

Определен порядок реакции по ионам Cu^{2+} — 1, по ионам Cl^- — 2. Значения энергии активации доказывают диффузионную природу лимитирующей стадии процесса. Установлен эффект активации растворения меди в присутствии ионов хлора. Показано, что каталитической активностью обладают координационно ненасыщенные комплексы меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^-$. Полученные результаты могут служить основой для разработки новых составов эффективного высокоскоростного химического травления меди.

Литература

1. Молодов А.И. Закономерности саморастворения стадийно ионизирующихся металлов. Исследование коррозии меди / А.И. Молодов, Г.Н. Маркосян, В.В. Лосев // Электрохимия, 1981. — Т. 17. — № 8. — С. 1131–1140.
2. Молодов А.И. Закономерности саморастворения меди в присутствии H_2O_2 / А.И. Молодов, Г.Н. Маркосян, В.В. Лосев // Электрохимия, 1982. — Т. 18. — № 9. — С. 1186–1193.
3. Молодов А.И. Кинетика быстрой первой стадии ионизации металлов / А.И. Молодов // Защита металлов, 1991. — Т. 27. — № 4. — С. 552–560.
4. Растворение меди при катодной поляризации в кислых хлоридных средах / И.В. Крейзер, И.Д. Тутукина, И.Д. Зарцын [и др.] // Защита металлов, 2002. — Т. 32. — № 3. — С. 261–267.
5. Рачев Х. Справочник по коррозии / Рачев Х., Стефанова С. — М.: Мир, 1982. — 520 с.
6. Бугаевский А. А. Методы расчета равновесного состава в системах с произвольным количеством реакций / А. А. Бугаевский, Т. П. Мухина // Математика в химической термодинамике. — Новосибирск: Наука, 1980. — С. 20–36.
7. Khan M.A. Stability and electronic spectra of the copper (II) complexes in aqueous solutions / M.A. Khan, Schuring – M.J. Weill // Inorg. Chem., 1976. — Vol. 15. — № 9. — P. 2202–2205.
8. Флеров В.Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей. — М.: Радио и связь, 1988. — 104 с.
9. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. Активирование гомогенно-каталитических реакций в растворах / Бончев П. — М.: Мир, 1975. — 272 с.
10. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов / В.И. Кравцов. — Л.: Химия, 1985. — 208 с.
11. Яцимирский К.Б. Катализ в аналитической химии / К.Б. Яцимирский, Л.П. Тихонова. — М.: Наука, 1970. — 102 с.

© Даценко В.В., 2010

Поступила в редакцию 11.01.2010 г.

УДК 537.226+538.214+541.451.67

Приседский В.В., Волкова Е.И., Удодов И.А., Виноградов В.М. (ДонНТУ)

ВЛИЯНИЕ ПРОТЯЖЕННЫХ ДЕФЕКТОВ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА СВОЙСТВА ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Рассмотрены нарушения стехиометрии, термодинамические свойства, дефекты структуры в сегнетоэлектрических оксидах перовскитового семейства. Предложены модели точечных и протяженных дефектов. Проведены сопоставления теоретических зависимостей с экспериментальными измерениями для выявления более вероятных моделей.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, структура перовскита, область гомогенности, нестехиометрия, точечные и протяженные дефекты.

Значительная протяженность областей гомогенности сложных оксидов $A^{II}B^{IV}O_3$ удобна для подробного изучения зависимости структурно-чувствительных свойств от значения нестехиометрии по соотношению катионных компонентов А и В (γ -нестехиометрии) и сопоставления полученных зависимостей с различными теоретическими моделями дефектов нестехиометрии [1, 2].

Термодинамические свойства. Экспериментальные зависимости активности PbO от величины γ -нестехиометрии однотипны у всех свинецсодержащих перовскитов [3] (рис. 1).

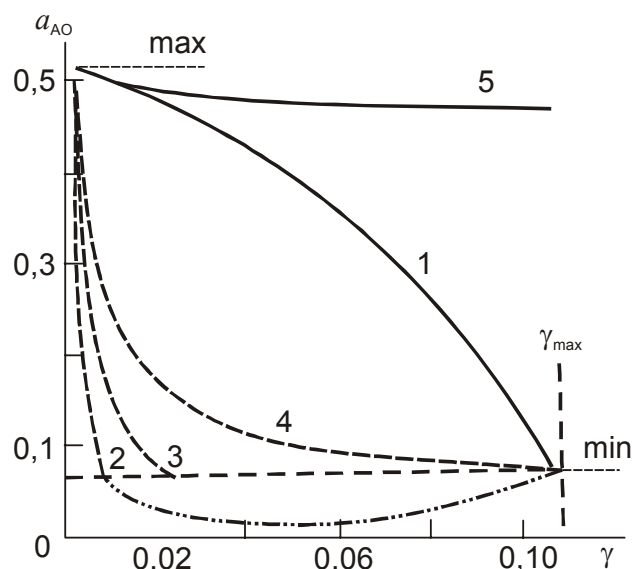
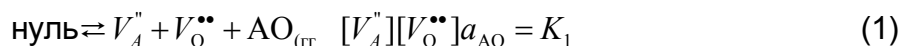


Рис.1. Сопоставление экспериментальной (1) и теоретических зависимостей активности PbO и γ -нестехиометрии цирконата свинца при 1100°C. Модели: 2 – не взаимодействующие вакансии А и О; 3 – ассоциаты вакансий $n = 1$; 4 – $n = 1,73$; 5 – $n = 30$

С увеличением дефицита PbO его активность снижается неравномерно: медленно при малых отклонениях от стехиометрии и быстро вблизи низкосвинцовой границы. Сопоставим эти данные с теоретическими зависимостями, которые несложно рассчитать для моделей, имеющих точечные дефекты нестехиометрии и их ассоциаты.

Для не взаимодействующих вакансий из равновесия квазихимической реакции



следует

$$\gamma \cong [V_A''] = [V_O^{\bullet\bullet}] = K_1^{1/2} a_{\text{AO}}^{-1/2} \quad (2)$$

или

$$a_{\text{AO}} = a_{\text{AO}}^0 (\gamma_0 / \gamma)^2 \quad (3)$$

где γ_0 и a_{AO}^0 — нестехиометрия и активность АО на верхнесвинцовой границе.

Если нестехиометрические вакансии сильно ассоциированы



условие их равновесия изменяется следующим образом:

$$\text{нуль} \rightleftharpoons (nV_A \cdot nV_O)^x + nAO_{(\text{гр})} [(nV_A \cdot nV_O)^x] \cdot a_{AO}^n = K_5 \quad (5)$$

откуда

$$\gamma = nK_5 a_{AO}^n \quad (6)$$

$$a_{AO} = a_{AO}^n (\gamma_0 / \gamma)^{1/n} \quad (7)$$

Из сопоставления рентгеновской и пикнометрической плотностей получена максимальная оценка: $\gamma \leq 0,003$. Зависимости $a_{PbO} = f(\gamma)$, рассчитанные для вакансий, находятся в очевидном несоответствии с экспериментальными данными. Модель невзаимодействующих вакансий предсказывает слишком быстрый спад a_{PbO} и в состоянии объяснить не более 10% общей протяженности области гомогенности. При увеличении степени ассоциации n теоретическая зависимость $a_{PbO}(\gamma)$ становится более полой и при $n \cong 1,73$ расчетная протяженность области гомогенности соответствует экспериментальной. Однако ход теоретических зависимостей, графики которых представляют собой вогнутые кривые, резко отличен от экспериментальных (выпуклый график). При малом значении γ экспериментальная зависимость $a_{PbO}(\gamma)$ удовлетворительно соответствует модели ассоциации очень большого количества вакансий А и О ($n \cong 30$). Однако при дальнейшем возрастании γ экспериментальные значения резко отклоняются от расчетных, свидетельствуя о непригодности модели во всем интервале нестехиометрии. Таким образом, хотя повышение степени ассоциации вакансий и уменьшает степень несоответствия теории и эксперимента, полностью устранить его невозможно. Следует сделать вывод, что γ -нестехиометрия $A^{II}B^{IV}O_3$ не может быть обусловлена только точечными дефектами или их ассоциатами.

В то же время модель протяженных дефектов γ -нестехиометрии [4, 5] позволяет качественно объяснить наблюдаемые зависимости. Образование и рост плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС) в свинецсодержащих перовскитах сначала приводят к медленному снижению a_{PbO} , так как этот процесс практически не изменяет состояния компонентов в регулярных частях структуры и не нарушает динамического равновесия свободной поверхности с газовой средой. Но по мере роста γ число и геометрическая площадь дефектов возрастают, что приводит к образованию разветвленной структуры ПКС, пронизывающей весь кристалл. Компоненты PbO в блоках с регулярной структурой экранируются дефектами, и давление PbO быстро снижается при возрастании нестехиометрии. Дальнейшее развитие и рост сети ПКС делают кристалл неустойчивым, и перовскитовая фаза распадается. Действительно, на всех экспериментальных зависимостях участки наиболее быстрого снижения a_{PbO} примыкают к низкосвинцовому пределу области гомогенности.

Экспериментальные и теоретические плотности. На рис. 2 и 3 экспериментальные значения (точки) плотности титаната бария (ТБ), титаната свинца (ТС) и цирконата свинца (ЦС), найденные пикнометрическим методом [2, 5], сопоставлены с расчетными зависимостями (линии) плотности от состава

(мольного соотношения $z = \text{AO}/\text{BO}_2$) для различных моделей дефектности. Теоретические плотности многофазных смесей рассчитаны по формуле:

$$\rho_{\text{см}} = \frac{\sum v_i M_i}{\sum v_i M_i / \rho_i} \quad (8)$$

где v_i , M_i , ρ_i — соответственно молярная доля, молекулярная масса и теоретическая плотность i -го компонента.

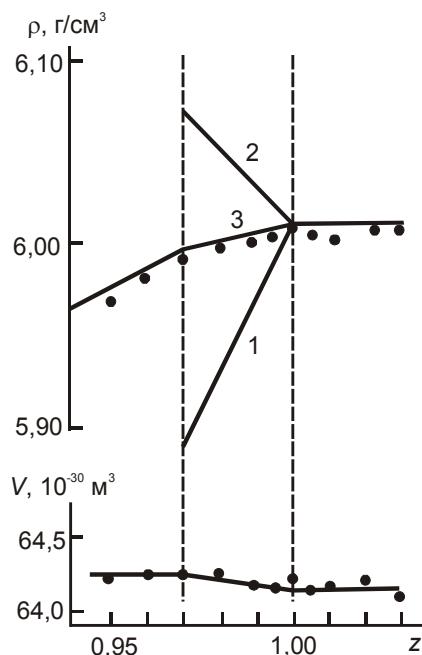


Рис.2. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных значений плотности нестехиометрического ТБ. Цифры у линий обозначают номера моделей дефектности. Внизу приведена зависимость объема элементарной ячейки от нестехиометрии

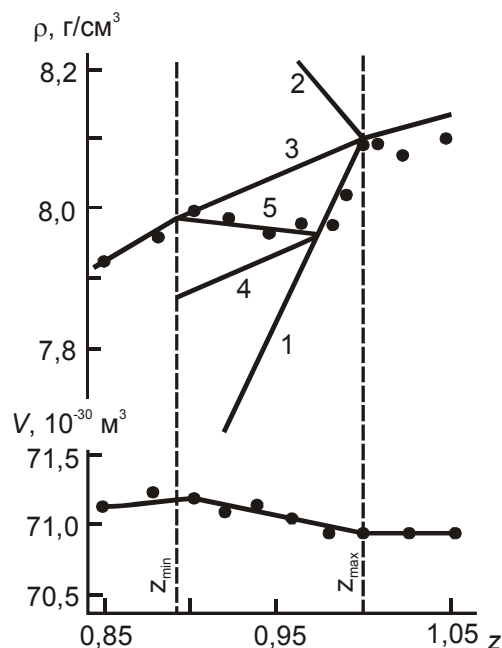


Рис.3. Сопоставление экспериментальных и теоретических значений плотности нестехиометрического ЦС

Для расчета теоретических плотностей перовскитов использованы значения объемов элементарных ячеек, которые определили рентгенографически.

Измеренные значения плотностей ТБ и ЦС стехиометрического состава в пределах погрешности определения ($\pm 0,01 \text{ г/см}^3$) совпадают с теоретическими.

В двухфазных областях ход экспериментальных зависимостей $\rho(z)$ соответствует рассчитанным по уравнению (8).

Сопоставление плотностей стехиометрических образцов и двухфазных смесей иллюстрирует надежность метода, значение и характер возможных систематических отклонений экспериментальных величин от теоретических.

В пределах областей гомогенности рассчитаны теоретические плотности для следующих моделей дефектов нестехиометрии.

Модель 1. Нестехиометрия создается вакансиями свинца и кислорода или их ассоциатами:

$$\gamma = [V_A] = [V_O] \quad (9)$$

$$\rho_{\text{ВАК}} = \frac{M(A_{1-\gamma}BO_{3-\gamma})}{NV_{\text{эл}}} \quad (10)$$

где N — число Авогадро, M — молекулярная масса.

Модель 2. Нестехиометрия создается междузельными катионами В и анионами или их ассоциатами

$$\frac{2\gamma}{1-\gamma} = 2[B_i] = [O_i] \quad (11)$$

$$\rho_{\text{м/узл}} = \frac{M(A_{1-\gamma}BO_{3-\gamma})}{(1-\gamma)NV_{\text{эл}}} = \frac{1}{z} \rho_{\text{вак}} \quad (12)$$

Модель 3. Нестехиометрия во всей области гомогенности обусловлена процессом кристаллографического сдвига. Плотность ПКС характеризуется их средним взаимным расстоянием n кислородных октаэдров (полных периодов) вдоль $\langle 110 \rangle$. Можно показать, что $\gamma = 1/n$ [3,5], тогда

$$\rho_{\text{ПКС}} = \frac{n}{n-1/2} \rho_{\text{вак}} = \frac{2}{2-\gamma} \rho_{\text{вак}} = \frac{2}{1+z} \rho_{\text{вак}} \quad (13)$$

Для цирконата свинца с учетом особенностей экспериментальных зависимостей $\rho(z)$ проведен расчет еще для двух более сложных моделей дефектности.

Модель 4 предусматривает, что в соответствии с экспериментальными данными малые отклонения от стехиометрии ($0 < \gamma \leq 0,025$) создаются ассоциатами вакансий Рb и О согласно модели 1, но более значительная нестехиометрия ($\gamma > 0,025$) связана с кристаллографическим сдвигом, причем концентрация накопленных вакансий ($[V_{\text{Рb}}] = [V_{\text{О}}] = 0,025$) остается в процессе сдвига неизменной. Для эффективного расстояния n' между ПКС в этом случае получаем

$$n' = \frac{1}{\gamma - 0,025} = \frac{1}{0,975 - z} \quad (14)$$

$$\rho'_{\text{ПКС}} = \frac{n'}{n' - 1/2} \rho_{\text{вак}} = \frac{2}{1,025 + z} \rho_{\text{вак}} \quad (15)$$

($z_{\text{min}} < z < 0,975$)

Модель 5 также предусматривает, что нестехиометрия ЦС при $0 < \gamma < 0,025$ вызывается накоплением в решетке вакансий, а при $\gamma > 0,025$ — кристаллографическим сдвигом, но в отличие от модели 4 накопленная концентрация вакансий линейно снижается в процессе развития КС, так что она становится пренебрежимо малой на низкосвинцовой границе $z_{\text{min}} \cong 0,90$. В интервале $0,025 < \gamma < \gamma_{\text{max}}$ концентрация вакансий изменяется с составом по линейному закону

$$[V_{\text{Рb}}] = [V_{\text{О}}] = 0,025 \frac{z - z_{\text{min}}}{0,975 - z_{\text{min}}} \quad (16)$$

Эффективное расстояние между ПКС в этом случае

$$n'' = \frac{1}{\gamma - [V_{pb}]} = \frac{1}{1,3 - (4/3)z} \quad (17)$$

а теоретическая плотность кристалла

$$\rho''_{\text{ПКС}} = \frac{n''}{n'' - 1/2} \rho_{\text{вак}} = \frac{2}{0,7 + (4/3)z} \rho_{\text{вак}} \quad (18)$$

Как видно из рис. 2, для ТБ экспериментальные зависимости плотности от состава в областях гомогенности резко не согласуются с вакансионной (экспериментальные значения намного превышают теоретические при отклонении от стехиометрии) и междуузельной (экспериментальные значения сильно отклоняются в меньшую сторону от теоретических по мере роста нестехиометрии) моделями. Введение в рассмотрение процессов ассоциации, упорядочения, кластерообразования вакансий или междуузельных атомов не может устранить несоответствий между теоретическими и экспериментальными плотностями. Формально соответствия можно добиться, допустив одновременное присутствие вакансионных и междуузельных дефектов: примерно одинаковых количеств вакансий V_A , междуузельных катионов B_i и анионов O_i (один из двух анионов, приходящихся на каждый междуузельный катион В в сверхстехиометрическом избытке VO_2 , может заполнить анионную вакансию, возникающую за счет одновременного удаления АО). Для реализации неотехиометрического дефицита γ -компонента АО в решетку необходимо ввести $\sim \gamma/2$ междуузельных B_i и O_i , т.е. 5% молярной доли на низкосвинцовой границе ТС.

Накопление столь значительных количеств междуузельных атомов в плотной структуре перовскита совершенно невозможно с кристаллохимической точки зрения. Размещение междуузельных анионов, образующих в структуре ABO_3 плотнейшую упаковку совместно с катионами А, невозможно без значительных деформаций решетки. При концентрации 5% молярной доли среднее расстояние между междуузельными анионами меньше трех периодов решетки, а при объединении дефектов в кластеры, включающие до 50 O_i , среднее расстояние между ними возрастает только до 10 периодов. Поля упругих деформаций вокруг междуузельных ионов, несомненно, распространяются на столь малые расстояния и должны вызывать, следовательно, значительные изменения периодов элементарных ячеек во всем объеме кристалла. Между тем параметры элементарных ячеек чрезвычайно слабо зависят от значения γ -нестехиометрии (рис. 3), причем размеры элементарных ячеек даже несколько возрастают, а не сокращаются, как должно быть в упругих полях междуузельных атомов. Таким образом, экспериментальные данные по плотности показывают неприменимость моделей точечной дефектности, включая простые ассоциаты и кластеры, для объяснения природы γ -нестехиометрии перовскитов.

В то же время экспериментальные зависимости плотности ТБ хорошо соответствуют модели кристаллографического сдвига (модели 3). Такие же результаты получены при исследовании титаната свинца.

Сложнее выглядит ситуация с ЦС. При сравнительно малых отклонениях от стехиометрии ($\gamma < 0,02 \dots 0,025$) наблюдается быстрое снижение плотности при увеличении дефицита PbO , достаточно хорошо согласующееся с моделью

вакансионных дефектов (вероятно, сильно ассоциированных). Но при большей нестехиометрии поведение плотности резко изменяется: быстрое снижение ее прекращается и она начинает даже несколько возрастать с увеличением γ . На первый взгляд это выглядит необычно, так как плотность кристалла возрастает, казалось бы, вопреки потере наиболее тяжелого компонента фазы — PbO. Этот факт объясняет гипотеза кристаллографического сдвига. В хорошем соответствии с экспериментальными данными находится модель 5, указывая, что два фактора — повышение компактности решетки и сокращение, "захлопывание" ранее накопленных вакансий, — оба связанные с КС, должны быть приняты во внимание для понимания наблюдаемого характера зависимости.

Накопление вакансий (например, ассоциированных в плоские диски) может быть предварительной стадией для КС. Это позволяет рассматривать структурную организацию не стехиометрии в ЦС как единый процесс: подготовка и реализация кристаллографического сдвига.

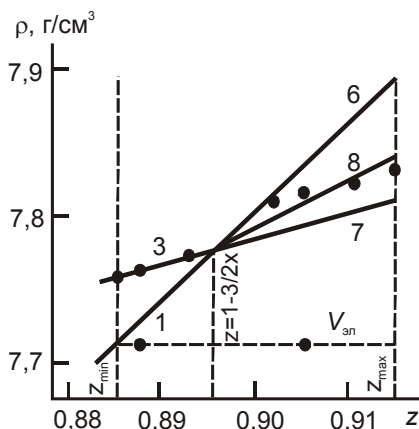


Рис.4. Сопоставление экспериментальных и теоретических зависимостей плотности образцов твердого раствора $Pb_zLa_{0,07}(Ti_{0,35}Zr_{0,65})O_{2,105+z}$ от содержания оксида свинца z . Цифры соответствуют номерам моделей дефектности

Данные по плотности твердых растворов цирконата-титаната свинца-лантана (рис. 4) представляют интерес в связи с возможностью как недостатка, так и избытка PbO относительно стехиометрического состава $z = 1 - 3/2 x$ (x — молярная доля лантана). Экспериментальное значение плотности хорошо соответствует рассчитанному $\rho_s = 7,773 \text{ г,см}^3$ для стехиометрического состава $Pb_{0,895}La_{0,07}\square_{0,035}(Ti_{0,35}Zr_{0,65})O_3$.

В области дефицита PbO $z < 0,895$ использованы уже рассмотренные ранее модели дефектности: вакансионная 1 и модель ПКС 3. В области нестехиометрического избытка PbO,

$z > 0,895$ рассчитаны теоретические плотности для следующих моделей дефектности.

Модель 6. При растворении избытка PbO в решетке катионы размещаются в вакантных узлах А, компенсирующих гетеровалентные ионы лантана, а анионы кислорода — в междоузлиях

$$\rho'_{\text{м/узл}} = \frac{M(Pb_zLa_{0,07}Ti_{0,35}Zr_{0,65}O_{2,105+z})}{NV_{\text{эл}}} \quad (19)$$

Модель 7. Избыточный PbO встраивается в решетку, образуя прослойки, согласованные с блоками перовскита стехиометрического состава по структурному типу K_2NiF_4 . Теоретическую плотность можно рассчитать по формуле для "смеси" перовскитовых блоков и прослоек PbO

$$\rho_{\text{KNF}} = \frac{M_{\text{ст}} + (z - 0,895)M(\text{PbO})}{M_{\text{ст}}/\rho_{\text{ст}} + (z - 0,895)M(\text{PbO})\rho_{\text{пр}}} \quad (20)$$

где индекс "ст" относится к стехиометрическому перовскиту ($z = 0,895$), а индекс "пр" — к прослойкам PbO (плотность $\rho_{пр}$ рассчитана по известным величинам ионных радиусов для структуры галита).

Модель 8 — модель прослоек СПС: катионы свинца заполняют вакансии в узлах А, а ионы кислорода встраиваются в решетку по типу границ блоков в сложных перовскитоподобных структурах. При расчете теоретической плотности необходимо учесть увеличение объема по сравнению с моделью 6 в результате раздвигания перовскитовых блоков на расстояние K (см. рис. 5):

$$\rho_{СПС} = \rho'_{м/узел} \frac{a\sqrt{2}}{a\sqrt{2} + K(z - 0,895)} \quad (21)$$

где a — период перовскитовой субъединицы. Из структурных данных $K \approx 1,9 \text{ \AA}$.

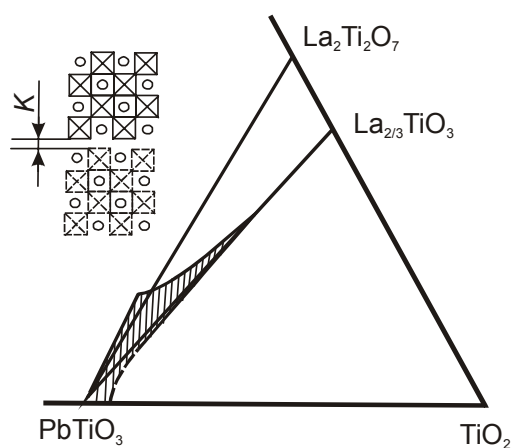


Рис.5. Область гомогенности перовскитовой фазы в системе PbO-La₂O₃-TiO₂. Сверху – схема слоистой перовскитоподобной структуры La₂Ti₂O₇

Сопоставление теоретических зависимостей с экспериментальными измерениями (рис.4) показывает неприемлемость моделей точечных дефектов γ -нестехиометрии и вероятность моделей протяженных дефектов: ПКС в области дефицита и прослоек СПС в области сверхстехиометрического избытка PbO.

Литература

1. Приседский В.В., Климов В.В. Квазихимическое описание точечного разупорядочения бинарных оксидов типа ABO_3 // Ж. физич. химии, 1976. — Т. 50. — № 11. — С. 2906–2912.
2. Приседский В.В. Нестехиометрические соединения ABO_3 . — Депон. монография, в Черкасск.отделен.НИИТЭХИМ, 31.08.1987. — № 956–хп87.
3. Prisedsky V.V., Komarov V.P., Pan'ko G.F., Klimov V.V. Crystallographic Shear Planes as Nonstoichiometry Defects in Lead Zirconate // Ferroelectrics, 1980. — V. 23. — № 12. — P. 23–33.
4. Приседский В.В., Третьяков Ю.Д. Химия точечных дефектов в оксидном сегнетоэлектрике // Изв.АН СССР. Неорган.материалы, 1982. —Т. 18. — № 12. — С. 1926–1938.
5. Приседский В.В., Комаров В.П., Панько Г.Ф., Добриков А.А., Климов В.В. Протяженные дефекты и нестехиометрия оксидов перовскитового типа // Докл. АН СССР, 1979. — Т. 247. — № 3. — С. 620–623.
6. Balachandran R., Kutty T.R.N. Effect of nonstoichiometry on the stability of $Fe-V_O$ defect centres in $PbTiO_3$ // J.Mater.Science Letters, 1985. — No. 4. — P. 895–901.

© Приседский В.В., Волкова Е.И., Удодов И.А., Виноградов В.М., 2010

Поступила в редакцию 24.12.2009 г.