

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 ± 0.002 В для PrBaCuFeO_{5+x} и при температуре 723 К и напряжении 3.5 ± 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.

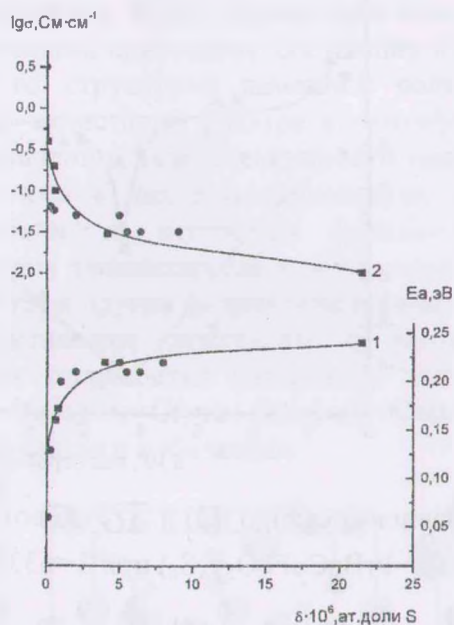


Рисунок 1. Изотермы зависимости энергии активации (1) и логарифма электропроводности (2) от количества легирующей серы. T=673K.

- - для образца $YBa_2Cu_3O_{6.3}S_8$, синтезированного в лаборатории неорганической химии МГУ
- - для образца $YBa_2Cu_3O_{6.9}S_8$, 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 $YBa_2Cu_3O_{7-x}S_8$ 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 PrBaCuFeO_{5+x} от количества легирующей серы на рисунке 2 (кривая 1), имеет сложный характер.

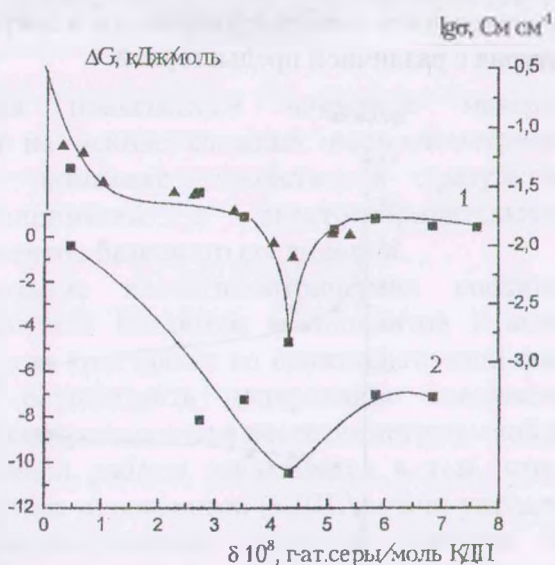


Рисунок 2. Зависимость $\lg \sigma$ (1) и $\overline{\Delta G_s}$ (2) от δ ; (г-ат. серы/ моль КДП $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}\text{S}_\delta$) при $T=633\text{K}$;

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⁻¹, после чего электропроводность возвращается к практически постоянному для легированного образца значению $10^{-1,5}$ См·см⁻¹.

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.