

УДК 541.133

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Д. НЕУЙМИН, В. Б. БАЛАКИРЕВА, С. Ф. ПАЛЬГУЕВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ХАРАКТЕР ПРОВОДИМОСТИ ОКИСЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 31 VIII 1972)

Результаты изучения электропроводности окислов р.з.э. (¹⁻⁷) и природы их проводимости (⁸⁻¹²), как правило, плохо согласуются. В целях систематизации электрических свойств этих окислов возникла необходимость исследования их в идентичных условиях.

Исходными материалами для приготовления образцов по керамической методике служили чистые окислы (см. табл. 1).

Таблетки ($d = 18$, $l = 3$ мм), спрессованные из предварительно прокаленных окислов и спеченные сначала при 1400° в атмосфере воздуха в течение 2 час., затем в вакууме (печь ТВВ-4) при 2000° в течение 1 часа с последующим 5-часовым отжигом в атмосфере воздуха при 1400° , были весьма плотными и практически не имели открытых пор. Электропроводность окислов р.з.э. измерялась двухэлектродным методом (¹³) на переменном токе частотой 5 кГц. Характер проводимости исследовался методом э.д.с. (¹⁴) с использованием электрохимической цепи

Pt, кислород | исследуемый образец | воздух, Pt.

Результаты измерения электропроводности окислов р.з.э. в интервале температур $400-1200^\circ$ представлены в координатах $\lg \sigma - 10^3 / T$ (σ — удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, T — абсолютная температура) на рис. 1, а величина $E/E_0 \times 100$, характеризующая среднее число переноса ионов в окисле, в табл. 2. Как видно из данных табл. 2, исследованные окислы в большинстве являются электронными полупроводниками, и лишь в Sm_2O_3 , Eu_2O_3 и Cd_2O_3 при пониженных температурах числа переноса ионов достигают значительных величин.

Из рис. 2 следует, что зависимость электропроводности окислов р.з.э. от парциального давления кислорода P_{O_2} в газовой фазе в координатах $\lg \sigma - \lg P_{\text{O}_2}$ для температуры 1000° в интервале $\lg P_{\text{O}_2} = -2 \div 0$ прямолинейна, т. е. $\sigma \sim P_{\text{O}_2}^{1/n}$, однако величина $1/n$ не постоянна. Для окислов

Таблица 1

Окисел	Содержание основного вещества, % (не менее)	Содержание суммы других определяемых окисей р.з.э., % (не более)	Содержание ($\times 10^2$) прочих контролируемых примесей, % (не более)
Окись неодима	99,5	0,5 (La, Ce, Pr, Sm)	1
Окись самария	99,9	0,1 (Nd, Eu, Gd)	1
Окись европия	99,95	0,05 (Nd, Sm, Gd)	0,5
Окись гадолиния	99,9	0,1 (Eu, Sm, Tb, Y)	1
Окись диспрозия	99,5	0,5 (Tb, Ho, Er, Y)	1
Окись гольмия	99,9	0,1 (Dy, Er, Y)	1
Окись эрбия	99,5	0,5 (Dy, Ho, Tm, Yb)	1
Окись иттербия	99,93	0,07 (Er, Tm, Lu)	1
Окись лютеция	99,9	0,1 (Er, Yb, Tm)	1
Окись иттрия	99,99	$5 \cdot 10^{-3}$ (Dy, Tb)	0,5
Окись скандия	99,9	0,1 (La, Y)	1

неодима, эрбия, гольмия величина $1/n$ близка к $1/6$, для диспрозия равна $1/5,6$, для иттербия $1/8$, а для окислов самария, европия, гадолиния и лютеция с большой точностью получены значения $1/n = 1/4$. Следовательно, все рассматриваемые окислы обладают электронной составляющей проводимости p -типа, при этом характер дефектов у них различен.

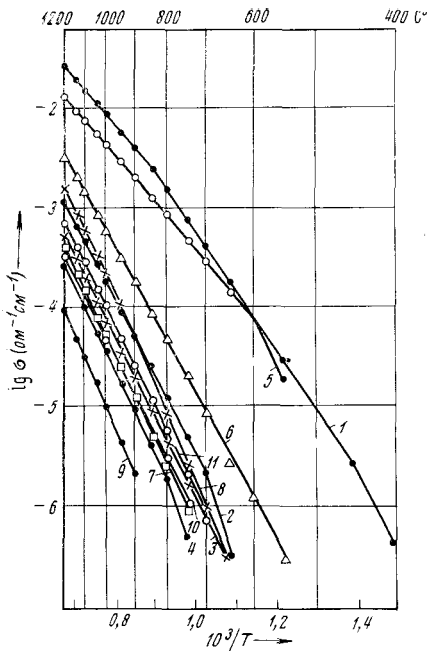


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности окислов р.з.э. 1 — Nd₂O₃; 2 — Sm₂O₃; 3 — Eu₂O₃; 4 — Gd₂O₃; 5 — Dy₂O₃; 6 — Ho₂O₃; 7 — Er₂O₃; 8 — Yb₂O₃; 9 — Lu₂O₃; 10 — Sc₂O₃; 11 — Y₂O₃

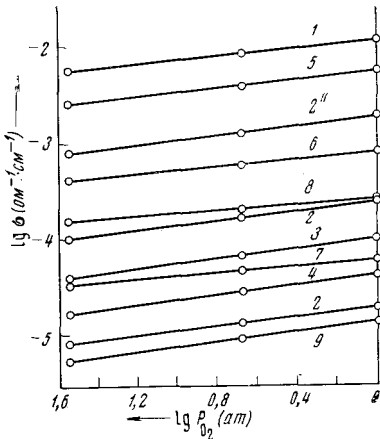


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость электронной составляющей электропроводности окислов р.з.э. от парциального давления кислорода в газовой фазе при 1000°. 1, 3—9 — те же, что на рис. 1; 2, 2', 2'' — Sm₂O₃ при 800, 1000 и 1200° соответственно

На рис. 3 зависимость суммарной электропроводности от парциального давления кислорода выражена в координатах $\sigma - P_{O_2}^{1/n}$, где в качестве величины $1/n$ взято значение, рассчитанное из рис. 2. Построение подобных графиков позволяет определить величину ионной составляющей электропроводности (по отрезку на оси ординат при значении $P_{O_2}^{1/n} = 0$). Из рис. 3 видно, что величина ионной составляющей электропроводности для всех окислов при 1000° незначительна. Это полностью согласуется с результатами исследования характера проводимости методом эд.с. (табл. 2).

Таблица 2

Величина $E/E_0 \times 100$ для окислов р.з.э. при различной температуре (°C)

Окис- лы	650°	700°	750°	800°	850°	900°	950°	1000°	1050°	1100°	1150°	1200°
Nd ₂ O ₃	5,75	6,43	6,17	6,22	5,97	5,38	4,87	4,12	3,91	3,83	3,75	3,00
Sm ₂ O ₃	18	9,8										
Eu ₂ O ₃		40,4	23,4	13,7	8,2							
Gd ₂ O ₃			32,7	18,4	12,7	7,35	3,56	2,40				

Примечание. Для остальных окислов р.з.э. доля ионной проводимости меньше одного процента.

Значение величины $1/n = 1/4$ можно объяснить, если исходить из представления, что в окислах р.з.э. преобладающим типом разупорядочения является полное разупорядочение по Шоттки, катионные вакансии полностью ионизованы и отклонения от стехиометрии достаточно малы (⁹). По-видимому, этот тип разупорядочения характерен для окислов самария, европия, гадолиния и лютеция. Для этих окислов по сравнению с другими следует ожидать наименьшего отклонения от стехиометрии, к тому же они обладают и наиболее низким значением электропроводности (рис. 1).

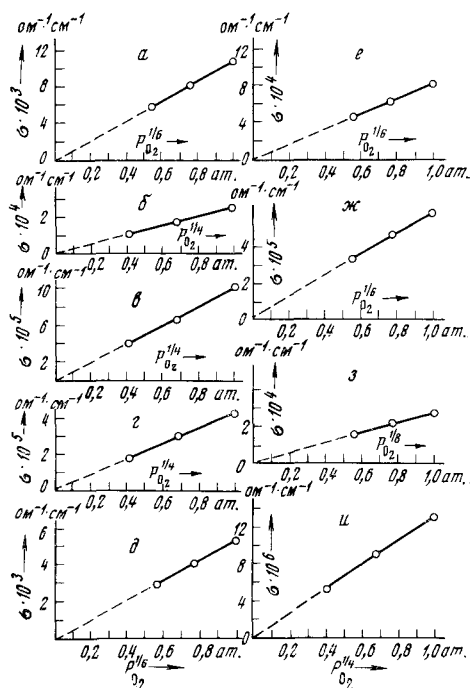


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость электропроводности окислов р.з.э. от парциального давления кислорода в газовой фазе при 1000°C . а — Nd_2O_3 , б — Sm_2O_3 , в — Eu_2O_3 , г — Gd_2O_3 , д — Dy_2O_3 , е — Ho_2O_3 , жс — Er_2O_3 , з — Yb_2O_3 , и — Lu_2O_3 .

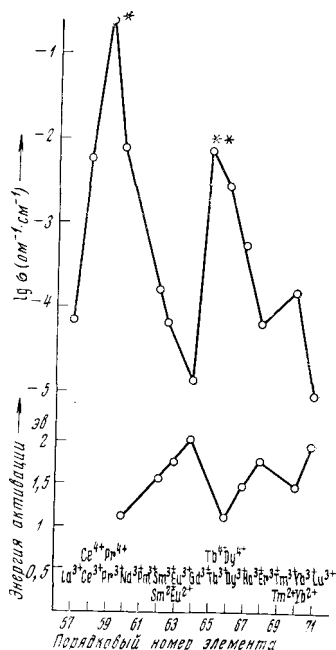
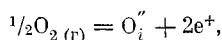


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость электропроводности окислов р.з.э. от их порядкового номера в периодической системе элементов при 1000°C . Звездочка — значения, взятые из (³), две звездочки — из (⁴)

Для окислов неодима, гольмия, эрбия, диспрозия и иттербия, видимо, характерен иной тип разупорядочения. В частности, значение $1/n = 1/6$ может быть получено как результат внедрения ионов кислорода в междоузлия при взаимодействии кристалла с окружающей кислородсодержащей атмосферой:



где O_i'' — ион кислорода в междоузлии. Константа равновесия этого процесса $K_p = [\text{O}_i''] [\text{e}^+]^2 / P_{\text{O}_2}^{1/2}$. Исходя из того, что $[\text{e}^+] = 2[\text{O}_i'']$, и полагая прямо пропорциональную зависимость электропроводности от концентрации дырок, для электропроводности получим выражение $\sigma \sim P_{\text{O}_2}^{1/6}$.

Подобно изменению других физических свойств лантанидов и их соединений (¹⁵, ¹⁶), выявлена периодичность в характере изменения электропроводности окислов р.з.э. в зависимости от порядкового номера элемента (рис. 4), имеющая свое объяснение. Если металл имеет несколько степеней окисления, то электронная проводимость p -типа характерна для окисла, в котором металл находится в более низкой степени окисления. При

этом в общем случае, если условия идентичны, то наибольшую концентрацию электронных дырок, а следовательно, и более высокую электропроводность, будет иметь окисел, металлы которого легче переходит в более высокое валентное состояние.

Для лантанидов наиболее характерна валентность $3+$. Установлено, что в ряду лантанидов наибольшей устойчивостью обладают электронные конфигурации f^0 , f^7 , f^{14} . Именно с этим связывают особую устойчивость трехвалентного состояния лантана, гадолиния и лютеция (образование конфигураций f^0 , f^7 , f^{14} соответственно). Естественно поэтому было ожидать относительно малую электропроводность окислов этих металлов, что и подтверждается экспериментально. На воздухе в окислах церия и празеодима металлы находятся преимущественно в наивысшей степени окисления, равной $4+$ (в соответствии с электронной конфигурацией). Поэтому и электропроводность их по характеру является электронной n -типа, а благодаря относительной неустойчивости этого состояния (легкой потере кислорода окислами) ее величина по сравнению с окисью лантана — существенно большей. При этом из-за меньшей стабильности состояния Me^{4+} в окисле празеодима концентрация Me^{3+} в нем больше, чем в окисле церия. Соответственно электропроводность окисла празеодима выше электропроводности окиси церия.

При переходе к окиси неодима устойчивость иона Me^{4+} повышается настолько, что существование высших окислов неодима вообще спорно (¹⁷). При наших измерениях в атмосфере воздуха образец был представлен окислом Nd_2O_3 , т. е. неодим находился преимущественно в трехвалентном состоянии. Однако тенденция к переходу в состояние Me^{4+} у неодима, несомненно, имеется. Благодаря этому окисел неодима уже обладает электронной проводимостью p -типа, а ее величина довольно значительна. При дальнейшем возрастании порядкового номера элемента от неодима до гадолиния, исходя из этих соображений, следует полагать, что склонность к проявлению степени окисления $4+$ или точнее к присоединению нестехиометрического избытка кислорода должна все больше понижаться, что и подтверждается результатами исследования электропроводности.

Известно, что окислы самария, европия и гадолиния вообще не проявляют валентность больше $3+$, причем самарий и европий проявляют валентность $2+$. Казалось бы, что эти окислы должны быть полупроводниками n -типа, однако факты говорят о том, что они являются полупроводниками p -типа. Аналогичные рассуждения можно привести и для изменения электропроводности окислов в ряду от гадолиния до лютеция.

В изменении энергии активации электропроводности также имеется определенная периодичность (рис. 4). Окислы с большей величиной электропроводности имеют меньшее значение энергии активации.

Институт электрохимии

Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
28 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Зырин, В. А. Дубок, С. Г. Тресвятский, В сборн. Химия высокотемпературных материалов, «Наука», 1967. ² М. Фоёх, С. Р., 220, 11, 509 (1945). ³ З. С. Волченкова, Тр. инст. электрохимии УФАН СССР, в. 9, 139 (1966). ⁴ Y. Wilbert, F. Marion, C. R., 271, 13, 736 (1970). ⁵ Н. П. Богородицкий, В. В. Пасынков, ДАН, 160, № 3, 578 (1965). ⁶ N. M. Tallan, R. W. Vest, J. Am. Ceram. Soc., 49, 8, 401 (1966). ⁷ Л. В. Боровкова, Г. Г. Гордон, Неорганические материалы, 7, 6, 1074 (1971). ⁸ V. B. Tare, H. Schmalzried, Zs. Phys. chem., 43, 5, 30 (1964). ⁹ В. А. Дубок, Л. И. Тюткало, В сборн. Высокотемпературная химия силикатов и окислов, «Наука», 1972. ¹⁰ H. Breuil, N. Dierbomez, C. R., 274, 13, 1282 (1972). ¹¹ J. Rudolph, Zs. Naturforsch., 14a, 8, 727 (1959). ¹² G. M. Schnab, F. Bohla, Zs. Naturforsch., 23a, 10, 1549 (1968). ¹³ С. Ф. Пальгуев, З. С. Волченкова, Тр. инст. химии УФАН СССР, в. 2, 183 (1958). ¹⁴ А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев, Тр. инст. электрохимии УФАН СССР, в. 3, 141 (1962). ¹⁵ Г. В. Самсонов, Укр. хим. журн., 36, 3, 227 (1970). ¹⁶ В. В. Серебрянников, Химия редкоземельных элементов, 1, Томск, 1959. ¹⁷ Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, 3, М., 1969.