

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТОВ $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ (Ln = La, Sm) СО СТРУКТУРОЙ «ДЕФЕКТНОГО» ШЕЕЛИТА

© И. А. Вяткин, М. П. Янчишин, Н. Н. Пестерева, А. Я. Нейман, 2013

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия, garik267@mail.ru

Начиная с 1995 г. Imanaka et al (Japan) опубликовали ~ 20 работ согласно данным которым, вольфраматы $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ (In, Sc, Al) являются доминирующими ионными проводниками по ионам Me^{3+} ($t_{\text{Me}^{3+}} = 1$). Этот вывод был сделан на основании данных единственного метода – электролиза керамики $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ в односекционной ячейке с последующим исследованием состава приэлектродных пространств методом РСМА. Однако Адамсом с соавторами моделированием по методу молекулярной динамики с использованием подхода модифицированного универсального силового поля была выполнена разработка модели разупорядочения, расчеты энергии образования и миграции дефектов и величины проводимости. Согласно полученным результатам, энергетически наиболее легким мотивом разупорядочения является анти-Френкелевское разупорядочение в $\{\text{WO}_4\}^{2-}$ -подрешетке



Оказалось, что расчетная подвижность межузельных дефектов на порядки выше. Поэтому межузельная миграция $\{\text{WO}_4\}_{\text{int}''}$ оказывается доминирующим механизмом переноса для анионов $\{\text{WO}_4\}^{2-}$.

Механизм межузельного ионного переноса в $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ включает ряд важных моментов. Во-первых, соседние с дефектом группы $\{\text{WO}_4\}^{2-}$ несколько смещены из своих регулярных положений, чтобы обеспечить пространство для прохождения $\{\text{WO}_4\}_{\text{int}''}$. Во-вторых, согласно данным моделирования, движение группы $\{\text{WO}_4\}^{2-}$ неизбежно сопровождается вращением тетраэдра.

Поэтому элементарный акт миграции может рассматриваться как перекачивание (rolling) группы $\{\text{WO}_4\}^{2-}$ на новую позицию.

В данном случае весь вращающийся анион $\{\text{WO}_4\}^{2-}$ является ионным носителем. Основываясь на отмеченных особенностях межузельной миграции, авторы остроумно назвали предложенный ими механизм движения $\{\text{WO}_4\}^{2-}$ термином “Rock and Roll”-механизм.

Поскольку структуры $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ являются родственными структуре $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, а, данные о транспортных свойствах и влиянии структуры на характер проводимости в $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ практически отсутствуют в литературе, целью данной работы стало изучение характера проводимости и определения природы носителей заряда в образцах $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$.

Вольфраматы $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ (Me = La, Sm) были получены по стандартной керамической технологии из оксидов металлов Me_2O_3 (Me = La, Sm) и оксида вольфрама WO_3 при ступенчатом повышении температуры (500...1000 °C) с промежуточными перетираниями. Однофазность полученных образцов контролировалась методом РФА.

На первом этапе были изучены температурные зависимости проводимости и рассчитаны эффективные энергии активации (рис. 1). В ходе эксперимента было установлено, что большей проводимостью (значение σ приведено для $T = 950^\circ\text{C}$) обладает $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\sigma = 8,10 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), меньшее значение проводимости наблюдалось у $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\sigma = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). Энергии активации составили соответственно 1,10 эВ и 1,00 эВ.

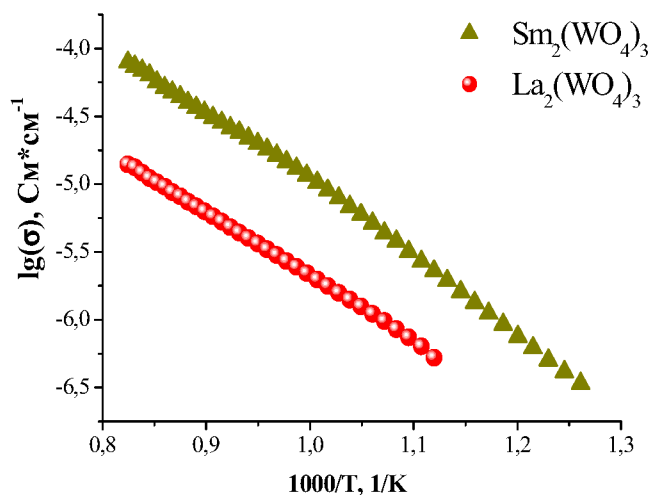


Рис. 1. Температурная зависимость общей проводимости керамики $\text{Ln}(\text{La}, \text{Sm})_2(\text{WO}_4)_3$

Для уточнения природы носителей заряда проведены эксперименты по измерению чисел переноса методом ЭДС. Температурные зависимости ионных чисел переноса для $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Me} = \text{La}, \text{Sm}$) представлены на рис. 2.

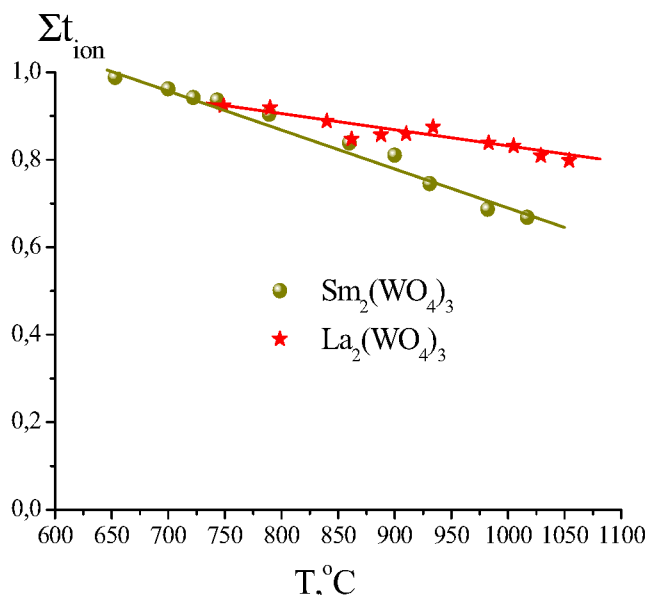


Рис. 2. Температурная зависимость ионных чисел переноса $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Me} = \text{La}, \text{Sm}$)

Числа переноса изучены в интервале температур 650–1050 °C. В данном интервале температур наблюдается незначительное увеличение числа переноса с понижением температуры.

Методом Тубандта изучена природа ионных носителей в вольфраматах $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$, являющихся твердыми электролитами. Опыты проведены в ячейках $(-)\text{Pt}|\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3|\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3|\text{Pt}(+)$ в атмосфере воздуха при температуре 950°C . В экспериментах наблюдали незначительную убыль массы катодной секции, что указывает на основной вклад анионного переноса. Так же стоит отметить, что в ходе данного эксперимента удалось определить значение проводимости на постоянном токе, которая хорошо согласуется со значением проводимости на переменном токе, что говорит об отсутствии поляризации электродов. Согласно литературным данным, основным носителем заряда, вносящим вклад в изменение массы, является ион $\{\text{WO}_4\}^{2-}$ указаний на участие Me^{3+} на участие в $\sigma_{\text{ион}}$ не получено. Используя закон Фарадея и учитывая, что величина $\Delta m(-)$ равна массе WO_3 , перенесенного током из $(-)$ в $(+)$ секцию, рассчитали число переноса ионов $\{\text{WO}_4\}^{2-}$, которые лежат в пределах $t_{\text{wo}_4^{2-}} = 0,005 \dots 0,02$ (рис. 3).

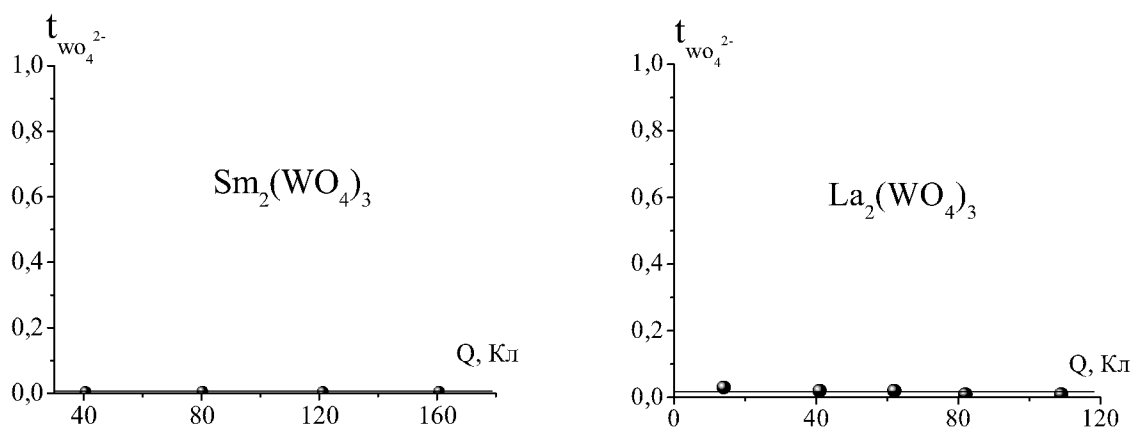


Рис. 3. Числа переноса WO_4^{2-} в $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$

Исходя из полученных данных о величине чисел переноса, можно предположить, что вольфраматы La и Sm являются O^{2-} – проводниками и в них фактически не наблюдается вклада $\{\text{WO}_4\}^{2-}$ в перенос, в отличие от вольфраматов семейства $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$.

В дальнейшем планируется изучение природы проводимости и особенностей структуры «дефектного» шеелита на примере вольфраматов лантаноидов, измерение проводимости в зависимости от активности кислорода, снятие кривых ДСК, вольт-амперных характеристик и высокотемпературного РФА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-01209-а и при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.