

УДК 541.124-16

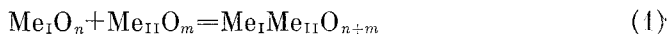
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. ЖУКОВСКИЙ, Е. В. ТКАЧЕНКО, А. Я. НЕЙМАН,
А. Н. ПЕТРОВ

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРИРОДЫ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ И МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИОННОЙ ДИФФУЗИИ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

(Представлено академиком И. В. Тананасевым 14 VII 1975)

Твердофазные взаимодействия между бинарными оксидами



лежат в основе получения важнейших неорганических материалов для новой техники ⁽¹⁾. Как правило, при синтезе сложных оксидов типа молибдатов, вольфраматов, ферритов, алюминатов и других соединений возникающий слой продукта нарушает контакт между исходными фазами уже на начальных стадиях взаимодействия. Процесс переходит в диффузионный режим, т. е. его дальнейшее развитие становится возможным только за счет диффузии через слой твердого продукта взаимодействия по системе разнообразных структурных несовершенств последнего ⁽²⁾. Поэтому выяснение (в зависимости от внешних условий T , P_{O_2}) истинной картины разупорядочения структуры образующихся продуктов и атомных механизмов реакционной диффузии — та единственная физическая основа, которая может привести к сознательному управлению технологическими параметрами синтеза сложных оксидов с комплексом заданных свойств.

В данной работе направленный твердофазный синтез сложных оксидов обсуждается на основе понимания природы дефектности образующихся продуктов, что позволяет увязать механизмы реакционной диффузии с кинетикой синтеза и свойствами получаемых материалов. Механизмы реакционной диффузии процессов (I) рассмотрены с позиций модели Вагнера — Шмальцрида ⁽²⁾ на примере образования молибдатов и вольфраматов двухвалентных металлов со структурами шеелита, перовскита и искаженного вольфрамита и феррита иттрия со структурой перовскита.

Характеристики исходных препаратов и методики исследования механизмов реакционной диффузии и явлений разупорядочения твердых фаз приведены в работах ⁽³⁻⁵⁾.

Осуществление взаимодействий типа (I) предполагает возможность доставки в зону реакции по крайней мере двух компонентов: одного из металлов и кислорода или двух металлов при неподвижном кислороде ⁽²⁾. Таким образом, описание механизма реакционной диффузии требует обсуждения процессов образования точечных дефектов по двум подрешеткам объема фазы (объемный механизм диффузии), или образования точечных дефектов в одной из подрешеток сложного оксида и переноса второго компонента по системе протяженных дефектов и через газовую фазу (смешанный объемно-межкристаллитный механизм диффузии с ускоренным транспортом компонента, движущегося по протяженным дефектам). В этом случае лимитировать скорость диффузионного массопереноса будет менее подвижный из двух перемещающихся компонентов при практически неподвижном третьем компоненте.

Природа дефектов, обуславливающих подвижность компонентов, которые лимитируют диффузионный массоперенос, может быть установлена путем изучения влияния парциального давления кислорода (P_{O_2}) в окружающей газовой атмосфере на кинетику образования сложного оксида при $T = \text{const}$. Если таковыми дефектами являются кислородные вакансии ($V_{O^{z_1}}$) или ионы металлов в междоузельных положениях ($Me_{I_1}^{z_2}$, $Me_{II}^{z_3}$), то увеличение P_{O_2} должно приводить к торможению процесса при прочих равных условиях. Напротив, если реакционную диффузию лимитируют вакансии в подрешетках металлов ($V_{Me_I}^{z_2}$, $V_{Me_{II}}^{z_3}$), то между скоростью синтеза и P_{O_2} должна существовать симбатная связь.

С другой стороны, известно, что при образовании $V_{O^{z_1}}$, $Me_{I_1}^{z_2}$, $Me_{II}^{z_3}$

сложный оксид должен обнаруживать свойства полупроводника n -типа ($\alpha < 0$, $(\partial \ln \kappa / \partial \ln P_{O_2})_T < 0$), а при образовании $V_{Me_I}^{z_2}$ и $V_{Me_{II}}^{z_3}$ — свойства полупроводника p -типа ($\alpha > 0$, $(\partial \ln \kappa / \partial \ln P_{O_2})_T > 0$). Таким образом, независимая информация о природе дефектов, возникающих в структуре оксида, может быть получена путем изучения комплекса его электрических свойств в зависимости от P_{O_2} при $T = \text{const}$ (прежде всего электропроводности κ и коэффициента термо-э.д.с. $\alpha = \partial \Phi / \partial T$).

Следует иметь в виду, однако, что дефекты, ответственные за электрофизические свойства оксида, могут как совпадать, так и быть принципи-

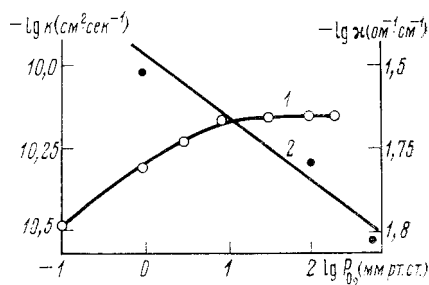


Рис. 1. Изотермические зависимости удельной электропроводности и константы скорости твердофазного синтеза $YFeO_3$ от давления кислорода: 1 — $\kappa = f(P_{O_2})_T$, $T = 1400^\circ$, 2 — $k = f(P_{O_2})_T$, $T = 1340^\circ$

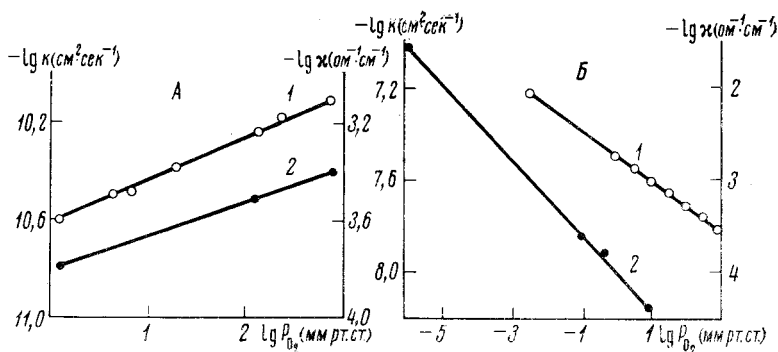


Рис. 2. Изотермические зависимости удельной электропроводности и константы скорости твердофазного синтеза $CaMoO_4$ (А) и $CuMoO_4$ (Б) от давления кислорода. При 700° (А) и 600° (Б). 1 — $\kappa = f(P_{O_2})_T$, 2 — $k = f(P_{O_2})_T$

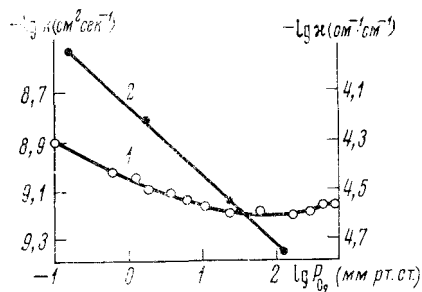
ально отличными от дефектов, ответственных за реализацию диффузионного механизма синтеза (лимитирующих диффузионный массоперенос). В частности, за комплекс электрофизических свойств сложного оксида зачастую ответственны атомные дефекты одной из подрешеток объема фазы («преимущественный» тип дефектов). Именно это обстоятельство позволяет широко применять для анализа явлений атомного разупорядочения метод аппроксимации Броуэра⁽⁶⁾, хотя из общих термодинамических

соображений, естественно, следовало бы учитывать процессы дефектообразования по всем подрешеткам.

В том случае, когда реакционная диффузия обеспечивается наличием атомных дефектов в двух разных подрешетках, тип дефектов наиболее разупорядоченной подрешетки («преимущественный») обуславливает комплекс электрических свойств и может быть установлен электрофизическими методами. Тип дефектов менее разупорядоченной подрешетки (по лимитирующим массоперенос) определяется исследованием кинетики синтеза сложного оксида. Примером такого рода может быть синтез феррита иттрия со структурой перовскита $(^3)$: скорость диффузии в решетке YFeO_3 при $1250\text{--}1340^\circ$ лимитируется подвижностью $\text{V}_{\text{O}^{2-}}$, тогда как в указанных условиях YFeO_3 имеет свойства полупроводника p -типа (рис. 1).

Напротив, «преимущественный» и «лимитирующий» диффузию дефекты могут совпадать, если массоперенос в твердой фазе осуществляется только по одной из металлических подрешеток, а перенос кислорода обеспечивается с достаточными скоростями по системе межкристаллитных границ и через газовую фазу. Например, для молибдатов кальция и стронция со структурой шеелита (полупроводники p -типа) такими дефектами являются $\text{V}_{\text{Mo}^{6+}}(^3)$, а для молибдатов и вольфраматов меди со структурами $\alpha\text{-ZnMoO}_4$, искаженного вольфрамита и искаженного перовскита, а также молибдатов $\text{Fe(III)}(^4)$ — $\text{V}_{\text{O}^{2-}}$ или O_i^{6-} , где $\text{O}=\text{Mo, W}$ (рис. 2).

Рис. 3. Изотермические зависимости удельной электропроводности и константы скорости твердофазного синтеза Sr_3MoO_6 от давления кислорода: 1 — $\kappa=f(P_{\text{O}_2})_T$, 2 — $k=f(P_{\text{O}_2})_T$, $T=980^\circ\text{C}$



Следовательно, понимание механизмов реакционной диффузии, а на этой основе и оптимизация синтеза сложных оксидов предполагает наличие сведений как о преимущественном типе дефектов, определяющем важнейшие свойства получаемого материала, так и о дефектах, лимитирующих скорость диффузионного массопереноса. Рассмотренные выше примеры иллюстрируют частные, предельные модели. Реально, в зависимости от термодинамических условий (T , P_{O_2}), разупорядоченность обеих подрешеток может оказаться и сравнимой, что приводит к суперпозиции частных моделей. Наибольший научный и практический интерес представляют материалы, изменяющиеся при вариациях T и P_{O_2} свои преимущественные и ответственные за диффузию дефекты. К таким материалам, в частности, относятся ортомолибдаты и ортовольфраматы щелочноземельных металлов, обнаруживающие при высоких температурах и низких значениях P_{O_2} свойства полупроводников n -типа, а при низких температурах и высоких P_{O_2} — полупроводников p -типа (рис. 3). Специфика их разупорядочения может быть объяснена изменением при вариациях T и P_{O_2} относительных значений концентраций $\text{V}_{\text{O}^{2-}}$ и $\text{V}_{\text{Me}^{2+}}$, где $\text{Me}=\text{Sr, Ba}$.

Наконец, отметим, что обсужденная система подходов ограничена рассмотрением твердых продуктов, разупорядоченных только наличием точечных дефектов. Между тем развитие твердофазных реакций, особенно при относительно невысоких температурах ($T_{\text{синт}} < 0.5T_{\text{пл}}$), зачастую сопровождается образованием твердых продуктов, находящихся в тонкодисперсном поликристаллическом состоянии и содержащих разнообразные структурные несовершенства различного масштаба. Последнее обеспечивает развитие

ускоренных путей синтеза по иным механизмам. Особенности ускоренных механизмов реакционной диффузии и их значение для технологических и естественных процессов рассмотрены нами в работах (³, ⁵, ⁷).

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

Поступило
20 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. В. Тананаев, Неорганические материалы, т. 7, 361 (1971). ² H. Schmalzried, Festkörperreactionen, Chemie des festen Zustandes, Verlag Chemie, 1971. ³ В. М. Жуковский, Е. В. Ткаченко, А. Н. Петров, Неорганические материалы, т. 6, 1670 (1970). ⁴ В. М. Жуковский, А. Я. Нейман и др., ЖФХ, т. 48, 232 (1974). Деп. ВИНТИ № 6810—73. ⁵ Е. В. Ткаченко, Т. Г. Веселовская и др., Вопросы кинетики и катализа. Межвузовск. сб., Иваново, в. 1, 1973, стр. 137. ⁶ G. Brouwer, Phil. Res. Rep., v. 9, 366 (1954). ⁷ В. М. Жуковский, Ц. М. Райтбурд, Е. В. Ткаченко, ДАН, т. 214, 190 (1974).