

06

О механизме электронной проводимости в метаниобате лантана

© А.П. Пивоварова, В.И. Страхов, В.П. Попов

С.-Петербургский технологический институт

Поступило в Редакцию 17 декабря 2002 г.

Изучены температурные зависимости проводимости в интервале температур от 100 до 1100°С на воздухе образцов метаниобата лантана. Методом блокирующего электрода проведено разделение электронной и ионной проводимостей. С привлечением стандартных термодинамических данных для Nb_2O_5 рассчитана температурная зависимость электронной проводимости для метаниобата лантана. Сделан вывод о применимости термодинамического подхода к расчету температурной зависимости проводимости сложных кислородных соединений при использовании термодинамических данных для оксидов.

Известно, что метаниобат лантана $LaNb_3O_9$ является катион-дефицитным перовскитом кислородно-октаэдрического типа, в структуре которого NbO_6 -октаэдры, являющиеся основным структурным мотивом, связаны вершинами, образуя трехмерный каркас, в кубооктаэдрических полостях которого расположены крупные катионы La^{+3} , занимающие только 1/3 этих позиций [1], что отражает запись формулы в виде $La_{1/3}\square_{2/3}NbO_3$. В работе [2] установлено, что отожженный метаниобат лантана, т.е. стехиометрический, является ионным проводником при низкой (ниже 800 К) температуре за счет переноса катионов La^{+3} по имеющимся в структуре вакансиям, выше этой температуры проводимость электронная. Однако известно, что синтезированные при высоких температурах ниобийсодержащие оксидные соединения всегда частично восстановлены, при этом степень восстановления зависит от температуры, характера газовой среды и времени термообработки.

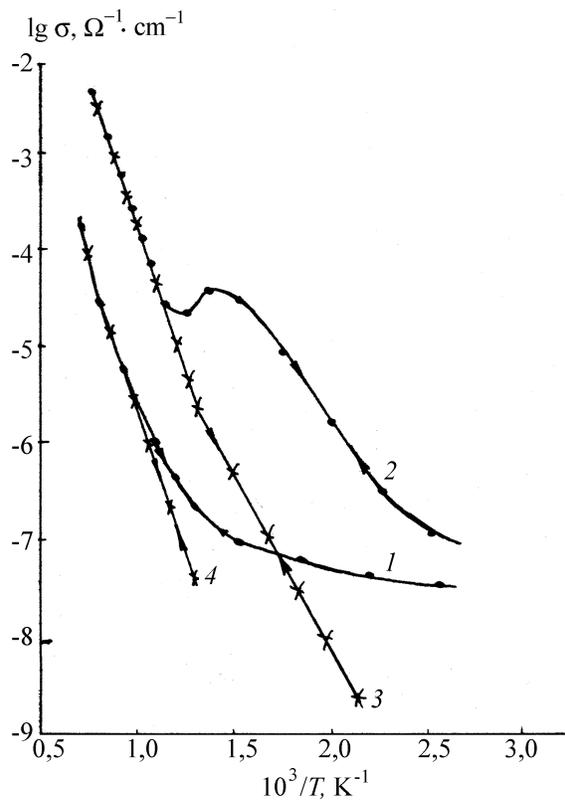
В связи с этим в настоящей работе изучен механизм проводимости как восстановленных образцов $LaNb_3O_{9-x}$, т.е. образцов, закаленных от температуры синтеза, так и отожженных при 350°С в течение 100 h, т.е. стехиометрических $LaNb_3O_9$.

Образцы метаниобата лантана для измерения проводимости изготавливали в виде таблеток диаметром 10–12 mm и толщиной 1–2 mm по керамической технологии из оксидов La_2O_3 и Nb_2O_5 марки ос. ч. путем спекания на воздухе при температуре 900°C в течение 15 h и 1250°C — 10 h с промежуточным перетирианием и воздушной закалкой от конечной температуры. Контроль завершенности синтеза осуществляли рентгенографически (на установке ДРОН-3.0, CuK_α -излучение). Открытая пористость образцов составляла $\sim 1\%$. Электроды на поверхность образцов наносили путем вжигания при 780°C серебряной пасты.

Измерения проводимости делали на воздухе в интервале температур от 100 до 1100°C двухконтактным методом путем ступенчатого нагрева (охлаждения) с шагом 40–50° и выдержкой до наступления равновесного значения проводимости на постоянном и переменном (10³Hz) токах с помощью тераомметра У-63, цифрового омметра ВК-72Е и моста переменного тока Е-82. Проводимость на постоянном токе измеряли в слабых (0.5 V) полях после длительного (до 30 min) спада тока. Беспористые серебряные электроды способствовали блокированию подвижных ионов кислорода, что дало возможность применить поляризационную методику разделения ионной и электронной проводимостей, изложенную в [3]. Согласно этой методике, результаты измерения на переменном токе определяют суммарную проводимость, в то время как на постоянном токе — электронную составляющую. Таким образом: $\sigma_\Sigma = \sigma_1 = \sigma_2 + \sigma_3$, $\sigma_4 = \sigma_2$ (где σ — измерения на переменном токе, σ_2 — электронная составляющая, σ_3 — ионная составляющая, σ_4 — измерения на постоянном токе).

Зависимости $\lg \sigma$ от $1/T$ на переменном токе образцов, отожженных при 350°C и неотожженных (см. рисунок, 1 и 2), существенно отличаются, особенно в низкотемпературной области. Для отожженных образцов (1) наблюдаются два линейных участка с плавным переходом в области 400–600°C, что совпадает с данными [2], согласно которым при низких температурах участок с энергией активации $E^* = 0.2 \text{ eV}$ отвечает ионной проводимости за счет катионов La^{+3} . Выше 600°C зависимости на переменном и постоянном токах совпадают (3, 4), что указывает на чисто электронный характер проводимости в этой области температур с энергией активации 1.6 eV.

Кривая 2 представляет зависимость суммарной (на переменном токе) проводимости от температуры для нестехиометрического образца. Существенное повышение проводимости при нагревании связано с



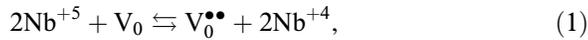
Температурные зависимости электропроводности образцов: 1, 4 — $LaNb_3O_9$ (отожженный при $350^\circ C$ в течение 100 h); 2, 3 — $LaNb_3O_{9-x}$ (неотожженный); 1, 2 — переменный ток, 3, 4 — постоянный ток.

наличием дополнительных носителей тока вследствие электронов и кислородных вакансий у восстановленного образца. Энергия активации при низких ($130-400^\circ C$) температурах составляет $0,65 eV$, что, вероятно, соответствует анионной проводимости, осуществляемой ионами O^{-2} по кислородным вакансиям. Очевидно, в этой области температур анионная проводимость существенно преобладает над катионной. Например, при температуре $300^\circ C$ доля катионной проводимости составляет $\sim 1\%$

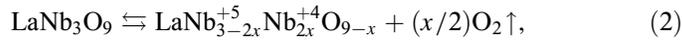
от общей ионной проводимости. На кривой имеется максимум при $\sim 470^\circ\text{C}$, связанный, возможно, с фазовым переходом у $\text{LaNb}_3\text{O}_{9-x}$ типа кристаллографического сдвига, аналогичного возникающим в оксидах $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$, TiO_{2-x} , WO_{3-x} [4], приводящим к исчезновению анионных вакансий, а следовательно и к исчезновению анионной проводимости. И действительно, выше 500°C суммарная проводимость растет экспоненциально ($E^* = 1.4\text{eV}$) и совпадает с участком проводимости, полученной на постоянном токе, что указывает на то, что образец становится чисто электронным проводником. В области предполагаемого фазового перехода несколько меняется также наклон прямой, описывающей электронную проводимость (4), при этом энергия активации уменьшается до 1.0eV . Следует отметить также, что кривые нагревания и охлаждения совпадают в пределах ошибки измерений.

Итак, при восстановлении ниобийсодержащие соединения на воздухе при нагревании частично обратимо теряют кислород и становятся нестехиометричными. При этом, согласно теории дефектов [5], при удалении атома кислорода два электрона локализуются на кислородной вакансии с эффективным нулевым зарядом, т.е. $\text{O}_0 \rightleftharpoons \text{V}_0 + (1/2)\text{O}_2$, где O_0 — кислород в узле с нулевым эффективным зарядом, V_0 — кислородная вакансия с нулевым эффективным зарядом.

Вследствие склонности Nb^{+5} к восстановлению, т.е. к присоединению электронов, два электрона, локализованные на вакансии, оттягиваются двумя соседними, находящимися в кислородных октаэдрах, катионами Nb^{+5} , сообщая им заряд $+4$. При этом вместо двух кислородных октаэдров, центрированных катионами Nb^{+5} , появляются два деформированных октаэдра с катионами Nb^{+4} и одна кислородная вакансия с эффективным зарядом $+2$, т.е. $\text{V}_0 \rightleftharpoons \text{V}_0^{\bullet\bullet} + 2\bar{e}$, где $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ — дважды ионизированная кислородная вакансия. Таким образом, процесс можно описать схемой:



которая соответствует восстановлению Nb^{+5} по реакции:



где x — степень нестехиометричности. Так как ион Nb^{+4} имеет избыточный слабосвязанный электрон, то, вероятно, именно он участвует в электропереносе.

Описанный процесс с точки зрения зонной теории соответствует перебросу двух электронов из валентной $2p$ -зоны кислорода в пустую $4d$ -зону катионов ниобия, т.е. ширина запрещенной зоны (ΔE) должна быть равна энтальпии (ΔH) образования катиона Nb^{+4} .

Сказанное справедливо для всех Nb-содержащих кислородных соединений. Поэтому для описания процессов электропереноса в $LaNb_3O_9$ были использованы термодимические данные для Nb_2O_5 [4]:

$$\Delta H_{298}^0(Nb_2O_5) = 1900 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H_{298}^0(2NbO_2) = 1600 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta S_{298}^0 = 60 \text{ kJ/mol} \quad (\text{для реакции восстановления}).$$

Тогда энтальпия реакции (1), согласно [6], равна:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{298}^0(Nb_2O_5) - \Delta H_{298}^0(2NbO_2) = 300 \text{ kJ/mol} = 3.10 \text{ eV}.$$

Таким образом, ширина запрещенной зоны, вычисленная исходя из термодинамических данных, составляет 3.10 eV , что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными по проводимости для $LaNb_3O_9$, отожженного при низкой температуре, для которого ширина запрещенной зоны равна 3.20 eV ($\Delta E = 2E^*$, где E^* — энергия активации, равная 1.60 eV).

Концентрацию свободных электронов можно определить исходя из закона действующих масс:

$$n = NP_0^{-1/4} K^{1/2} = NP_0^{-1/2} \exp(\Delta S^0/2R) \exp(-\Delta H^0/2RT), \quad (3)$$

где N — концентрация ниобия, P — парциальное давление кислорода. По приближенным оценкам: $N = 1.6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $P \cong 1 \text{ atm}$, $\exp(\Delta S^0/2R) \approx 19$, тогда $n \sim 30 \cdot 10^{22} \cdot \exp(-\Delta H^0/2RT)$. Следовательно,

$$\begin{aligned} \sigma &= n\mu e = 30 \cdot 10^{22} \cdot 0.01 \cdot 10^{-19} \exp(-\Delta H^0/2RT) \\ &= 3 \cdot 10^2 \cdot \exp(-1.55/2RT), \end{aligned} \quad (4)$$

где e — заряд электрона, μ — подвижность электронов, которая, исходя из анализа литературных данных для поликристаллических диэлектриков, а также предполагая прыжковый механизм переноса, оценена нами $\sim 0.01 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

Таким образом, теоретический предэкспоненциальный множитель составляет $3 \cdot 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Экстраполяция экспериментальных данных при $T \rightarrow \infty$ дает близкое значение, равное $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, т.е.

$$\sigma = 10^2 \exp(1.60/2RT). \quad (5)$$

Такое совпадение экспериментальных (5) и теоретических (4) результатов дает основание для применимости термодинамического подхода к расчету температурной зависимости проводимости для хорошо отожженных образцов (т.е. образцов, у которых число кислородных вакансий пренебрежимо мало) некоторых сложных оксидных ниобатов, используя термодинамические данные для Nb_2O_5 . Следует отметить, что по данным [7] для Nb_2O_5 энергия активации составляет 1.39 eV. Энергия активации электронной проводимости восстановленного образца несколько ниже, чем стехиометричного, и составляет 1.4 eV и совпадает с величиной для Nb_2O_5 . Так как понижение энергии активации связано с увеличением степени восстановления, то очевидно, что она выше у Nb_2O_5 , чем у стехиометричного LaNb_3O_9 . Однако авторы [7] длительного низкотемпературного отжига образцов не проводили, поэтому непосредственного сравнения с их данными сделать нельзя.

Вероятно, в силу того что параметры проводимости, экспериментальные для LaNb_3O_9 и теоретические для Nb_2O_5 , одинаковы, катионы лантана существенно не влияют на электронную проводимость метаниобата лантана при высоких ($> 500^\circ\text{C}$) температурах и перескоковый механизм переноса заряда $\text{Nb}^{+4} \rightarrow \text{Nb}^{+5}$ присущ также и ему. Кроме того, известно, что La^{+3} не склонен к восстановлению и не может быть поставщиком электронов. Роль ионов La^{+3} существенна только в низкотемпературной (ниже 500°C) области для отожженных образцов, обеспечивая катионный ток.

Список литературы

- [1] Iver P.N., Smith A.J. // Acta Cryst. 1967. V. 23. N 5. P. 740–746.
- [2] George A.M., Virkar A.N. // J. Phys. Chem. Solids. 1988. N 7. P. 743–751.
- [3] Тихонов П.А., Кузнецов А.М., Кравчинская А.В. // Ж. заводская лаборатория. 1978. № 7. С. 837–838.
- [4] Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. С. 30–225.

- [5] *Кофстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 396 с.
- [6] *Понов В.П.* // ЖПХ. 1992. Т. 65. № 5. С. 1113–1116.
- [7] *Paria M.K., Marti H.S.* // J. Mat. Sci. Let. 1984. Т. 3. N 12. С. 1039–1040.