

УДК 548.4

Ионный перенос и дефектная структура в двойном оксиде висмута-германия $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20-x}$

**А.Ф. Шиманский, М.Н. Васильева,
А.С. Самойло, К.Н. Фомина***

*Сибирский федеральный университет
Институт цветных металлов и материаловедения,
Россия 660025, Красноярск, пр. Красноярский рабочий, 95¹*

Received 3.06.2011, received in revised form 10.06.2011, accepted 17.06.2011

Исследована электрическая проводимость двойного оксида висмута-германия $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20-x}$ при нагревании в атмосфере воздуха и изменении состава газовой среды. На основании полученных данных рассчитаны коэффициент химической диффузии кислорода и степень нестехиометричности соединения, находящегося в равновесии с кислородом среды воздуха.

Ключевые слова: двойной оксид висмута-германия, отклонение от стехиометрии, электропроводность, диффузия.

Введение

В настоящее время быстрыми темпами растет применение разупорядоченных фаз в качестве ионопроводящих материалов при конструировании твердотельных электрохимических устройств. К числу таких фаз принадлежат соединения на основе полторного оксида висмута, отличительной особенностью которых является нестехиометричность состава по кислороду. Одним из наиболее изученных соединений данного класса считается двойной оксид висмута-германия $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20-x}$ со структурой силленита. Как показано в работе [1], нестехиометричность его состава обусловлена доминированием двукратно ионизированных кислородных вакансий. Максимальное отклонение от стехиометрии X , составляющее $\sim 0,01$ при температуре 973 К, достигается при понижении парциального давления кислорода до 10^{-3} Па [1].

При изучении нестехиометрии $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20-x}$ постулировалось, что отоженный при высокой температуре в среде воздуха (или кислорода) образец имеет комплектный состав, что является грубым приближением. До сих пор с аналогичной степенью неопределенности состава приходится иметь дело в подавляющем большинстве исследований по стехиометрии. В связи с этим целью настоящей работы стало определение степени нестехиометричности двойного оксида

* Corresponding author E-mail address: fominakn@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

висмута-германия, находящегося в равновесии с кислородом среды воздуха, по результатам исследования ионного переноса в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20-x}$.

Методика эксперимента

Монокристаллы двойного оксида висмута-германия выращивали по методу Чохральского. Электрические измерения проводили на образцах кубической формы с величиной ребра 5 мм. Для идентификации фазового состава образцов применяли метод рентгеновского фазового анализа. Съемку дифрактограмм осуществляли на автоматизированном рентгеновском оборудовании фирмы Shimadzu.

Электроды на образцы наносили вжиганием серебряной пасты. Электропроводность измеряли двухзондовым методом с помощью мостовой схемы с генератором прямоугольных импульсов. Частота следования импульсов равнялась 70 кГц. Эта схема позволяла по экрану осциллографа компенсировать только активную составляющую сопротивления ячейки. Погрешность измерения была $\sim 1\%$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена в простых и полулогарифмических координатах температурная зависимость удельной электрической проводимости (σ) $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20-x}$, находящегося в среде воздуха.

Из приведенных данных следует, что σ кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20-x}$ возрастает с температурой в интервале 673–873 К от $2,17 \times 10^{-7}$ до $1,45 \times 10^{-5}$ См/см. Кажущаяся энергия активации электрической проводимости, рассчитанная по уравнению Аррениуса, составляет 120 кДж/моль.

Установлено, что удельная электрическая проводимость $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20-x}$ зависит также от парциального давления кислорода в газовой фазе. Например, при замене атмосферы воздуха на смесь газов CO и CO_2 , в которой при температуре 873 К расчетное значение P_{O_2} равно 10^{-20} Па, удельная электрическая проводимость изменяется, как показано на рис. 2.

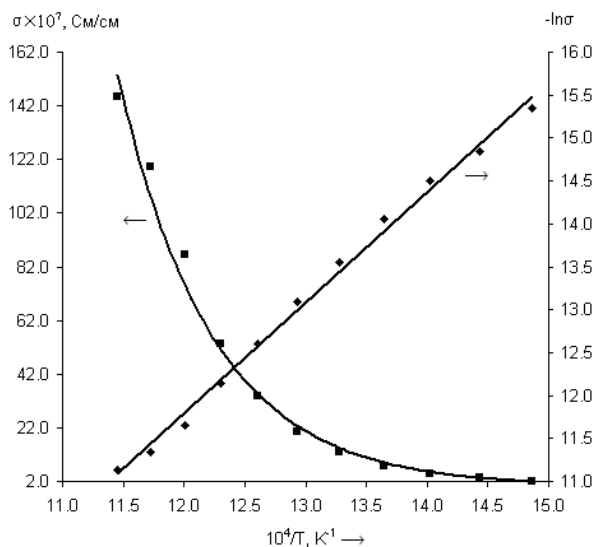


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электрической проводимости $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20-x}$ в среде воздуха

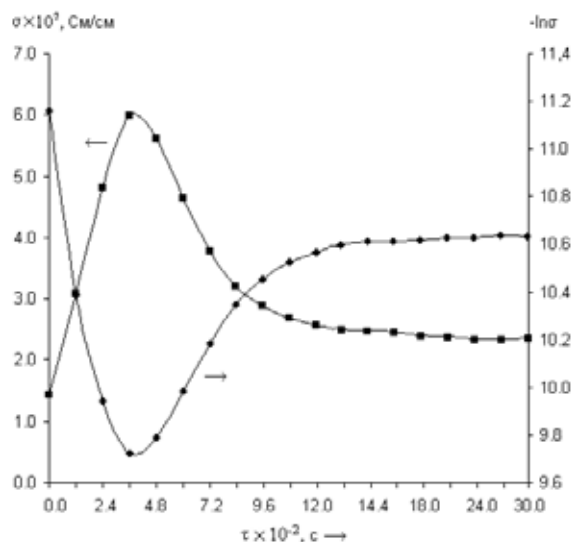


Рис. 2. Изменение удельной электрической проводимости при замене атмосферы воздуха на смесь газов CO и CO₂ при температуре 873 К

Из приведенных данных следует, что в начальный период времени удельная электрическая проводимость Bi₁₂GeO_{20-x} возрастает от 1,42×10⁻⁵ до 5,99×10⁻⁵ См/см, затем уменьшается до 2,34×10⁻⁵ См/см.

Чтобы объяснить полученные данные, рассмотрим взаимодействие кристалла Bi₁₂GeO_{20-x} с окружающей средой при высокой температуре. В условиях равновесия химический потенциал газообразного кислорода μ_{O₂}^I равен химическому потенциалу кислорода, входящего в состав образцов μ_{O₂}^{II}. Очевидно, что при фиксированной температуре существует только одно значение парциального давления кислорода, которое отвечает равновесному:

$$P_{O_2} = \exp\left(\frac{\mu_{O_2}^{II} - \mu_{O_2}^0}{RT}\right).$$

Здесь μ_{O₂}⁰ – химический потенциал чистого кислорода при нормальном давлении P_{O₂} = 0,1 МПа. Если парциальное давление кислорода в газовой фазе меньше равновесного, кристалл теряет кислород до выравнивания химических потенциалов μ_{O₂}^I и μ_{O₂}^{II}. Таким образом, при отжиге образца германосилленита в атмосфере газов CO и CO₂ при низком парциальном давлении кислорода происходит удаление его из анионных позиций в кристаллической решетке германосилленита.

При этом параллельно протекают два процесса, оказывающие влияние на электропроводность и получившие отражение на рис. 3. Во-первых, происходит увеличение концентрации дефектов нестехиометрического происхождения, которыми являются вакансии кислорода [1], при этом электрическая проводимость возрастает (кривая 1 на рис. 3). Во-вторых, наблюдается уменьшение концентрации ионов кислорода O²⁻, участвующих в электропереносе, что должно приводить к уменьшению электропроводности (кривая 2 на рис. 3). Оба процесса есть следствия диффузии кислорода в исследуемом образце.

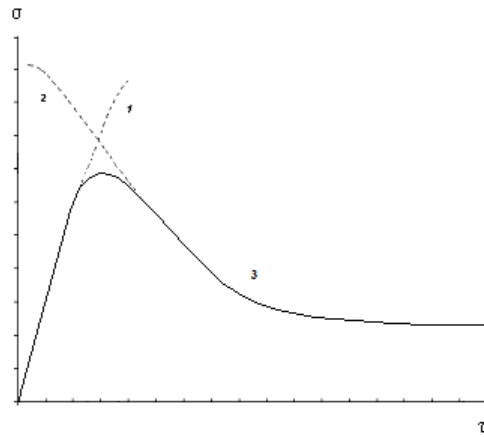


Рис. 3. Схема изменения удельной электрической проводимости при изменении состава газовой среды: изменение электропроводности вследствие увеличения концентрации дефектов нестехиометрического происхождения (1); изменение электропроводности вследствие уменьшения концентрации подвижных ионов кислорода O^{2-} (2); результирующая кривая (3)

По полученным данным можно рассчитать коэффициент химической диффузии кислорода, воспользовавшись уравнением Вагнера (Wagner) [2],

$$\ln \left(1 - \frac{\Delta\sigma_\tau}{\Delta\sigma_\infty} \right) = \ln B - \frac{\tilde{D}\tau}{K}, \quad (1)$$

где K – коэффициент формы,

$$K = \frac{1}{\pi^2 \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right)},$$

\tilde{D} – коэффициент химической диффузии; B – константа; $\Delta\sigma_\tau$ – изменение электропроводности в течение времени τ ; $\Delta\sigma_\infty$ – конечное изменение электропроводности.

Расчеты по восходящей и ниспадающей ветвям, то есть в условиях преобладания того или иного режима, приводили к идентичным результатам. Рассмотрим результаты расчетов по участку графика на стадии уменьшения электрической проводимости образца. На рис. 4. изображена соответствующая кривая в полулогарифмических координатах, сдвинутая в начало координат.

Из уравнения (1) следует, что значение коэффициента химической диффузии \tilde{D} можно определить по углу наклона графика в координатах $\ln \left(1 - \frac{\Delta\sigma_\tau}{\Delta\sigma_\infty} \right) = f(\tau)$, приведенного на рис. 5.

По полученным данным в регулярной области [3] рассчитан коэффициент химической диффузии кислорода \tilde{D} , значение которого при температуре 873 К составило $21,1 \times 10^{-6}$ см²/с.

Интерпретируя величину энергии активации электропереноса как энергию миграции, можно получить следующее уравнение для коэффициента химической диффузии кислорода в нестехиометрическом соединении $Bi_{12}GeO_{20-x}$:

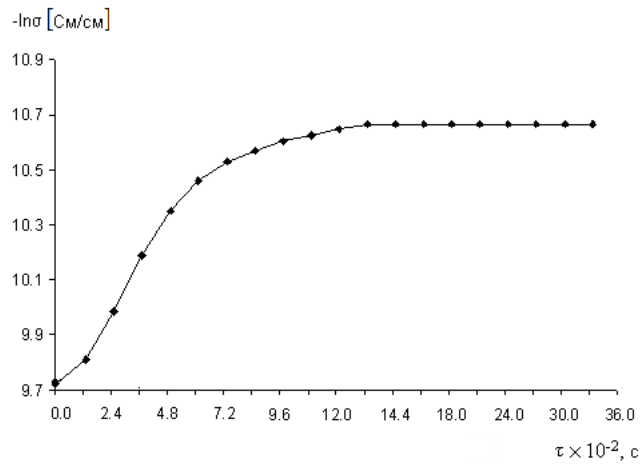


Рис. 4. Приведенный график изменения удельной электрической проводимости при замене атмосферы воздуха на смесь газов CO и CO₂ при температуре 873 К

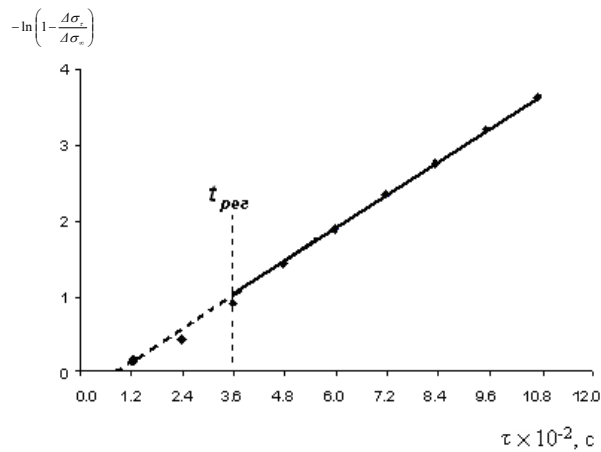


Рис. 5. График для расчета коэффициента химической диффузии

$$\tilde{D} = 87,7 \exp\left(-\frac{120 \text{ кДж/моль}}{RT}\right), \text{ см}^2/\text{с}. \quad (2)$$

Известно, что коэффициент химической диффузии \tilde{D} и коэффициент самодиффузии D^* кислорода связаны соотношением

$$D^* = \tilde{D} [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (3)$$

где $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ – относительная концентрация кислородных вакансий.

В то же время согласно уравнению Нернста–Эйнштейна

$$D^* = \frac{kT}{q_i^2 N_i} \sigma t_i, \quad (4)$$

где σ – удельная электрическая проводимость образца, t_i – ионное число переноса, N_i – концентрация дефектов, участвующих в ионном транспорте, в нашем случае – вакансий кислорода.

Комбинация уравнений (3) и (4) с учетом очевидного соотношения

$$N_i = N_{AT} [V_O^{\bullet\bullet}],$$

где N_{AT} – общее число атомов кислорода в единице объема, значение которого для $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20-x}$ составляет $4 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$, приводит к выражению

$$N_i = \sqrt{\frac{kT\sigma t_i N_{AT}}{\tilde{D}q_i^2}}, \quad (5)$$

позволяющему оценить концентрацию дефектов в образце германосиллениита, находящегося в равновесии с кислородом среды воздуха. Для этого необходимо воспользоваться значениями σ , изображенными на рис. 1.

Недостающую для расчета величину ионного числа переноса t_i определяли по графику, представленному на рис. 4, полагая, что при отжиге в смеси газов CO и CO₂ при низком парциальном давлении кислорода происходит переход от смешанной (ионно-электронной) к электронной проводимости по принципу «блокирующих электродов».

Расчет проводили по формуле

$$t_i = 1 - \sigma_e / \sigma, \quad (6)$$

где σ_e , σ – электронная составляющая электропроводности и величина суммарной (ионно-электронной) электрической проводимости, соответственно.

Рассчитанное по формуле (6) значение ионного числа переноса при температуре 873 К равно $\sim 0,6$.

По результатам расчетов с использованием экспериментальных данных и выражения (5) установлено, что концентрация кислородных вакансий в двойном оксиде висмута-германия $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20-x}$, находящегося в равновесии с кислородом среды воздуха, составляет $\sim 0,36 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ или $\sim 0,0009$ ат. д. кислорода, т.е. приблизительно 0,09 % от общего числа кислородных узлов. Соответствующая степень отклонения от стехиометрии $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20-x}$ равна 0,018, что коррелирует со значением X, определенным в работе [1].

Поскольку ионный перенос является следствием дефектной структуры и нестехиометричности твердых тел, т.е. факторов, которые зависят от параметров, характеризующих взаимодействие атомов, значительный интерес представляет взаимосвязь ионной составляющей электропроводности сложных висмутсодержащих оксидов с теми или иными характеристиками химической связи в кристалле. При рассмотрении родственных соединений типа Bi–M–O в качестве параметра межатомного взаимодействия можно принять степень ионности (ζ) химической связи [4]. Для оценки степени ионности можно воспользоваться значениями электроотрицательности (χ) атомов, входящих в состав соединения, по шкале Полинга [5], при этом значения ζ вычисляли по формуле:

$$\zeta = \frac{\chi_M - \chi_O}{\chi_M + \chi_O},$$

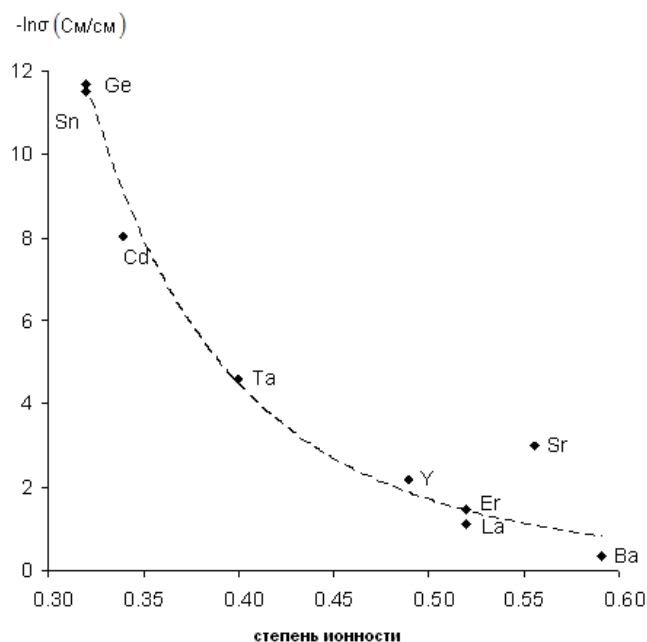


Рис. 6. Зависимость электропроводности от степени ионности связи М–О в сложных оксидах висмута

где χ_M – электроотрицательность металла; χ_O – электроотрицательность кислорода [4].

Результаты сравнения степени ионности со значениями удельной электропроводности соединений типа $Bi-M-O$ приведены на рис. 6.

Значения электропроводности взяты из работы [6] либо получены нами [7, 8].

Установлено, что в ряду фаз, кристаллизующихся на основе оксида висмута, расположенных в порядке возрастания ионной проводимости, степень ионности возрастает от 0,32 до 0,59.

На основе обнаруженной закономерности возможно прогнозирование ионопроводящих свойств сложных висмутсодержащих оксидов.

Заключение

Степень отклонения от стехиометрии X состава двойного оксида висмута-германия $Bi_{12}GeO_{20-X}$, находящегося в равновесии с кислородом среды воздуха при температуре 873 К, равна 0,018.

Степень отклонения от стехиометрии и ионная составляющая электропроводности сложных висмутсодержащих оксидов коррелируют с величиной степени ионности химической связи.

Список литературы

1. Шиманский А.Ф. Нестехиометрия германата и силиката висмута со структурой силленита // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 9. С. 1313–1316.
2. Childs P.E., Laub L.W., Wagner J.B. Chemical diffusion in nonstoichiometric compounds. Proceedings of the British Ceramic Society. 1971. 19. P. 30.

3. Кондратьев Г.М. Регулярный тепловой режим. М.: Госиздательство технической литературы, 1954. 408 с.
4. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
5. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974. 846 с.
6. Sammes N.M., Tompaett G.A., Nafe H., Aldinger F. Bismuth Based Oxide Electrolytes – Structure and Ionic Conductivity // Journal of the European Ceramic Society. 1999. № 19. P. 1801–1826.
7. Самойло А.С., Шиманский А.Ф., Кирик С.Д. Зависимость электропроводности двойных оксидов висмута – лантана и висмута – эрбия от парциального давления кислорода // Вестник КГУ. 2006. №2. С. 97–99.
8. Kirik S.D., Shimanskiy A.F., Koryagina T.I. Crystal structure investigation and conductivity of binary bismuth-cadmium oxide Bi_2CdO_4 // Solid State Ionics. 122. 1999. P. 249–254.

Ionic Transport and Defect Structure of the Bismuth-Germanium Double Oxide $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20-x}$

**Alexander F. Shimansky, Mariya N. Vasilyeva,
Alexander S. Samoylo and Kseniya N. Fomina**
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Bismuth-germanium double oxide $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20-x}$ electrical conductivity during heating in the air atmosphere and gas phase composition changing was researched. On the base of this data oxygen chemical diffusion coefficient and degree of nonstoichiometry of compound, balanced with air environment oxygen, were calculated.

Keywords: bismuth-germanium double oxide, deflection from the stoichiometry, electrical conductivity, diffusion.
