

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.135.4

### ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛА $\text{Bi}_{12}(\text{V}, \text{Bi})\text{O}_{20+\delta}$ ( $\delta = 0.27$ ) СО СТРУКТУРОЙ ТИПА СИЛЛЕНИТА

© 2012 г. Н. И. Сорокин

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: sorokin@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 01.03.2012 г.

Методом импедансной спектроскопии исследована ионная проводимость нестехиометрического монокристалла  $\text{Bi}_{12}(\text{V}_{0.89}\text{Bi}_{0.03})\text{O}_{20.27}$  со структурой типа силленита, значение проводимости которого при 673 К равно  $2 \times 10^{-3}$  См/см, что на  $\sim 2$  порядка выше электропроводности монокристалла оксидного суперионного проводника  $\text{Zr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.94}$ . Из кристаллохимического анализа следует, что ионный транспорт в  $\text{Bi}_{12}(\text{V}_{0.89}\text{Bi}_{0.03})\text{O}_{20.27}$  обусловлен дополнительными ионами  $\text{O}^{2-}$ , возникающими вследствие кислородной нестехиометрии.

#### ВВЕДЕНИЕ

Индивидуальные соединения  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  ( $M^{4+} = \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ ) со структурой типа силленита образуются при взаимодействии оксида висмута с оксидами элементов, способных иметь четвертую координацию по кислороду. Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  изоструктурны метастабильной объемноцентрированной кубической форме  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (пр. гр. *I23*), обладают диэлектрическими свойствами и характеризуются разнообразием физических эффектов (пьезоэлектрическим, электро- и магнитооптическим, оптической активностью, фотопроводимостью и фоторефракцией) [1]. В кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  тетраэдрические позиции *M* могут быть статистически заселены изоморфными смесями катионов  $M^{n+}$  ( $n = 2-5$ ) с сильно различающимися ионными радиусами, что приводит к обширному классу нестехиометрических силленитов (твердых растворов)  $\text{Bi}_{12}M_x\text{O}_{20+\delta}$ .

На атомарном уровне механизмы необычайно широкого изоморфизма по катионам *M* в кристаллах  $\text{Bi}_{12}M_x\text{O}_{20+\delta}$  рассмотрены в [2]. Показано, что решающую роль в существовании обширного класса изоморфных соединений типа силленита играет висмут-кислородная подрешетка. Особенности структуры силленитов определяются степенью окисления *M*-катионов. Замена катионов одного сорта  $M^{4+}$  изоморфными смесями катионов  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ ,  $M^{4+}$  и  $M^{5+}$  приводит к кислородной нестехиометрии соединений  $\text{Bi}_{12}M_x\text{O}_{20+\delta}$  за счет образования вакансий кислорода в позициях  $\delta$ с пр. гр. *I23* или размещения дополнительного кислорода в позициях *6b*.

В [3] рассмотрены модели строения разных нестехиометрических кристаллов семейства силленита в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  и установлена принципиальная возможность нахождения атомов *Bi* в

центрах тетраэдров  $[\text{BiO}_4]$ . Среди исследованных ванадийсодержащих силленитов особый интерес представляет единственный кислород-избыточный твердый раствор  $\text{Bi}_{12}(\text{V}_{0.89}^{5+}\text{Bi}_{0.03}^{3+})\text{O}_{20.27}$ , кристаллическое строение которого детально изучалось [4] методом прецизионного нейтронографического исследования. Нейтронографический метод позволил надежно установить структурные параметры атомов кислорода и с большой точностью определить процентное содержание катионов *V* и *Bi* в тетраэдрической позиции структуры. Найдено, что в не полностью заселенных тетраэдрических позициях *M* находятся трехвалентные катионы висмута и эффективная усредненная валентность катионов *M* равна 4.54+.

Цель настоящей работы – исследование электропроводности нестехиометрического монокристалла  $\text{Bi}_{12}(\text{V}_{0.89}\text{Bi}_{0.03})\text{O}_{20.27}$  и выявление связи между процессом электропроводности и атомным строением этого кристалла.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Монокристаллы получены методом гидротермального синтеза, который проводили путем взаимодействия  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (из щелочных растворов) при 300°C и давлении  $\sim 5 \times 10^7$  Па с последующей перекристаллизацией кристаллов спонтанного зарождения на затравку. Оранжевый цвет выращенных монокристаллов обязан присутствию ионов  $\text{V}^{5+}$ . Монокристаллы структурно аттестованы методом нейтроноструктурного анализа [4] в Институте кристаллографии РАН. Они принадлежат к структурному типу силленита (пр. гр. *I23*) с параметром элементарной ячейки  $a = 10.247(8)$  Å [4] и пикнометрической плотностью  $\rho = 8.89$  г/см<sup>3</sup> [5] (для сравнения соответствующие характери-

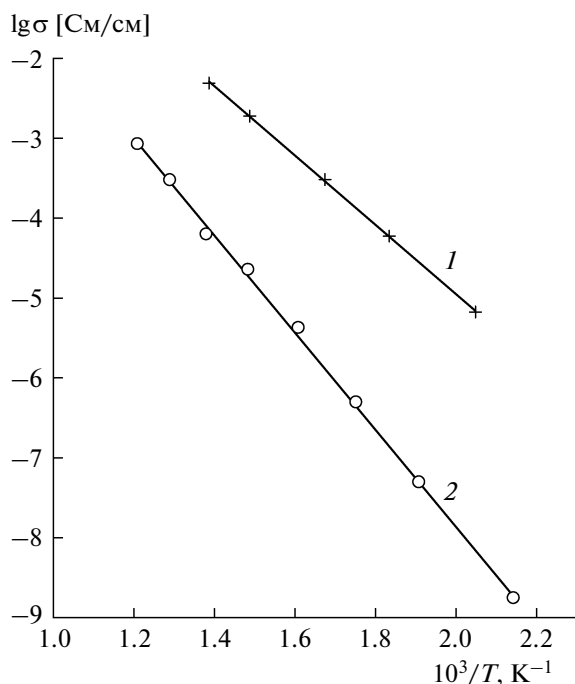


Рис. 1. Температурные зависимости ионной проводимости монокристаллов  $\text{Bi}_{12}(\text{V}_{0.89}\text{Bi}_{0.03})\text{O}_{20.27}$  (1) и  $\text{Zr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.94}$  (2).

стики  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$   $a = 10.245(1) \text{ \AA}$  и  $\rho = 9.239 \text{ г/см}^3$ ). Уточненный в структурных исследованиях [4] состав монокристаллов  $\text{Bi}_{12}(\text{V}_{0.89}^{5+}\text{Bi}_{0.03}^{3+})\text{O}_{20.27}$  (полная структурная формула  $\text{Bi}_{12}(\text{V}_{0.89}^{5+}\text{Bi}_{0.03}^{3+}\square_{0.08})\text{O}_{20}\text{O}_{i(0.27)}$ , где  $\square$  – вакансия в позиции  $M$ ,  $\text{O}_i$  – дополнительная позиция кислорода) хорошо согласуется с его пикнометрической плотностью.

Для электрофизических измерений приготовлен образец в виде прямоугольного параллелепипеда высотой 2.5 мм, имеющий площадь основания 15 мм<sup>2</sup>. Ориентировка образца относительно кристаллографических осей не проводилась, поскольку он относится к кубической сингонии. Электропроводность  $\sigma$  находилась из анализа частотных зависимостей комплексного импеданса в диапазоне частот 5 Гц–500 кГц (импедансметр Tesla VM-507). Относительная погрешность измерений импеданса составляла <5%. В качестве электродов использовали графитовую пасту Dag-580. Электрофизические измерения проводили в вакууме  $10^{-1}$  Па в интервале температур 488–723 К. Величину  $\sigma$  определяли экстраполяцией годографа импеданса на ось активных сопротивлений с учетом геометрии образца. Наблюдаемая электродная поляризация на низких частотах в спектрах импеданса электрохимической ячейки  $\text{C}|\text{кристалл}|\text{C}$  с необратимыми электродами указывает на ионную природу электропроводности изученного кристалла.

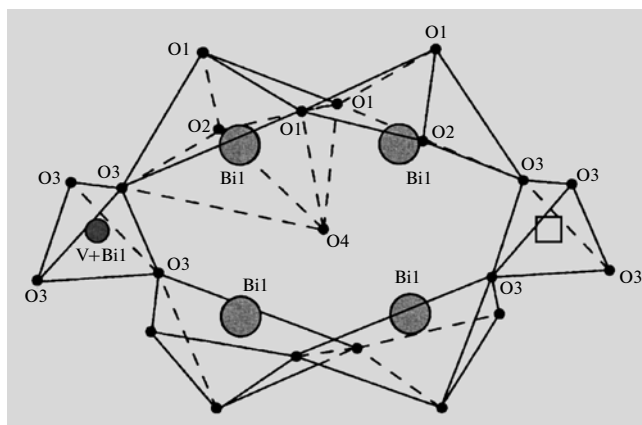


Рис. 2. Схема модели строения кристалла  $\text{Bi}_{12}(\text{V}_{0.89}^{5+}\text{Bi}_{0.03}^{3+})\text{O}_{20.27}$ .

На рис. 1 показана температурная зависимость  $\sigma$  монокристалла  $\text{Bi}_{12}(\text{V}_{0.89}\text{Bi}_{0.03})\text{O}_{20.27}$ , а также для сравнения приведены данные [5] по ионной проводимости монокристалла оксидного суперионного проводника  $\text{Zr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.94}$ . Для кристалла  $\text{Bi}_{12}(\text{V}_{0.89}\text{Bi}_{0.03})\text{O}_{20.27}$  при 673 К (400°C) значение  $\sigma = 2 \times 10^{-3} \text{ См/см}$ , что на ~2 порядка выше проводимости монокристалла  $\text{Zr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.94}$ . На кривой  $\sigma(T)$  изломов не наблюдается и она описывается уравнением типа Аррениуса  $\sigma = (A/T)\exp(-\Delta H/kT)$ , где предэкспоненциальный множитель проводимости  $A = 8.1 \times 10^6 \text{ СмК/см}$  и энтальпия активации миграции носителей заряда  $\Delta H = 0.91 \text{ эВ}$ .

Схема модели строения кристалла  $\text{Bi}_{12}(\text{V}_{0.89}^{5+}\text{Bi}_{0.03}^{3+})\text{O}_{20.27}$  [6] представлена на рис. 2. Атомы  $\text{Bi}(1)$  находятся в позиции  $24f$  с координатами  $x, y, z$  ( $x \sim 0.17, y \sim 0.32, z \sim 0.01$ ), атомы  $\text{Bi}(2)$  и  $\text{V}$  – в позиции  $2a$  с координатами  $0,0,0$ . Атомы кислорода занимают четыре разные правильные системы точек:  $\text{O}(1)$  в позиции  $24f$  с координатами  $x, y, z$  ( $x \sim 0.13, y \sim 0.25, z \sim 0.49$ ),  $\text{O}(2)$  и  $\text{O}(3)$  в позиции  $8c$  с координатами  $x, x, x$  с  $x \sim 0.2$  и  $x \sim 0.9$  соответственно,  $\text{O}(4)$  в позиции  $6b$  с координатами  $0.5, 0, 0$ . Атомы кислорода связаны с атомами  $\text{Bi}$  и  $\text{V}$  ионно-ковалентными связями из-за высокой электроотрицательности атома кислорода. Структура твердого раствора  $\text{Bi}_{12}(\text{V}_{0.89}\text{Bi}_{0.03})\text{O}_{20.27}$  относится к каркасному типу. Каркас образуют димеры из  $[\text{Bi}(1)\text{O}_5]$  (искаженный полуюктаэдр), которые соединяются с помощью тетраэдров  $[\text{VO}_4]$  и  $[\text{Bi}(2)\text{O}_4]$ . В их состав входят атомы кислорода  $\text{O}(3)$ , расположенные вокруг тетраэдрической позиции  $M$  (рис. 2). Дополнительный атом  $\text{O}(4)$  помещен в центре полости, образованной двумя димерами. Расстояние от кислорода  $\text{O}(4)$  до четырех ближайших атомов  $\text{Bi}$  составляет  $2.58 \text{ \AA}$ , соседние атомы  $\text{O}$  удалены от него на расстояния, большие  $2.88 \text{ \AA}$ . Наблюдаемые в струк-

туре вакансии в тетраэдрических позициях  $M$  демфируют напряжения, возникающие вблизи дополнительных атомов  $O(4)$ .

Результаты нейтроноструктурного исследования [4] показывают практически полное заселение тетраэдрической позиции в структуре изученного силленита ванадием и наличие дополнительного кислорода. Вхождение в структуру кислорода  $O(4)$  является причиной аномального увеличения параметра элементарной ячейки по сравнению с кислород-дефицитными ванадийсодержащими силленитами. Появление в структуре дополнительных атомов кислорода  $O(4)$  — совершенно новая особенность, обнаруженная для кристаллов типа силленита (в стехиометрических и кислород-дефицитных силленитах атомы  $O(4)$  отсутствуют), и она связана с необходимостью компенсации заряда катионов  $V^{5+}$ . Если бы тетраэдрическая позиция  $M$  была полностью занята катионами  $V^{5+}$ , то для компенсации заряда это привело бы к заполнению правильной системы точек  $6b$  атомами  $O(4)$  на  $1/6$  (в одной элементарной ячейке из шести позиций заселялась бы одна). В данном случае коэффициент заполнения этой позиции почти вдвое меньше. Статистическое заселение дополнительными атомами  $O(4)$  позиций  $6b$ , свободных в идеальном силлените,

позволяет высказать следующую гипотезу. Ионный транспорт в нестехиометрических кристаллах  $V_{12}(V_{0.89}V_{0.03})O_{20.27}$  обусловлен дополнительными ионами кислорода  $O(4)$  в позициях  $6b$  гр.  $I23$ , возникающими вследствие кислородной нестехиометрии.

Автор выражает благодарность С.Ф. Радаеву за предоставление монокристалла для проведения электрофизических измерений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин В.И., Егорышева А.В. Кристаллы со структурой силленита. Синтез, строение и свойства. М.: ИОНХ РАН, 2004. 316 с.
2. Радаев С.Ф., Симонов В.И. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 4. С. 914.
3. Радаев С.Ф., Мурадян Л.А., Сарин В.А. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 3. С. 606.
4. Каргин Ю.Ф., Марьин В.И., Скориков В.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 10. С. 1605.
5. Сорокин Н.И. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 3. С. 357.
6. Мельникова Т.И., Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 252.