

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДОПИРОВАНИЕ КИСЛОРОДДЕФИЦИТНЫХ ОКСИДОВ

Михайличенко Т.В.\*, Калинина Л.А.\*, Ушакова Ю.Н.\*, Фоминых Е.Г.\*, Клындюк А.И.\*\*

\*ГОУ ВПО «Вятский государственный университет», г. Киров, Россия

\*\*Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

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

Традиционно допирование нестехиометрических соединений гетеропримесями осуществляется путем добавления вводимых компонентов в исходные прекурсоры при синтезе или методом равновесия кристаллов со сложной газовой фазой. Однако с помощью этих методов невозможно осуществить допирование соединений микроколичествами примеси при одновременном контроле состава нестехиометрической фазы.

Основная идея настоящей работы заключается в том, что электротранспортными свойствами кислороддефицитных перовскитов (КДП) можно управлять путем варьирования анионного состава нестехиометрических оксидов, допируя их микроколичествами гетеропримеси - серы.

С этой целью применяли кулонометрический метод в сочетании с методом ЭДС в твердотельных электрохимических системах. В качестве сульфидпроводящей мембраны (ТЭ,  $S^{2-}$ ) использованы твердые электролиты на основе  $M\text{Ln}_2\text{S}_4$  ( $M - \text{Ca}, \text{Ba}; \text{Ln} - \text{Pr}, \text{Sm}$ ). На примере полупроводниковых оксидов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{LnBaMe}'\text{Me}''\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Yb}; \text{Me}', \text{Me}''=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$ ) рассматривается возможность электрохимического допирования гетеропримесью (серой) несulfидных материалов с целью придания им новых нетрадиционных свойств.

Поставленная задача осложняется тем, что дефектная структура базисных соединений обусловлена не только широкой кислородной нестехиометрией, но и керамическими свойствами допируемых образцов, которые находятся в виде керамики с набором зерен различного размера, обладающей открытой и закрытой пористостью. Поэтому можно ожидать, что на перенос серы в оксидную керамику одновременно влияют несколько факторов: воздействие электрического поля, диффузионный перенос в объем кристаллитов, по межкристаллитным границам и поверхностям кристаллитов, через газовую фазу открытых и закрытых пор. Если перенос серы в основном обусловлен морфологией исходных оксидов, получить воспроизводимые данные для базисных оксидов с различной предысторией не представляется возможным. Получение воспроизводимых данных возможно, если перенос заряженных ионов серы в электрическом поле происходит преимущественно в объем кристаллитов по аниондефицитной подрешетке нестехиометрического оксида. Поэтому в настоящей работе для выяснения механизма переноса серы при электрохимическом допировании нестехиометрических оксидов мы использовали образцы с разной предысторией, полученные в различных лабораториях.

Электрохимическое допирование проводилось в потенциостатическом режиме при температуре 653 К и напряжении  $1 \pm 0.002$  В для  $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}$  и при температуре 723 К и напряжении  $3.5 \pm 0.005$  В для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Количество пропущенного электричества составляло  $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$  Кл, что отвечало изменению массы образца на  $10^{-10} - 10^{-9}$  г

соответственно. Выбранные параметры электрохимического допирования обеспечивали высокие электролитические свойства сульфидпроводящей мембраны и не приводили к изменению состава электролита и электродов из-за возможной потери серы в газовую фазу.

Основным методом контроля за изменением электрофизических свойств исследуемых фаз в процессе допирования был выбран метод двухзондовой высокочастотной кондуктэметрии. На рисунке. 1 приведена зависимость электропроводности и энергии активации допированных серой образцов купрата иттрия с различной предысторией.

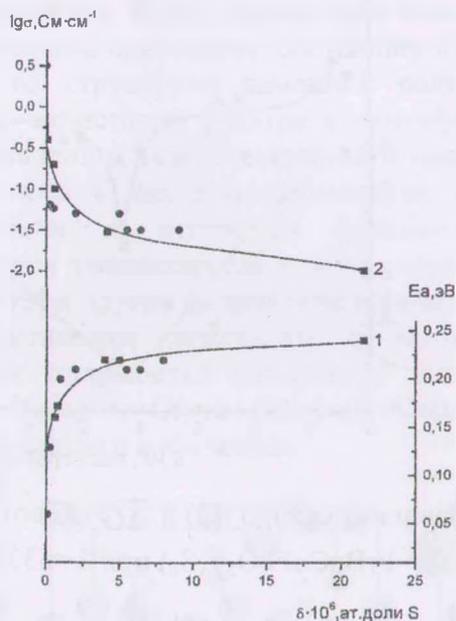


Рисунок 1. Изотермы зависимости энергии активации (1) и логарифма электропроводности (2) от количества легирующей серы.  $T=673\text{K}$ .

- - для образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}\text{S}_\delta$ , синтезированного в лаборатории неорганической химии МГУ
- - для образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}\text{S}_\delta$ , синтезированного в лаборатории ИХС С.-Петербург

Данные для обоих образцов достаточно хорошо коррелируют и описываются едиными кривыми. Воспроизводимость электрофизических свойств образцов с различной предысторией при допировании их серой позволило предположить, что электрохимическое допирование кислороддефицитной керамики ионами серы происходит преимущественно в объем кристаллитов по аниондефицитной подрешетке и слабо зависит от размера зерен и характера пористости керамики.

Введение первой же порции серы значительно снижает проводимость образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{S}_\delta$  с различной предысторией и сопровождается ростом энергии активации, тогда как при последующем допировании обе величины меняются незначительно. Уменьшение электронной проводимости может быть связано со встраиванием серы в двукратно ионизированные вакансии кислорода с последующей аннигиляцией электронов и дырок.

По вагнеровской модели разупорядочения нестехиометрических кристаллов, легированных по анионной подрешетке, вводимая в оксид электрохимическим путем сера заполняет кислородные вакансии [1]. 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 замещение вакансий кислорода на частично ионизированные атомы серы.

Изотермическая зависимость электропроводности слоистого КДП  $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}$  от количества легирующей серы на рисунке 2 (кривая 1), имеет сложный характер.

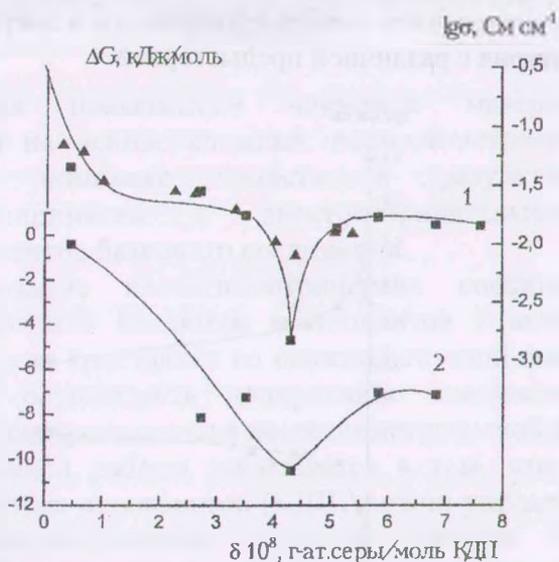


Рисунок 2. Зависимость  $\lg \sigma$  (1) и  $\overline{\Delta G_s}$  (2) от  $\delta$ ; (г-ат. серы/ моль КДП  $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}\text{S}_\delta$ ) при  $T=633\text{K}$ ;

После первого шага кулонометрического титрования электропроводность нестехиометрического оксида уменьшилась на порядок. Уменьшение проводимости кислороддефицитного перовскита р-типа при допировании его серой, скорее всего, связано с замещением серой двукратноионизированных вакансий по кислороду. Дальнейшее увеличение количества вводимой серы слабо влияет на электропроводность образца, однако введение  $\delta=4,3125 \cdot 10^{-8}$  г-ат. серы /моль КДП вызывает резкое экстремальное падение электропроводности до  $10^{-3}$  См·см<sup>-1</sup>, после чего электропроводность возвращается к практически постоянному для легированного образца значению  $10^{-1,5}$  См·см<sup>-1</sup>.

После каждой порции введенной серы измерялась температурная зависимость ЭДС и рассчитывались парциальные мольные величины процесса растворения серы в  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  (рисунок 2, кривая 2).

Изменение парциальной мольной энергии Гиббса симбатно изменению электропроводности при контролируемом введении микроколичеств серы в нестехиометрический перовскит. Процесс растворения серы в КДП экзотермичен, а тенденцию увеличения отрицательной энтальпии, в соответствии с позицией [2], можно связать с уменьшением количества кислородных вакансий в процессе заполнения их однократно ионизированной серой.

Немонотонное изменение свойств при незначительном изменении состава связано со слоистой структурой базисного оксида и требует дальнейших исследований и мотивированного объяснения.

#### Литература:

- [1] Конев В.Н. Механизм взаимодействия металлов с газами. М.: Наука. 1964. С. 121.  
 [2] Третьяков Ю. Д. Химия нестехиометрических окислов. Изд-во. МГУ. 1974. 364 с.