

УДК 54—31 + 537.226

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛЛЕНИТА $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$

© Канд. хим. наук А.И. Клындюк, канд. хим. наук Е.А. Чижова

УО «Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), г. Минск, Республика Беларусь



Клындюк А.И.



Чижова Е.А.

При помощи импедансной и модульной спектроскопии изучены электрические свойства керамики на основе двойного оксида $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ со структурой силленита. Найдено, что электросопротивление керамики определяется электросопротивлением зерен, при этом величина энергии активации внутризеренной проводимости составляет 0,35 эВ. Установлено, что керамика является электрически однородной, а релаксационные процессы в ней носят дебаевский характер, при этом значения энергии активации релаксации, найденные по результатам импедансной и модульной спектроскопии, одинаковы и составляют 0,35 эВ.

Ключевые слова: силленит, $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$, импедансная спектроскопия, модульная спектроскопия, электрические свойства.

By means of impedance and modulus spectroscopy the electrical properties of ceramics based on the $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ double oxide with sillenite structure had been studied. It had been found that electrical resistivity of ceramics was determined by electrical resistivity of the grains and value of activation energy of electrical conductivity on intragrain electrical conductivity is equal to 0,35 eV. It had been established that ceramics was electrical homogeneous and relaxation processes in it were Debye-like, and values of activation energy of relaxation, obtained using results of impedance and modulus spectroscopy, are the same and equal to 0,35 eV.

Keywords: sillenite, $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$, impedance spectroscopy, modulus spectroscopy, electrical properties.

Введение

Двойной оксид висмута—кобальта $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ представляет интерес как промежуточная фаза при синтезе оксидных термоэлектриков $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_9$ и $(\text{Ca}, \text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, а также как примесная фаза в композиционной керамике на основе этих тройных оксидов [1], в связи с чем исследование различных физико-химических свойств соединения $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ является актуальным и представляет научный и практический интерес.

Двойной оксид висмута—кобальта впервые был получен в работе [2], в которой ему был приписан состав $\text{Bi}_{24}\text{CoO}_{37}$ и найдено, что это соединение кристаллизуется в структурном типе силленита и плавится на воздухе инконгруэнтно при температуре 1063 К. Авторы [3], проанализировав многочисленные кристаллографические исследования соединений со

структурой силленита, показали, что стехиометрическому силлениту соответствует формула $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{4/5-nx}\text{M}_n+5x)\text{O}_{19,2+nx}$, а помимо него могут существовать субстехиометрические силлениты с дефицитной кислородной подрешеткой и сверхстехиометрические, содержащие избыток кислорода.

В работах [4, 5] было найдено, что в квазибинарной системе Bi—Co—O образуется единственный двойной оксид $\text{Bi}_{24}\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{39}$, который имеет кубическую структуру (пр. гр. симм. $I23$) и представляет собой фазу переменного состава $\text{Bi}_{24}\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{39}$ ($0,9 \leq x \leq 2,0$), параметр элементарной ячейки которой для $x = 1,3$ ($\text{Bi}_{24,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_{39}$) составляет $a = 1,01850(3)$ нм. Данное соединение конгруэнтно плавится на воздухе при температуре 1045 К для $x = 0,25$ [5] и образует с оксидами висмута и кобальта эвтектики, температуры которых составляют 1036 и 1039 К [4] соот-

ветственно. По данным [4], $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ выше комнатной температуры не претерпевает структурных фазовых переходов, а температурная зависимость его теплоемкости описывается выражением $C_{p,T} = 1467,87 + 0,299410T - 15888378T^2$ (Дж/(моль · К)).

Авторы [6] изучили магнитные свойства, электросопротивление и термо-ЭДС, а также тепловое расширение не однофазной керамики состава $0,77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0,23\text{Co}_3\text{O}_4$ и магнитные свойства фазы $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$. Согласно их данным, магнитная восприимчивость $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ хорошо описывается законом Кюри—Вейсса с отрицательной парамагнитной температурой ($\Theta = -12,3$ К) и эффективным магнитным моментом $\mu = 5,08\mu_B$. Нами ранее [1] были изучены тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС керамики $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$, найдено, что электропроводность этого двойного оксида носит полупроводниковый характер с энергией активации 0,499 эВ и 0,572 эВ на постоянном и переменном (1 кГц) токе соответственно, а величина его температурного коэффициента линейного расширения составляет $16,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

В настоящей работе при помощи импедансной и модульной спектроскопии изучены электрические свойства спеченной керамики $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ в широком интервале температур и частот переменного электрического тока.

Экспериментальная часть

Керамические образцы состава $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ получали твердофазным методом из Bi_2O_3 (х.ч.) и Co_3O_4 (ч.), взятых соотношении 12:2/3. Тщательно перетертую в агатовой ступке шихту прессоvalи с добавлением $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ под давлением 40 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5—7 мм, которые отжигали на воздухе в течение 12 ч при температуре 973 К. После отжига повторяли операции помола и прессования, при котором образцы под давлением 110—130 МПа прессовали в виде таблеток диаметром 15 мм и толщиной 2—3 мм и далее спекали на воздухе в течение 12 ч при температуре 1013 К. Перед исследованием электрических свойств на противоположных сторонах таблеток формировали серебряные

электроды путем вжигания Ag-содержащей пасты при 1073 К в течение 15 мин.

Полученные образцы двойного оксида висмута—кобальта $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ были аттестованы при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение)), а спектры их импеданса и электрического модуля были получены при помощи измерителя иммитанса E7-25 в широком интервале температур (290—590 К) и частот переменного электрического тока (10^2 — 10^6 Гц).

Результаты и их обсуждение

После завершения синтеза образцы $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ были, в пределах погрешности РФА, однофазными, их структура соответствовала структуре двойного оксида висмута—кобальта [4, 5], а рассчитанное на основании результатов РФА значение параметра элементарной ячейки составило 1,021(1) нм, что близко к литературным данным, согласно которым для $\text{Bi}_{24,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_{39}$ $a = 1,01850(3)$ нм [4, 5]. Кажущаяся плотность керамики составила 7,42 г/см³, что, с учетом значения рентгенографической плотности, равного 9,00 г/см³, отвечает пористости 18 %.

На зависимостях мнимой части импеданса (Z'') от действительной (Z') (диаграммах Найквиста) керамики $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$, полученных при различных температурах (рис. 1 а), наблюдается только одна полуокружность в области высоких частот, начинающаяся из начала координат. Наличие только одной полуокружности на зависимости $Z'' = f(Z')$ указывает на то, что электросопротивление керамики определяется, главным образом, электросопротивлением зерен (R_g), а вклад межзеренных

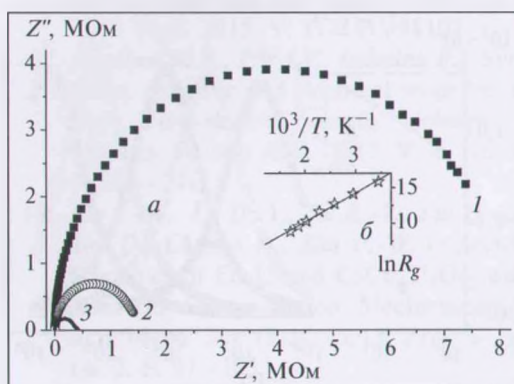


Рис. 1. Зависимости мнимой части импеданса (Z'') от действительной (Z') керамики $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ при температурах 290 К (1), 339 К (2) и 387 К (3) (диаграммы Найквиста), а также температурная зависимость объемного сопротивления (сопротивления зерен) керамики (R_g) в аррениусовских координатах (б)

границ (R_{gb}) и электродных контактов (R_{el}) пренебрежимо мал [7]. Уменьшение размера полуокружностей (величины R_g) при повышении температуры указывает на то, что электропроводность керамики термически активирована и носит полупроводниковый характер. Температурная зависимость электросопротивления зерен подчинялась уравнению Аррениуса $R_g = A \cdot \exp(E_A/R \cdot T)$ (рис. 1 б), а величина энергии активации внутризеренной (объемной) электропроводности керамики (E_A), найденная из зависимости $\ln R_g = f(1/T)$, составила 0,349–0,012 эВ.

Частотные зависимости мнимой части импеданса $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ при различных температурах представлены на рис. 2 а. Как видно, на зависимостях $Z'' = f(\nu)$ имеется всего один максимум, величина которого с ростом температуры уменьшается, положение смещается в сторону высоких частот, а форма практически не изменяется. Отмеченные особенности указывают на протекание в керамике термические активированных релаксационных процессов с единым значением времени релаксации, т.е. релаксационные процессы в $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ носят дебаевский характер [8]. Интен-

сивность максимума на зависимостях $Z'' = f(\nu)$ керамики сильно уменьшается с ростом температуры, указывая на температурную зависимость времени релаксации аррениусовского типа. Величина энергии активации релаксационных процессов, найденная из зависимости $\ln \tau_{Z''} = f(1/T)$ (где $\tau_{Z''}$ — время релаксации, определенное по положению максимума на зависимости $Z'' = f(\nu)$) (рис. 2 б), составила 0,351–0,012 эВ. Наличие единственного пика на частотных зависимостях мнимой части импеданса указывают на то, что релаксационный отклик керамики определяется, главным образом, вкладом ее внутризеренных областей [8].

На рис. 3 а представлены частотные зависимости мнимой части электрического модуля керамики $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$, на которых при всех температурах наблюдается один пик. Диапазон частот ниже пика определяет область, в которой носители заряда способны перемещаться на большие расстояния, а диапазон часто выше пика отвечает ситуации, когда носители заряда ограничены стенками потенциальной ямы и способны перемещаться только на короткие расстояния [7]. С ростом температуры положение пика (максимума) на зависимостях $M'' = f(\nu)$ смещается в сторону высоких частот, из чего следует, что диэлектрическая релаксация в $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ термически активирована. Заметной асимметрии пиков M'' не наблюдается, а величина ширины пиков на его полувысоте составляет около 1.2 декады, что близко к идеальному дебаевскому отклику (1.14 декады), на основании чего можно заключить, что релаксационные процессы в керамике носят дебаевский характер [7, 9]. Низкие значения M'' при низких частотах указывают на то, что вклад электродных процессов в поляризацию материала пренебрежимо мал. Значение энергии активации релаксации, определенное из зависимости $\ln \tau_{M''} = f(1/T)$ (где $\tau_{M''}$ — время релаксации, определенное по положению максимума на зависимости $M'' = f(\nu)$) (рис. 3 б), составило $0,351 \pm 0,009$ эВ, что, в пределах погрешности, совпадает со значениям энергии активации релаксации, найденным на основании результатов импедансной спектроскопии, а также со значением энергии активации объемной (внутризеренной) электро-

Рис. 2. Частотные зависимости мнимой части импеданса (Z'') керамики $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ (а) при температурах 290 К (1), 339 К (2), 387 К (3), 438 К (4), 494 К (5) и 585 К (6). На врезке (б) дана температурная зависимость времени релаксации ($\tau_{Z''}$) в координатах $\ln \tau_{Z''} = f(1/T)$

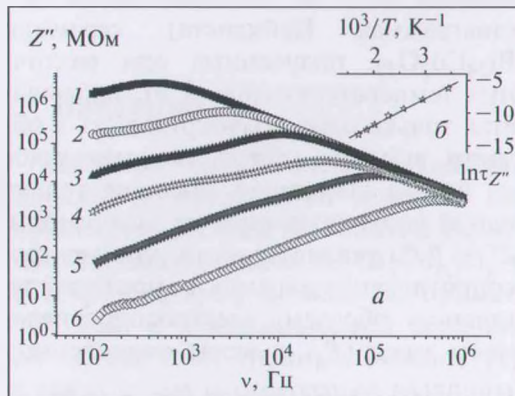
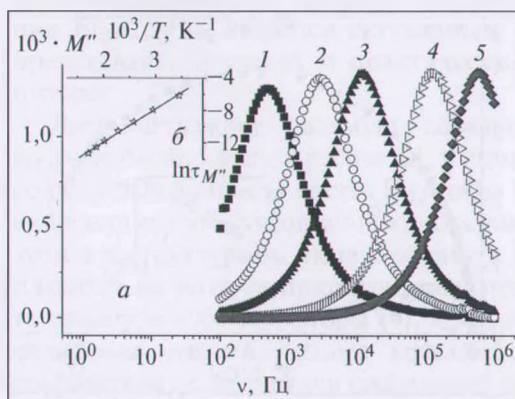


Рис. 3. Частотные зависимости мнимой части электрического модуля (M'') керамики $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ (а) при температурах 290 К (1), 339 К (2), 387 К (3), 438 К (4) и 585 К (5). На врезке (б) дана температурная зависимость времени релаксации ($\tau_{M''}$) на зависимости $M'' = f(\nu)$ в координатах $\ln \tau_{M''} = f(1/T)$



проводности изученной керамики, что указывает на то, что носители заряда в процессе релаксации преодолевают одинаковый энергетический барьер.

Частотные зависимости приведенных мнимых частей импеданса (Z''/Z''_{\max}) и электрического модуля (M''/M''_{\max}) керамики $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ приведены на рис. 4. Совпадение положений максимумов на зависимостях $Z''/Z''_{\max} = f(\nu)$ и $M''/M''_{\max} = f(\nu)$ подтверждает высказанные раньше предположения о том, что релаксационный процесс в исследованной керамике носят дебаевский характер, а также указывает на то, что при высоких температурах в ней преобладает перенос носителей заряда на большие расстояния, тогда как вкладом их переноса на малые расстояния можно пренебречь [10].

Заключение

Твердофазным методом синтезирована керамика на основе двойного оксида висмута—кобальта $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ со структурой силленита, при помощи импедансной и модульной спектроскопии изучены ее электрические свойства. Установлено, что электросопротивление керамики определяется преимущественно электропротивлением зерен, а вклад межзеренных границ и электродных процессов пренебрежимо мал; при этом величина энергии активации внутризеренной (объемной) электропроводности керамики составляет 0,35 эВ. На основании спектроскопических исследований установлено, что релаксационные процессы в керамике носят дебаевский характер, а значения энергии активации релаксации, найденные на основании результатов импедансной и модульной спектроскопии, одинаковы и составляют 0,35 эВ.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Клындюк А.И., Красуцкая Н.С.* Тепловое расширение и электрические свойства двойных оксидов $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$, Bi_2CaO_4 и $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 30—35.

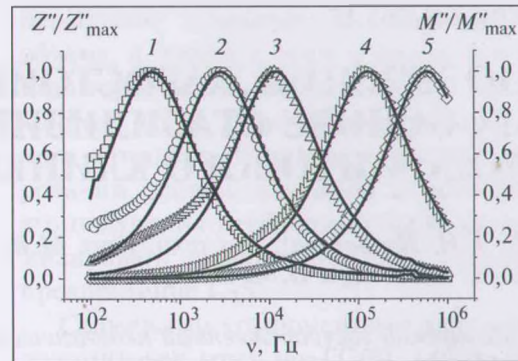


Рис. 4. Частотные зависимости приведенных мнимых частей импеданса (Z''/Z''_{\max}) (символы) и электрического модуля (M''/M''_{\max}) (линии) керамики $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ (а) при температурах 290 К (1), 339 К (2), 387 К (3), 494 К (4) и 585 К (5)

2. *Rozaj-Brvar A., Trontelj M., Kolar D.* The $\text{Bi}_{24}\text{CoO}_{37}$ compound and the Bi_2O_3 — CoO system // J. Less-Common Metals. 1979. V. 68. P. 7—14.

3. *Valant M., Suvorov D.A.* Stoichiometric Model for Sillenites // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 3471—3476.

4. *Jankovsky O., Sedmidubsky D., Sofder Z.* Phase Diagram of the Pseudobinary System Bi—Co—O // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. No. 13—14. P. 2699—2704.

5. *Jankovsky O., Sedmidubsky D., Sofer Z., Capek J., Ruzicka K.* Thermal properties and homogeneity range of $\text{Bi}_{24+x}\text{Co}_{2-x}\text{O}_{39}$ ceramics // Ceramics—Silikaty. 2013. V. 57. No. 2. P. 83—86.

6. *Аплеснин С.С., Удод Л.В., Ситников М.Н., Великанов Д.А., Горев М.В., Молоков М.С., Галяс А.И., Янушкевич К.И.* Магнитные и электрические свойства кобальтита висмута $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ с зарядовым упорядочением // Физ. тв. тела. 2012. Т. 54. Вып. 10. С. 1882—1890.

7. *Miah M.J., Akhter Hossain A.K.M.* Magnetic, Dielectric and Complex Impedance Properties of $x\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ — $(1-x)$ $\text{BiFe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_3$ Multiferroic Ceramics // Acta Metal Sin. (Engl. Lett.). 2016. V. 29. Iss. 6. P. 505—517.

8. *Kumari S., Ortega N., Kumar A., Pavunni S.P., Hubbard J.W., Runaldi C., Srinivasan G., Scott J.F., Katiyar R.S.* Dielectric anomalies due to grain boundary conduction in chemically substituted BiFeO_3 // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 114102.

9. *Koroleva M.S., Piir I.V., Istomina E.I.* Synthesis, structure and electrical properties of Mg-, Ni-codoped bismuth niobates // Chimica Techno Acta. 2017. V. 4. No. 4. P. 231—241.

10. *Liu J.-W., Lu D.-Y., Yu X.-Y., Liu Q.-L., Tao Q., Change H., Zhu P.-W.* Dielectric Properties of Eu-Doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with Different Compensation Mechanisms // Acta Metal Sin. (Engl. Lett.). 2017. V. 30. Iss. 2. P. 97—103.