

УДК 541.1-16+546

В. В. Приседский, Е. И. Волкова, И. В. Мнускина (ДонНТУ)

РАВНОВЕСИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В РЯДУ МЕТАТИТАНАТОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Сложные оксиды со структурой перовскита проявляют способность к значительным отклонениям состава от стехиометрического. В статье рассмотрены области нестехиометрии оксидов перовскитового семейства, зависимости нестехиометрии от условий получения, особенности реакций образования точечных дефектов в ряду метатитанатов щелочно-земельных элементов (ЩЗЭ). Построены модели точечного разупорядочения, позволяющие количественно прогнозировать нестехиометрию и свойства перовскитов по заданным условиям их получения.

Ключевые слова: структура перовскита, нестехиометрия, точечные дефекты, модель точечного разупорядочения, метатитанаты щелочно-земельных элементов.

Складні оксиди із структурою перовскита проявляють здібність до значних відхилень складу від стехіометричного. У статті розглянуто області нестехіометрії оксидів перовскитового сімейства, залежності нестехіометрії від умов отримання, особливості реакцій утворення точкових дефектів у ряді метатитанатів лужно-земельних елементів (ЛЗЕ). Побудовано моделі точкового розупорядкування, що дозволяють кількісно прогнозувати нестехіометрію і властивості перовскитов за заданими умовами їх отримання.

Ключові слова: структура перовскіту, нестехіометрія, точкові дефекти, модель точкового розупорядкування, метатитанати лужно-земельних елементів.

Изучение электропроводности, термо-э.д.с., диффузии, кинетики релаксации нестехиометрии при повышенных температурах, когда равновесия дефектов устанавливаются достаточно быстро, — важный источник информации о природе точечных дефектов, оказывающих зачастую определяющее значение при формировании различных свойств кристаллических веществ. Сопоставление экспериментально найденных и теоретических зависимостей этих и ряда других свойств от различных термодинамических параметров позволяет обосновать на количественном уровне модели точечного разупорядочения.

Интересно сравнить особенности реакций образования точечных дефектов в ряду метатитанатов щелочно-земельных элементов (ЩЗЭ). Изотермы электропроводности метатитанатов стронция (ТСт) и кальция (ТК) [1,2] показаны на рис. 1. Как и в случае ТБ, результаты измерений в разных лабораториях на моно- и плотных поликристаллах хорошо согласуются между собой. В полной аналогии с ТБ изотермы проводимо-

сти состоят из трех линейных участков с величинами наклона m , равными соответственно $-1/6$, $-1/4$ и $1/4$.

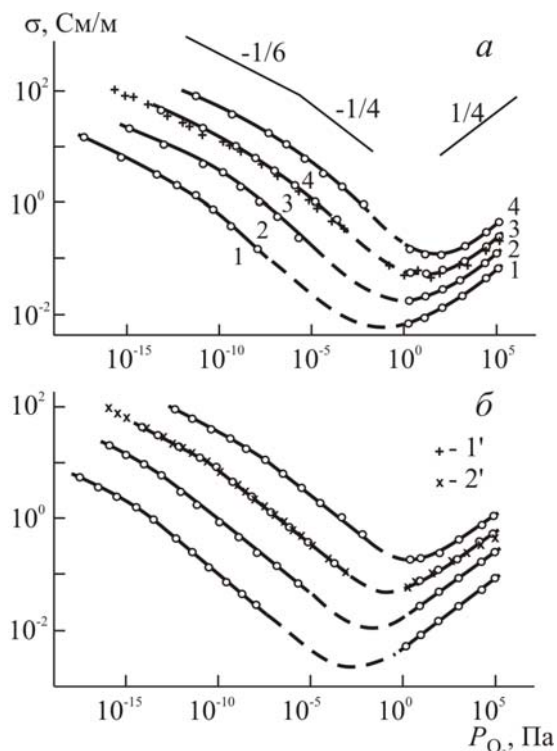


Рис. 1. Изотермы удельной электропроводности титаната стронция (а) и титаната кальция (б). Температура, °С: 1 – 800; 2 – 900; 3 – 1000; 4 – 1100. Литературные данные по проводимости при 1000 °С: 1' – [14], 2' – [15]

Это показывает, что основные закономерности точечного разупорядочения для всего ряда титанатов ЩЗЭ аналогичны.

На рис. 2 приведены диаграммы концентраций доминирующих точечных дефектов в ТСт и ТК в зависимости от парциального давления кислорода и температуры, рассчитанные из данных по высокотемпературной электропроводности и термо-э.д.с.

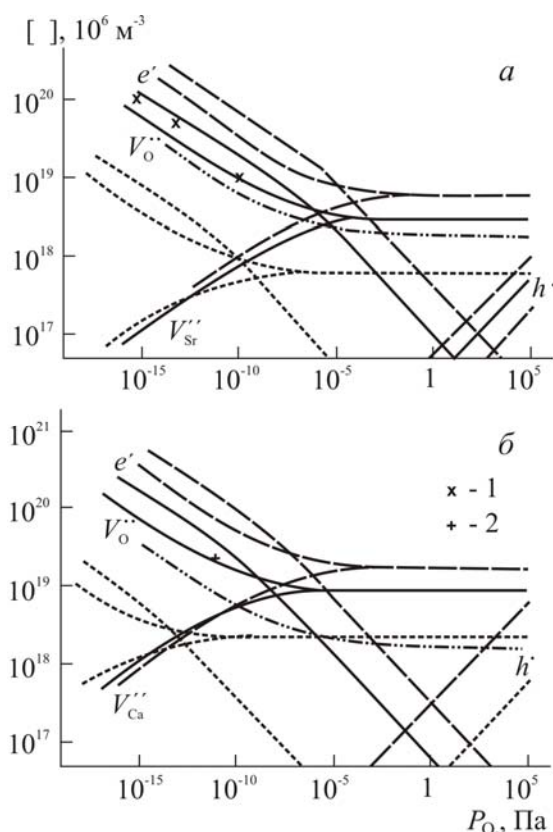


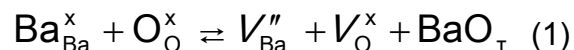
Рис. 2. Концентрации точечных дефектов в титанатах стронция (а) и кальция (б) при 1000 (сплошные линии), 800 (пунктир) и 1100°C (штрих-пунктир).

Концентрации электронных дефектов рассчитаны по профилям изотерм проводимости, используя усредненные значения подвижности, которую, в свою очередь, определили из параллельных измерений подвижности и термо-э.д.с. [3]. Результаты гравиметрических исследований [4,5] позволили независимым методом рассчитать концентрацию кислородных вакансий в области I типа разупорядочения. Найденные из грави-

метрии концентрации $V_O^{\bullet\bullet}$ были ровно в 2 раза меньше концентрации электронов по данным измерений проводимости и термо-э.д.с., что свидетельствует о количественном соответствии результатов этих двух независимых и достаточно точных методов. Концентрации взаимно компенсирующих ионных вакансий в области II типа разупорядочения были определены (как и для ТБ) по положениям перегибов на изотермах $\lg \sigma - \lg p_{O_2}$.

Рассчитанные константы равновесия реакций образования доминирующих дефектов приведены в табл. 1.

Значения как энтальпий, так и предэкспонентов в выражениях для констант равновесия близки у всех трех титанатов. Найденные значения энтальпии собственного электронодырочного разупорядочения E_g соответствуют значениям ширины запрещенной зоны по данным оптической спектроскопии монокристаллов [6–8]. В ряду Ba – Sr – Ca величины предэкспонентов и ширины запрещенной зоны повышаются. В этом же направлении увеличиваются и концентрации доминирующих атомных дефектов – ионных вакансий в узлах А и О – при данной температуре. Особенно заметно это возрастание в области II типа разупорядочения: при 1000°C концентрация вакансий у титаната кальция примерно в 5 раз выше, чем у ТБ. Энтальпия квазихимической реакции (1) образования пары ионных вакансий ЩЗЭ и кислорода понижается от Ba к Sr.

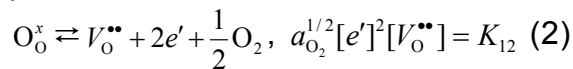


В заметно меньшей степени проявляется изменение концентраций точечных дефектов в области разупорядочения I: например, при 1000°C и одном и том же p_{O_2} [$V_O^{\bullet\bullet}$] повышается здесь при переходе от ТБ к ТСт только в два раза.

Таблиця 3.3. Константы равновесия реакций образования основных точечных дефектов в титанатах ШЗЭ: кальция (1), стронция (2) и бария (3)

| Реакция дефектообразования | Константа равновесия | Температурные зависимости констант равновесия | Энтальпия дефектообразования, кДж/моль |
|--|--|--|--|
| Нуль $\rightleftharpoons e' + h^{\bullet}$ | $K_1 = [e'] [h^{\bullet}]$, м ⁻⁶ | (1) $3,4 \cdot 10^{59} \exp(-3,4 \text{ эВ/кГ})$ (2) $5,2 \cdot 10^{57} \exp(-3,1 \text{ эВ/кГ})$ (3) $8,5 \cdot 10^{56} \exp(-2,9 \text{ эВ/кГ})$ | 328 ± 10 300 ± 10 280 ± 5 |
| $V_O^x \rightleftharpoons V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2$ | $K_{12} = [V_O^{\bullet\bullet}] [e']^2 P_{O_2}^{1/2}$, м ⁻⁹ Па ^{1/2} | (1) $3,5 \cdot 10^{94} \exp(-6,0 \text{ эВ/кГ})$ (2) $2,5 \cdot 10^{94} \exp(-5,8 \text{ эВ/кГ})$ (3) $3,2 \cdot 10^{94} \exp(-6,2 \text{ эВ/кГ})$ | 579 ± 10 560 ± 10 596 ± 10 |
| $A_A^x + O_O^x \rightleftharpoons V_A^{\bullet\bullet} + V_O^{\bullet\bullet} + AO(O)$ | $K_{32} = [V_A^{\bullet\bullet}] [V_O^{\bullet\bullet}]$, м ⁻⁶ | (1) $2,1 \cdot 10^{56} \exp(-1,6 \text{ эВ/кГ})$ (2) $2,0 \cdot 10^{56} \exp(-1,85 \text{ эВ/кГ})$ (3) $1,15 \cdot 10^{56} \exp(-1,9 \text{ эВ/кГ})$ | 154 ± 10 178 ± 12 184 ± 14 |

Не видно систематического изменения в ряду Ba – Sr – Ca энтальпии реакции (2) образования кислородной вакансии:



Неодинаковая степень изменения концентраций дефектов в областях I и II приводит к тому, что граница между ними смещается в сторону более низких p_{O_2} , т.е. область II расширяется за счет I области при снижении атомного номера ЩЗЭ. Следовательно, для получения титанатов ЩЗЭ с высокой полупроводниковой проводимостью n -типа необходимы тем более восстановительные среды при термообработке, чем меньше атомный номер ЩЗЭ. У титаната кальция граничное значение p_{O_2} при термообработке ниже на три порядка величины, чем у ТБ.

Наблюдаемый характер изменения точечной дефектности в ряду титанатов ЩЗЭ связан с изменением ионного радиуса и фактора толерантности

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (3)$$

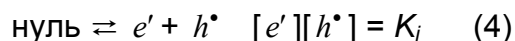
определяющего кристаллохимические условия существования перовскитовой структуры и степень свободы в ней ионных компонентов.

По мере снижения ионного радиуса в ряду Ba – Sr – Ca снижается и фактор толерантности: 0,969 (ТБ); 0,905 (ТСт); 0,848 (ТК). При $t < 1$ «свободными» в перовскитовой структуре являются катионы А, и степень их свободы возрастает с уменьшением t . Поэтому в этом же направлении увеличивается и вероятность образования вакансий катионов А. С другой стороны, условия упаковки ионов в кислородных октаэдрах при $t < 1$ не изменяются (в рамках приближения жестких сфер), что и объясняет значительно меньшее изменение

концентраций вакансий в кислородной подрешетке.

Взаимосвязь констант равновесия дефектообразования в различных областях точечного разупорядочения. Представленные в табл. 1 три уравнения для констант равновесия доминирующих дефектов совместно с условием электронейтральности полностью определяют при заданных T , a_{AO} и a_{O_2} концентрации основных точечных дефектов в перовскитах: $V_A^{\bullet\bullet}$, $V_O^{\bullet\bullet}$, e' и h^{\bullet} . Поэтому зависимости концентраций дефектов и определяемых ими свойств оксидов от различных параметров связаны определенными соотношениями, вытекающими из уравнений для констант равновесия. Температурные зависимости концентраций дефектов также характеризуются определенными соотношениями между их энтальпиями.

Например, энергии образования электронов и электронных дырок с учетом уравнения (4)



связаны следующим образом:

$$E_e + E_h = E_g \quad (5)$$

Подобные соотношения удобны для контроля ошибок в экспериментальных данных и результатах их обработки.

В качестве примера рассмотрим взаимосвязь энтальпий образования электронов при постоянных $p(O_2)$ в областях разупорядочения перовскитов I и II. В каждой из них избыточные (по отношению к малой концентрации, создаваемой собственным электронно-дырочным разупорядочением) электроны образуются по реакции (2), хотя в области I эта реакция описывает взаимодействие доминирующих, а в области II – не доминирующих дефектов. В области I согласно уравнению

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4}K_{12}\right)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} = \left(\frac{1}{4}K_{12}^o\right)^{1/3} \exp(-\Delta H_{12}/3kT) P_{O_2}^{-1/6} \quad (6)$$

и условию электронейтральности: $2[V_{O}^{\bullet\bullet}] = [e']$ (7)

выполняется равенство $E_{el} = \frac{1}{3} \Delta H_{12}$ (8)

В области II из уравнений (1), (2) и условия электронейтральности:

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = [V_{Ba}^{\prime\prime}] \quad (9)$$

находим

$$\begin{aligned} [e'] &= K_{12}^{1/2} [V_{O}^{\bullet\bullet}]^{-1/2} p_{O_2}^{-1/4} = K_{12}^{1/2} \cdot K_{32}^{-1/4} p_{O_2}^{-1/4} = \\ &= (K_{12}^0)^{1/2} (K_{32}^0)^{-1/4} p_{O_2}^{-1/4} \exp\left(-\frac{\Delta H_{12}}{2kT} + \frac{\Delta H_{32}}{4kT}\right) \end{aligned} \quad (10)$$

и, следовательно, $E_{eII} = \frac{1}{2} \Delta H_{12} - \frac{1}{4} \Delta H_{32}$ (11)

Для энтальпии образования дырок из $E_e + E_h = E_g$ (12)

и

$$\begin{aligned} [e'] &= K_{12}^{1/2} [V_{O}^{\bullet\bullet}]^{-1/2} p_{O_2}^{-1/4} = K_{12}^{1/2} \cdot K_{32}^{-1/4} p_{O_2}^{-1/4} = \\ &= (K_{12}^0)^{1/2} (K_{32}^0)^{-1/4} p_{O_2}^{-1/4} \exp\left(-\frac{\Delta H_{12}}{2kT} + \frac{\Delta H_{32}}{4kT}\right) \end{aligned} \quad (13)$$

следует: $E_{hII} = E_g - \frac{1}{2} \Delta H_{12} + \frac{1}{4} \Delta H_{32}$ (14)

Уравнения

$$E_{el} = \frac{1}{3} \Delta H_{12} \quad (15)$$

$$E_{eII} = \frac{1}{2} \Delta H_{12} - \frac{1}{4} \Delta H_{32} \quad (16)$$

$$E_{hII} = E_g - \frac{1}{2} \Delta H_{12} + \frac{1}{4} \Delta H_{32} \quad (17)$$

могут быть использованы для определения или контроля правильности определения энтальпий образования атомных дефектов по температурным зависимостям термо-э.д.с. и электропроводности:

$$\Delta H_{12} = 3E_{el} \quad (15^*)$$

$$\Delta H_{32} = 6E_{el} - 4E_{eII} = 6E_{el} + 4E_{hII} - 4E_g \quad (18)$$

Последнее соотношение имеет принципиальное значение для решения вопроса, определяется ли разупорядочение в области II собственными или примесными дефектами. В случае примесного контроля концен-

трация вакансий не зависит от температуры и равенство (18) дает:

$$\Delta 6E_{el} - 4E_{eII} = 0 \quad (18^*)$$

В метатитанатах ЩЗЭ соотношение (18*) не выполняется и это является еще одним доводом против возможности примесного контроля дефектности титанатов ЩЗЭ, которая допускается в ряде работ [9–13].

От соотношения энтальпий основных реакций дефектообразования зависят температурные смещения границ между областями I и II типа разупорядочения, а также точек термодинамического p - n перехода. Из геометрического анализа диаграмм разупорядочения следует, что знак температурного коэффициента $\partial p_{O_2}^{I-II} / \partial T$ давления, граничного между областями I и II, определяется соотношением энтальпий ΔH_{12} и ΔH_{32} .

Если

$$\frac{1}{3}\Delta H_{12} > \frac{1}{2}\Delta H_{32}, \text{ то } \partial p_{\text{O}_2}^{1-\text{II}} / \partial T > 0 \quad (19)$$

и граница с ростом температуры смещается в сторону более высоких P_{O_2} . Именно эта ситуация реализуется во всех метатитанатах ЩЗЭ. Последнее выглядит закономерным, т.к. энтальпия ΔH_{12} включает в себя значительное химическое сродство кислорода к металлам ЩЗЭ и Ti, а энтальпия ΔH_{32} не включает столь значительную энергию. Неудивительно, что ΔH_{32} в титанатах, да и других оксидах-перовскитах в несколько раз ниже ΔH_{12} .

Температурный коэффициент термодинамического p - n перехода $\partial p_{\text{O}_2}^{p-n} / \partial T$ положителен, если

$$E_{\text{eII}} > E_{\text{hII}}, \text{ т.е. } E_g < \Delta H_{12} - \frac{1}{2}\Delta H_{32} \quad (20)$$

и отрицателен при

$$E_{\text{eII}} < E_{\text{hII}} \text{ или } E_g > \Delta H_{12} - \frac{1}{2}\Delta H_{32} \quad (21)$$

Во всех рассматриваемых оксидах-перовскитах ширина запрещенной зоны значительно меньше энтальпии образования кислородной вакансии и поэтому p - n переход смещается в сторону более высоких P_{O_2} с ростом температуры.

Список использованной литературы

1. Balachandran U. Electrical conductivity in strontium titanate / Balachandran U., Eror N.G. // J.Sol.State Chem. — 1981. — V. 39, No. 3. — P. 351–359.
2. Balachandran U. Electrical conductivity in calcium titanate /, Odekirk B., Eror N.G. // J.Solid State Chem. — 1982. — V. 41, No. 2. — P. 185–194.
3. Walters L.C. Formation of point defects in strontium titanate /, Grace R.E. // J.Phys.Chem.Solid. — 1967. — V. 28, No. 2. — P. 239–244.
4. Balachandran U. Oxygen nonstoichiometry of tantalum-doped calcium titanate / Balachandran U., Eror N.G. // Phys.Stat.Solidi (A). — 1982. — V. 71, N 13. — P. 179–184.
5. Eror N.G. Self-compensation in lanthanum-doped strontium titanate / Eror N.G., Balachandran U. // J.Sol.StateChem. — 1981. — V. 40, No. 1. — P. 85–91.
6. Gerthsen P. Eine methode zum directen nachweis von Leitfähigkeitsinhomogenitäten an korngrenzen / Gerthsen P., Hardtl K.H. // Z. Naturforsch. — 1963. — Bd. 18a, Hft. 3. — S. 423–424.
7. Авдеев А.Л. Исследование межзеренных барьеров в позисторной керамике методом РЭМ / А.Л. Авдеев, В.К. Ярмаркин // В кн.: Применение новых электронно-микроскопических методов в технологии, кристаллографии и минералогии. — М.: ИКАН, 1980. — С. 24.
8. Ротенберг Б.А. Электрические и радиоспектроскопические исследования титаната бария с добавками трехвалентных элементов / Б.А. Ротенберг, Ю.Л. Данилюк, Е.И. Гиндин // ФТТ. — 1990. — Т. 7, № 11. — С. 3048.
9. Long S.A. Ti-rich nonstoichiometric BaTiO₃: I. High- temperature conductivity measurements / Long S.A., Blumenthal R.N. // J.Am.Ceram.Soc. — 1971. — V. 54, No. 10. — P. 515–519.
10. Long S.A. Ti-rich nonstoichiometric BaTiO₃: II. Analysis of defect structure / Long S.A., Blumenthal R.N. // J.Am.Ceram.Soc. — 1971. — V. 54, No. 11. — P. 577–583.
11. Chan N.H. Defect chemistry of BaTiO₃ / Chan N.H., Smyth D.M. // J.Electrochem.Soc. — 1976. — V. 123, No. 10. — P. 1584–1585.
12. Eror N.G. Nonstoichiometric disorder in single-crystalline BaTiO₃ at elevated temperatures / Eror N.G., Smyth D.M. // J.Sol. State Chem. — 1978. — V. 24, No. 3/4. — P. 235–244.
13. Chan N.H. Nonstoichiometry in undoped BaTiO₃ / Chan N.H., Sharma R.K., Smyth D.M. // J.Am.Ceram.Soc. — 1981. — V. 64, No. 9. — P. 556–562.
14. Jonker G.H. Some aspects of semiconducting barium titanate / Jonker G.H. // Solid State Electronics. — 1964. — V. 7, Nr. 6. — P. 895–903.
15. Goodman G. Electrical conduction anomaly in samarium-doped barium titanate / Goodman G. // J.Am.Ceram.Soc. — 1963. — V. 46, No. 1. — P. 48–54.

Поступила в редакцию 30.01.2012 г.

© Приседский В.В., Волкова Е.И., Мнускина И.В., 2012