аргона возможно выделение части кислорода из КДП в газовую фазу, сопровождающееся в соответствии с уравнением (4) образованием заряженных вакансий ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$):



Возникающие при этом избыточные электроны могут приводить к аннигиляции основных носителей – «дырок» – и к уменьшению электропроводности КДП при пониженном давлении.

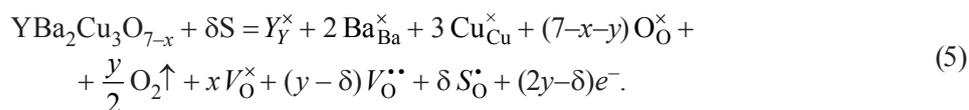
В результате электрохимического введения серы в КДП в количестве δ состав нестехиометрических купратов после сульфидирования можно записать как: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{S}_{\delta}$ и $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}\text{S}_{\delta}$.

В соответствии с вагнеровской моделью разупорядоченности нестехиометрических кристаллов, легированных по анионной подрешетке, вводимая в оксид электрохимическим путем сера заполняет кислородные вакансии. Вследствие меньшей электроотрицательности атомы серы обладают некоторым эффективным положительным зарядом (v^+) по отношению к «фону» кристаллической решетки. В результате встраивания атомов серы в подрешетку кислорода происходит заполнение незаряженных вакансий кислорода одиножды ионизированными атомами серы [6].

Аттестацию результатов кулонометрического титрования осуществляли методом РФА. Рентгенограммы образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{S}_{\delta}$ и $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}\text{S}_{\delta}$ содержат линии спектров только исходных оксидов.

В качестве основного метода контроля за изменением электрофизических свойств исследуемых фаз в процессе их легирования серой был выбран метод двухзондовой высокочастотной кондуктометрии. Зависимость электропроводности и энергии активации легированных серой образцов купрата иттрия–бария с различной предысторией приведена на рис. 1. Как видно, данные, полученные для образцов с различным уровнем нестехиометрии по кислороду, достаточно хорошо коррелируют и описываются едиными кривыми. Воспроизводимость электрофизических свойств образцов с различной предысторией при легировании их серой позволила ответить на вопрос, поставленный во введении, очевидно, что электрохимическое легирование кислороддефицитной керамики ионами серы происходит преимущественно в объем кристаллитов по аниондефицитной подрешетке и слабо зависит от размера зерен и характера пористости керамики.

Как видно из рис. 1, введение первой малой порции серы значительно снижает проводимость образцов $YBa_2Cu_3O_{7-x}S_\delta$ с различной предысторией и сопровождается ростом энергии активации, тогда как при последующем увеличении содержания серы в образцах обе величины меняются уже незначительно. Уменьшение электронной проводимости можно описать механизмом легирования в соответствии с уравнением



Представляется интересным сопоставить данные кондуктометрического исследования $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с результатами изучения его сверхпроводящих свойств в процессе легирования серой.

По данным работ [7, 8], химическое легирование кислороддефицитного купрата иттрия–бария малым количеством серы приводит к увеличению температуры перехода образцов в сверхпроводящее состояние, что было определено авторами по результатам изучения температурной зависимости электросопротивления керамики стандартным четырехзондовым методом с медными электродами, присоединенными к образцам индиевыми контактами. Температура (T_C) и ширина (ΔT_C) сверхпроводящего перехода образцов $YBa_2Cu_3O_{7-x}S_\delta$, полученных в настоящей работе, были определены на основании результатов индуктивных измерений температурных зависимостей их магнитной восприимчивости (χ) (табл. 1).

Таблица 1. Температура (T_C) и ширина (ΔT_C) сверхпроводящего перехода образцов $YBa_2Cu_3O_{7-x}S_\delta$

| δ , ат. доли S | T_C , К | ΔT_C , К | Источник |
|-----------------------|-----------|------------------|-------------------------|
| 0 | 85,0 | 47,0 | Данные настоящей работы |
| $1,03 \cdot 10^{-6}$ | 82,0 | 46,0 | |
| $1,0 \cdot 10^{-5}$ | 70,0 | 33,0 | |
| 0 | 93,0 | 3,5 | [7] |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 93,5 | 2,0 | |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 94,0 | 1,0 | |
| 0 | 92,5 | 2,8 | [8] |
| $2 \cdot 10^{-2}$ | 90,5 | 4,5 | |
| 0,21 | 90,5 | 8,5 | |

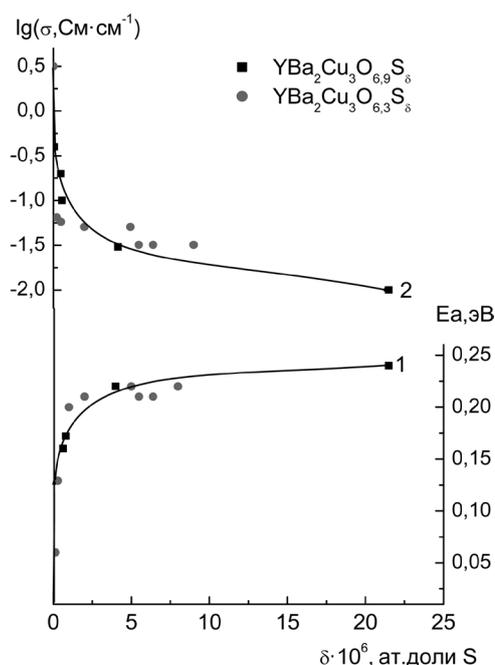


Рис. 1. Изотермы зависимости энергии активации электропроводности (1) и логарифма электропроводности (2) купратов иттрия–бария от количества легирующей серы ($T = 673K$)

Значения T_C сульфидированных купратов иттрия–бария в работах [7, 8] изменяются слабо ($\pm 2\%$), тогда как по результатам настоящей работы, T_C уменьшилась на 17%. В случае электрохимического легирования серой величина ΔT_C сильно отличается от данных в случае химического легирования и уменьшается при увеличении количества введенной серы.

Результаты исследования по электрохимическому легированию серой кислороддефицитного купрата иттрия–бария позволили считать более вероятным механизм переноса серы в объем кристаллитов по аниондефицитной подрешетке. Поэтому легирование серой слоистого кислороддефицитного перовскита PrBaCuFeO_{5+x} можно представить следующей квазихимической реакцией:



Сера, занявшая двукратно ионизированную вакансию по кислороду, уменьшает дырочную проводимость за счет появления компенсирующих электронов с последующей аннигиляцией электронов и дырок.

Температурные зависимости электропроводности для образца $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}\text{S}_\delta$ в процессе его легирования серой представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, электропроводность легированных образцов ниже электропроводности базового феррокупрата празеодима–бария. В исследуемом температурном интервале наклон зависимостей $\lg \sigma = f(10^3/T)$ легированных и исходного образцов практически одинаков, отсутствие изломов свидетельствует о неизменном механизме проводимости.

На основании температурных зависимостей электропроводности была получена изотермическая зависимость логарифма электропроводности от количества введенной серы (рис. 3, а). После первых пяти шагов титрования электропроводность нестехиометрического оксида уменьшалась примерно на полпорядка, дальнейшее же введение серы слабо влияло на электропроводность образца.

На рис. 3, б представлена изотермическая зависимость логарифма электропроводности различных образцов $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}\text{S}_\delta$ с одинаковой предысторией оксидной керамики от количества введенной серы (данные получены в течение двух лет). Данные электропроводности для трех образцов можно описать единой кривой, что позволяет предполагать характер изменения свойств КДП при допировании их серой соответствующим уравнению (6).

После каждой порции введенной серы измеряли температурную зависимость ЭДС цепи (2). Анализ температурной зависимости ЭДС токообразующей реакции для ряда составов КДП $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}\text{S}_\delta$ с различной величиной δ позволил рассчитать парциальные молярные величины процесса растворения серы в $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$, которые представлены в табл. 2.

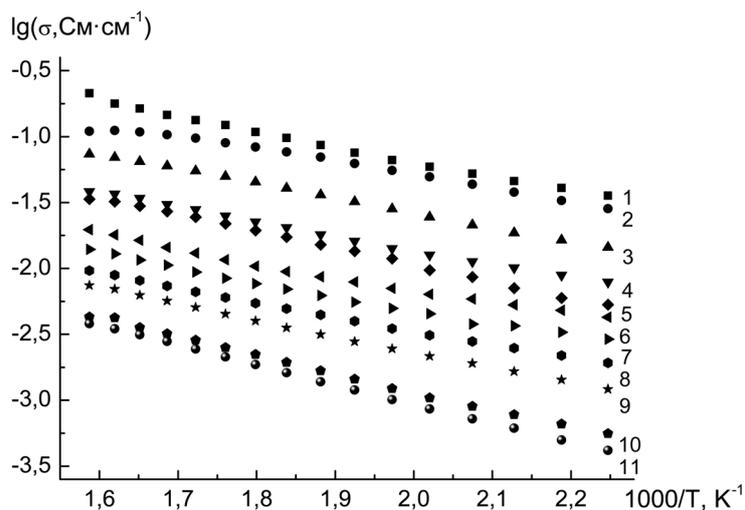


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности образцов $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}\text{S}_\delta$, где δ (г–ат. серы / моль КДП): 0 (1), $0,59 \cdot 10^{-11}$ (2), $1,12 \cdot 10^{-8}$ (3), $1,65 \cdot 10^{-8}$ (4), $2,73 \cdot 10^{-8}$ (5), $3,31 \cdot 10^{-8}$ (6), $4,39 \cdot 10^{-8}$ (7), $7,10 \cdot 10^{-8}$ (8), $7,66 \cdot 10^{-8}$ (9), $11,00 \cdot 10^{-8}$ (10), $11,50 \cdot 10^{-8}$ (11)

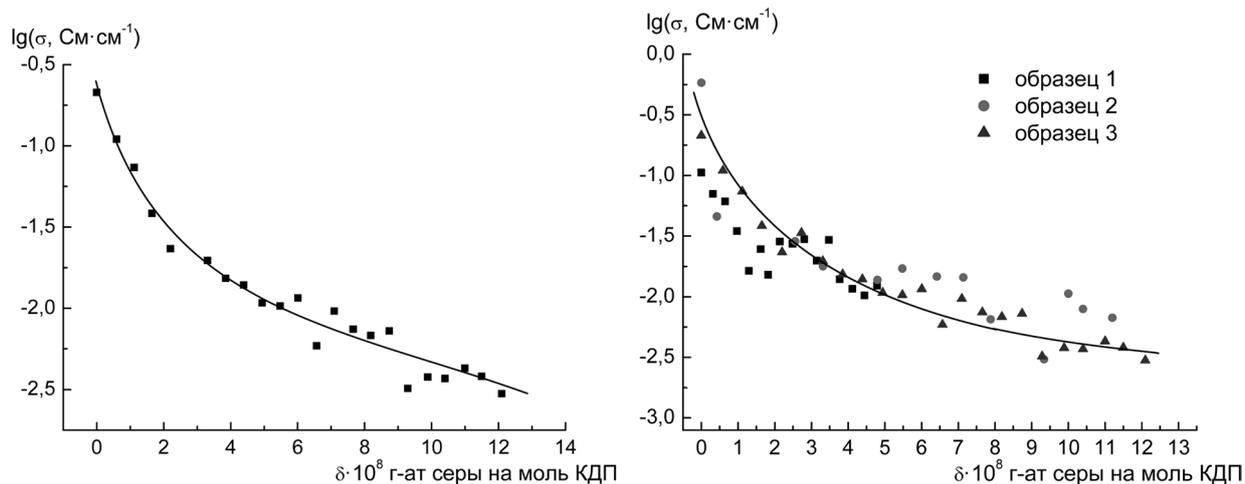


Рис. 3. Изотермические ($T = 633$ К) зависимости электропроводности от количества введенной серы: a – $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}\text{S}_\delta$; b – трех образцов $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}\text{S}_\delta$ с одинаковой предысторией

Т а б л и ц а 2. Парциальные молярные величины процесса растворения серы в PrBaCuFeO_{5+x}

| $\delta \cdot 10^8$ | $\frac{\Delta E}{\Delta T} \cdot 10^3$, В/К | $\Delta \overline{S}_S$, кДж/(моль·К) | $\Delta \overline{G}_S$, кДж/моль | | |
|---------------------|--|--|------------------------------------|-------------|-------------|
| | | | $T = 630$ К | $T = 640$ К | $T = 650$ К |
| 3,850 | -6,545 | -1,263 | -60,972 | -36,130 | -18,390 |
| 4,940 | -2,111 | -0,407 | -88,635 | -82,592 | -78,275 |
| 7,100 | -0,720 | -0,139 | -73,511 | -71,229 | -69,599 |
| 8,740 | 2,333 | 0,450 | -52,938 | -56,741 | -60,544 |
| 10,400 | 1,111 | 0,214 | -68,426 | -70,741 | -73,238 |

Изменение свободной энергии Гиббса в процессе легирования отрицательно, т. е. процесс встраивания серы в кислородные вакансии происходит самопроизвольно, без энергетических затруднений. Изменение парциальной молярной энтропии закономерно увеличивается с повышением количества вводимой серы, т. е. вероятность встраивания серы в кислородные вакансии увеличивается по мере диффузии серы в объем кристалла.

Заключение. Впервые методом электрохимического легирования с сульфидионпроводящим твердым электролитом проведено введение гетеропримеси – серы – в кислороддефицитные перовскиты $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и PrBaCuFeO_{5+x} .

Методами кондуктометрии и магнитной восприимчивости исследован характер изменения электрофизических свойств КДП в зависимости от количества легирующей серы. В качестве основного предложен механизм легирования серой по кислороддефицитной подрешетке базовых оксидов.

Показана возможность использования метода кондуктометрии в сочетании с методом ЭДС для контроля за составом нестехиометрического феррокупрата празеодима–бария $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}\text{S}_\delta$. Рассчитаны парциальные молярные величины растворения микроколичеств серы в PrBaCuFeO_{5+x} . Рассмотрена вероятность замещения серой двукратно ионизированных вакансий по кислороду.

Авторы выражают благодарность П. А. Тихонову, Л. С. Плашнице и Ю. Г. Метлину за предоставленные образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и выполнение эксперимента по измерению магнитной восприимчивости исходных и легированных серой купратов иттрия–бария.

Литература

1. Клындюк А. И., Чижова Е. А. // Неорган. матер. 2006. Т. 42, № 5. С. 611–622.
2. Фоминых Е. Г., Калинина Л. А., Мурин И. В., Широкова Г. И. // Вестн. СПбГУ. 1997. Сер. 4. Вып. 1. № 4. С. 71–75.
3. Ушакова Ю. Н., Калинина Л. А., Юрлов И. С. и др. // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 6. С. 722–729.
4. Leonidov I. A., Blinovskiy Ya. N., Flyatau E. E. et al. // Physica C. 1989. Vol. 158. P. 287–292.

5. Ruiz-Aragon M. J., Amador U., Moran E., Andersen N. H. // Physica C. 1994. Vol. 235. P. 1609–1610.
6. Конев В. Н. Механизм взаимодействия металлов с газами. М.: Наука, 1964.
7. Kambe S., Kawai M. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. Vol. 27. P. L2342–L2344.
8. Onyszkiewicz B. I., Koralewski M., Czarnecki P. // Acta Physica Polonica A. 1989. Vol. 76. P. 247–251.

L. A. KALINININA, T. V. MIKHAJLICHENKO, Yu. N. USHAKOVA, A. I. KLYNDYUK, N. S. KRASUTSKAYA

**ELECTROCHEMICAL DOPING OF OXYGEN-DEFICIENT $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
AND PrBaCuFeO_{5+x} OXIDES WITH SULFUR**

Summary

Sulfur as a heteroadditive has been incorporated into oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and PrBaCuFeO_{5+x} perovskites (ODP) using sulfur-ion-conducting solid electrolytes (CaPr_2S_4 and BaSm_2S_4). Composition of ODPs doped by sulfur was monitored by measuring electrical conductivity in combination with EMF method. The mechanism of sulfur incorporation into crystal lattice of nonstoichiometric layered $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and PrBaCuFeO_{5+x} ODP has been proposed. Partial molar dissolution values of sulfur trace amounts in PrBaCuFeO_{5+x} have been calculated.