

Impedance spectroscopy of $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.24}\text{Cu}_{0.56}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_{7.2}$

N. A. Zhuk^{†,1}, N. A. Sekushin², B. A. Makeev³

[†]nzhuck@mail.ru

¹Syktvykar State University, Syktvykar, 167001, Russia

²Institute of Chemistry of the Komi Science Center UB RAS, Syktvykar, 167982, Russia

³Institute of Geology of the Komi Science Center UB RAS, Syktvykar, 167982, Russia

Compounds with pyrochlore structure attract a persistent interest of researchers due to their wide range of practically useful characteristics such as semiconductor, photocatalytic, dielectric and piezoelectric properties. Of a particular interest are triple pyrochlores, the characteristic feature of which is the placement of metal cations M on two non-equivalent cationic positions A and B in the structure of pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Such compounds include complex bismuth-containing pyrochlores, most of which exhibit excellent dielectric properties — low dielectric loss tangent and dielectric permeability. In the presented work, results of impedance-spectroscopy studies of electric properties of copper containing bismuth-magnesium tantalum $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.24}\text{Cu}_{0.56}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_{7.2}$ with pyrochlore structure are reported. Copper-containing solid solutions of bismuth-magnesium tantalum with pyrochlore structure were synthesized by solid phase method. The samples are characterized by a low-porous microstructure. The parameter of the unit cell was 10.5341 Å. Studies by impedance-spectroscopy in wide temperature (25–450°C) and frequency (10 Hz–1 MHz) intervals have shown that the samples have wide impedance-spectra, demonstrating three relaxation processes with distinct frequencies. An equivalent scheme has been proposed and its parameters have been calculated, which satisfactorily describe the electrical characteristics of the material. As a result of the performed modeling of the electrical properties of material, it has been established that the observed processes are related to electronic and ionomigration polarization as well as electrode process. The sample $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.24}\text{Cu}_{0.56}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_{7.2}$ shows ionic conductivity even at room temperature. The local extremum of electrical parameters at 200°C may indicate a decrease in the homogeneity of the medium.

Keywords: impedance spectroscopy, relaxation processes, pyrochlore, copper.

УДК: 537.3, 537.9, 538.9

Импеданс-спектроскопия $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.24}\text{Cu}_{0.56}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_{7.2}$

Жук Н. А.^{†,1}, Секушин Н. А.², Makeev Б. А.³

¹Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, 167001, Россия

²Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982, Россия

³Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982, Россия

Соединения со структурой пирохлора вызывают неиссякаемый интерес ученых в связи с проявлением широкого спектра практически полезных свойств, таких как полупроводниковые, фотокаталитические, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства. Особое внимание привлекают тройные пирохлоры, характерной особенностью которых является размещение катионов металлов М по двум неэквивалентным катионным позициям А и В в структуре пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. К таким соединениям причисляют сложные висмутсодержащие пирохлоры, большинство из которых проявляют отличные диэлектрические свойства — низкие значения тангенса диэлектрических потерь и относительно высокие значения диэлектрической проницаемости. В представленной работе показаны результаты исследования методом импеданс-спектроскопии электрических свойств медьсодержащего танталата висмута-магния $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.24}\text{Cu}_{0.56}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_{7.2}$ со структурой пирохлора. Твердофазным методом синтезированы медьсодержащие твердые растворы танталата висмута-магния со структурой пирохлора. Образцы характеризуются малопористой микроструктурой. Параметр элементарной ячейки составил 10.5341 Å. Исследования методом импеданс-спектроскопии в широком температурном (25–450°C) и частотном (10 Гц–1 МГц) интервалах показали, что образцы имеют широкий импеданс-спектр, демонстрируя три разделенных по частоте релаксационных процесса. Предложена эквивалентная схема и рассчитаны ее параметры, удовлетворительно описывающая электрические харак-

теристики препарата. В результате проведенного моделирования электрических свойств препарата установлено, что наблюдаемые процессы связаны с электронной и иономиграционной поляризацией, а также электродным процессом. Образец $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.24}\text{Cu}_{0.56}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_{7.2}$ проявляет ионную проводимость даже при комнатной температуре. Локальный экстремум электрических параметров при 200°C может указывать на снижение однородности среды.

Ключевые слова: импеданс спектроскопия, релаксационные процессы, пироксид, медь.

1. Введение

Неослабевающий интерес ученых на протяжении многих лет вызывают к себе синтетические пироксиды из-за широкого спектра практически полезных свойств. Соединения со структурой пироксидов проявляют не только свойства мультиферроиков, сверхпроводников, ионных проводников, катализаторов, они известны также своими диэлектрическими, электрооптическими и пьезоэлектрическими свойствами [1–4]. Материалы на основе пироксидов нашли применение в твердотельных устройствах в качестве термисторов, толстоплочных резисторов и коммуникационных элементов, используются в качестве компонентов керамических форм для радиоактивных отходов. Сравнительно невысокая температура синтеза, к примеру, висмутсодержащих пироксидов, диэлектрические свойства и химическая инертность по отношению к Ag-электродам делает их перспективными материалами для изготовления многослойных керамических конденсаторов, электронных компонентов и устройств для СВЧ-диапазона [5]. Благодаря гибкости кристаллической структуры пироксидов отвечают широкие области гомогенности [6–8]. Кроме того, изменяя химический состав пироксидов можно существенно варьировать его физико-химические характеристики. Все это позволяет использовать их в качестве модельных объектов для исследования влияния химического состава на функциональные свойства соединения. В кубической структуре пироксидов $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (пр. гр. Fd-3m) выделяют две взаимопроникающие слабо взаимодействующие подрешетки A_2O и B_2O_6 [3, 9]. Октаэдры базисной структуры B_2O_6 расположены по тетраэдру вокруг точек алмазной сетки и образуют связанный по вершинам тетраэдрический каркас. Каркас правильных октаэдров, основанный на алмазной сетке, содержит обширные пустоты, центры которых расположены в позициях атомов углерода в алмазе. В пустотах могут располагаться два и более крупных катиона А, а также один дополнительный атом О' на каждую формульную единицу $(\text{BO}_3)_2$ каркаса. В октаэдрах координируются относительно малые катионы В (Ru, Ir, Ta, Nb, Ti, Zr, Sn, Hf, Sb, Te), крупные катионы А (Bi, Pb, Ln-Sm, Eu, Nd) располагаются в искаженном шестиграннике, образованном восемью атомами кислорода подрешеток A_2O и B_2O_6 [3]. Особое внимание привлекают тройные пироксиды, содержащие атомы переходных элементов [7–10]. Характерной особенностью таких пироксидов является размещение катионов переходных металлов по двум неэквивалентным позициям А и В. Такая особенность распределения катионов переходных элементов в висмутсодержащих пироксидов отмечена в работах [7, 8, 10]. Сложные висмутсодержащие пироксиды характеризуются отлич-

ными диэлектрическими свойствами — низкими значениями тангенса диэлектрических потерь и умеренными значениями диэлектрической проницаемости [11–14]. Среди них выделяют $\text{Bi}_2\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ [11], $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnTa}_{1.5}\text{O}_7$ [12], $\text{Bi}_{3-x}\text{Cu}_{1.8}\text{Ta}_{3+x}\text{O}_{13.8+x}$ ($x \leq 0.6$) [14], $\text{Bi}_{3+5/2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Ta}_{3-3/2x}\text{O}_{14-x}$ ($0.12 \leq x \leq 0.22$) [13].

В представленной работе показаны результаты исследования методом импеданс спектроскопии электрических свойств медьсодержащего сложного танталата висмута со структурой пироксидов.

2. Методы исследования

Синтез медьсодержащего танталата висмута-магния состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.24}\text{Cu}_{0.56}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_{7.2}$ осуществлен стандартным керамическим методом из оксидов висмута (III), тантала (V), магния (II) и меди (II) квалификации «ос. ч.» поэтапным обжигом при температуре 650, 850, 950 и 1100°C . Фазовый состав образцов исследован методом рентгенофазового анализа (DRON-4–13, CuK_α), микроструктура препарата изучена с помощью электронной сканирующей микроскопии (Tescan VEGA 3LMN, энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 450). Параметры элементарной ячейки препаратов рассчитаны с использованием пакета программ CSD [15].

Для исследования электрических свойств на торцы образцов в форме дисков нанесены серебряные электроды путем вжигания серебряной пасты при 650°C в течение часа. Измерения выполнены с помощью измерителя иммитанса E7-28 (частотное окно наблюдений $25\text{--}10^7$ Гц) и импедансметра Z-1000P (окно $1\text{--}10^6$ Гц) в широких частотном от 100 Гц до 1 МГц и температурном интервале от 25 до 450°C . Температуру образца в измерительной ячейке контролировали хромель-алюмелевой термопарой (точность измерений температуры $\pm 1^\circ\text{C}$).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Рентгенофазовый анализ и микроструктура

Методом РФА установлено образование медьсодержащего твердого раствора танталата висмута-магния с кубической структурой пироксидов (Рис. 1). Параметр элементарной ячейки составил 10.5341 \AA , что близко параметру ячейки недопированного танталата висмута-магния (10.5343 \AA) и связано с замещением атомов Та (V) катионами меди (II) и магния ($R(\text{Ta(V)})_{\text{c.n.-6}} = 0.64 \text{ \AA}$, $R(\text{Cu(II)})_{\text{c.n.-6}} = 0.73 \text{ \AA}$, $R(\text{Mg(II)})_{\text{c.n.-6}} = 0.72 \text{ \AA}$) [16].

Исследования методом электронной сканирующей микроскопии показали, что образец характеризуется крупнокристаллической микроструктурой со средним размером зерна ~ 54.5 нм, оцененным по данным дифракционного уширения (Рис. 1б).

3.2. Импеданс-спектроскопия

Исследуемый образец имеет широкий импеданс-спектр, который не помещается в указанные диапазоны частот (10 Гц–1 МГц). При температуре 22°C можно наблюдать только часть низкочастотного фазового пика (Рис. 2). Для того, чтобы исследовать весь спектр импеданса образца необходимо проводить измерения при различных температурах. При повышении температуры постоянные времени процессов уменьшаются и спектр смещается в область высоких частот. Благодаря этому можно обнаружить дополнительные, ранее ненаблюдаемые импедансные пики (Рис. 3 и 4).

Таким образом, исследуемое соединение имеет импеданс спектр с тремя разделенными по частоте пиками. В связи с этим в качестве формальной эквивалентной схемы (ЭС) предложена трехзвенная обобщенная модель Войта (Рис. 5).

В этой схеме годограф каждого звена представляет собой дугу идеальной окружности, центр которой смещен в нижнюю полуплоскость комплексной плоскости импеданса [17]. Резистор r_1 корректирует диэлектрические потери в элементах постоянной фазы (CPE). При построении последовательной схемы Войта придерживались правила: левое звено моделирует самый быстрый процесс, а крайнее правое звено — самый медленный процесс [18]. В качестве характеристики скорости процесса использовали частоту максимума мнимой части импеданса, которую для звена «R-CPE» рассчитали по формуле: $\omega_{\max} = (RT_{\text{CPE}})^{-1/P}$, где P и T_{CPE} — параметры CPE. Как правило, у самого быстрого процесса постоянная T_{CPE} минимальна, результаты моделирования приведены в Табл. S1 (дополнительный материал).

В эквивалентной схеме (Рис. 5) могут присутствовать несамостоятельные элементы. Выявление таких элементов начали с резисторов r_2 , r_3 и r_4 . С этой целью исследованы температурные зависимости их проводимостей в аррениусовом масштабе (Рис. 6).

Из Рис. 6 следует, что резисторы r_2 и r_3 имеют почти одинаковую зависимость Аррениуса. Вместе с тем, r_4 имеет существенно другие электрические свойства. С тем, чтобы понять функциональное назначение резистора r_4 , проведено исследование влияния поляризации об-

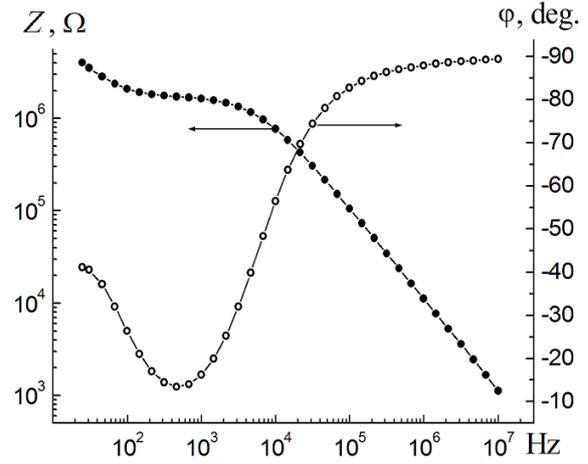


Рис. 2. Частотные зависимости модуля импеданса Z и фазы импеданса φ , измеренные при 22°C.

Fig. 2. Frequency dependences of the impedance modulus Z and impedance phase φ measured at 22°C.

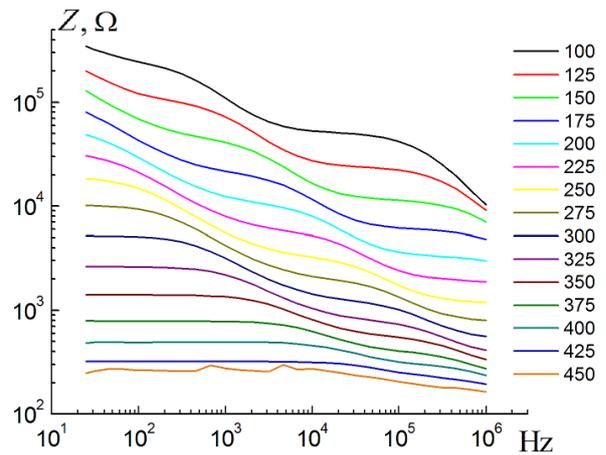
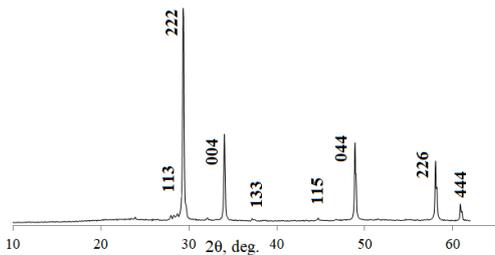
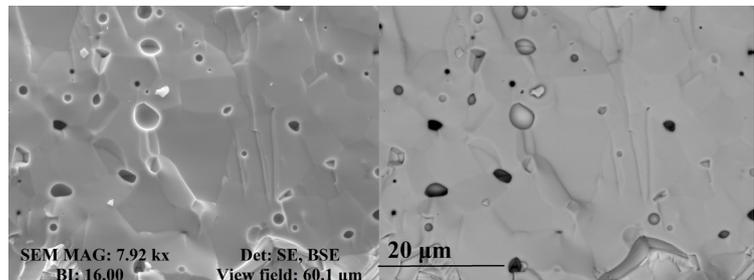


Рис. 3. (Color online) Частотные зависимости модуля импеданса Z образца при температуре от 100 до 450°C.

Fig. 3. (Color online) Frequency dependences of the impedance modulus Z of the sample at temperatures from 100 to 450°C.



a



b

Рис. 1. Дифрактограмма и микрофотография поверхности $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.24}\text{Cu}_{0.56}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_{7.2}$ в режиме вторичных и упругоотраженных электронов.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern и microphotograph of the surface of the $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.24}\text{Cu}_{0.56}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_{7.2}$ in the mode of secondary and elastically reflected electrons.

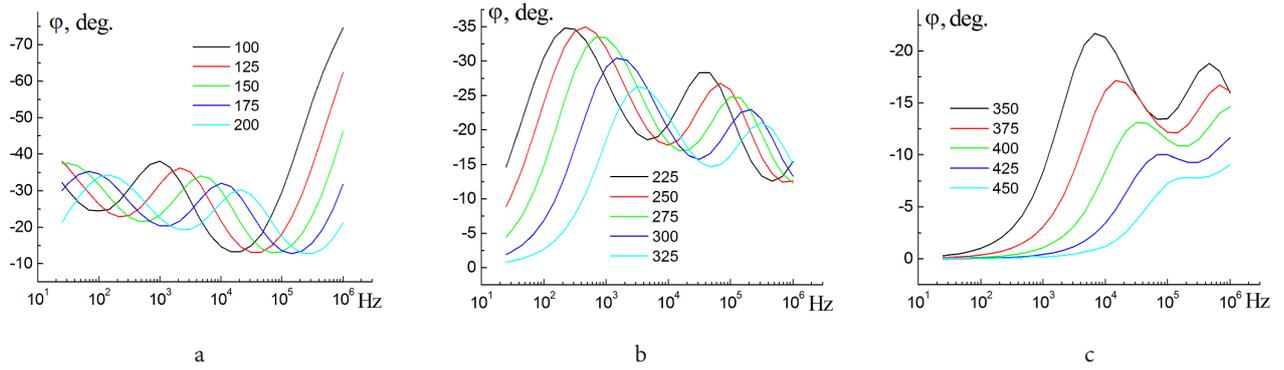


Рис. 4. (Color online) Фазочастотные характеристики образца при температуре от 100 до 450°C.

Fig. 4. (Color online) Phase-frequency characteristics of the sample at temperatures from 100 to 450°C.

разца на его электрические характеристики. При этом установлено, что низкочастотная дуга годографа импеданса имеет нелинейные электрические свойства (Рис. 7). Наиболее сильно это проявляется при температуре 200°C. Наложение на образец постоянного потенциала влияет на его электрическую емкость (C_p — для параллельной схемы замещения) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) (Рис. 8). Нелинейные свойства образца, как правило, связаны с электродными процессами. Величина емкости (Рис. 8а) также характерна для электродной поляризации. Под воздействием потенциала емкость уменьшается, что свидетельствует об образовании на одном из электродов обедненного зарядами слоя. Таким образом, звено « r_4 -ср₃» на Рис. 5 моделирует электродный процесс.

При температуре выше 300°C влияние поляризации на годограф отсутствует.

Установление физической сущности элементов схемы Войта позволяет преобразовать её к виду, соответствующему физико-химической модели образца (Рис. 9).

Параметры ЭС, изображенной на Рис. 9, приведены в Табл. S2 (дополнительный материал). Все элементы ЭС имеют ясный физический смысл. R1 отвечает за сквозную проводимость объема, а R3 моделирует перенос заряда через потенциальный барьер на электроде (ток Фарадея). С помощью Рис. S1 (дополнительный материал) определены соответствующие энергии активации ($\sigma_1 = 0.480 \pm 0.002$ эВ, $\sigma_{2a} = 0.625 \pm 0.006$ эВ ($T < 275^\circ\text{C}$), $\sigma_{2b} = 1.03 \pm 0.02$ эВ ($T > 275^\circ\text{C}$)). Емкость С имитирует электронную поляризацию объема среды. Двухполюсник «R2 × CPE1» моделирует поляризацию неоднородной среды. При этом резистор R₂ корректирует диэлектрические потери. Этот резистор является самостоятельным элементом, так как во всех формулах он присутствует в виде произведения: $R_2 \times T_{\text{CPE1}}$. В работе [19] был введен «коэффициент корректировки диэлектрических потерь», имеющий размерность времени и рассчитываемый по формуле: $\tau = \text{sign}(R_2) \cdot (|R_2| \cdot T_{\text{CPE1}})^{1/p}$. Зависимость логарифма коэффициента корректировки диэлектрических потерь цепи «R2 × CPE1» от температуры приведена на Рис. S2 (дополнительный материал). Экспоненциальное падение t при увеличении температуры указывает на иономиграционную поляризацию среды, моделируемую двухполюсником «R2 × CPE1».

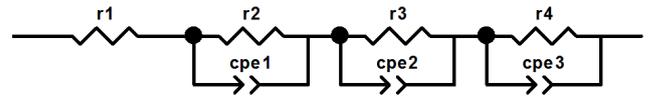


Рис. 5. Формальная эквивалентная схема образца в виде трехзвенной обобщенной модели Войта.

Fig. 5. Formal equivalent circuit of the sample in the form of a three-link generalized Voight model.

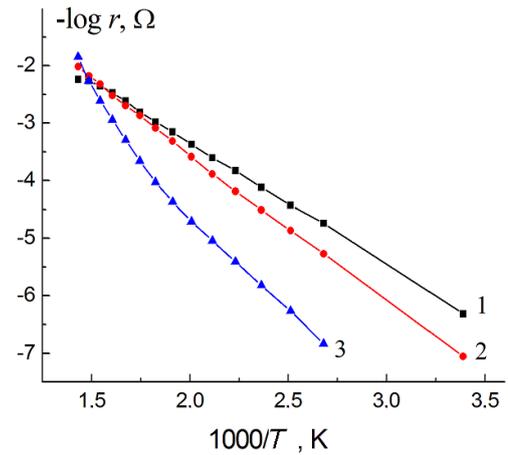


Рис. 6. (Color online) Температурные зависимости проводимости резисторов r_2 (1), r_3 (2) и r_4 (3) в аррениусовом масштабе.

Fig. 6. (Color online) Temperature dependences of the conductivity of resistors r_2 (1), r_3 (2) and r_4 (3) on the Arrhenius scale.

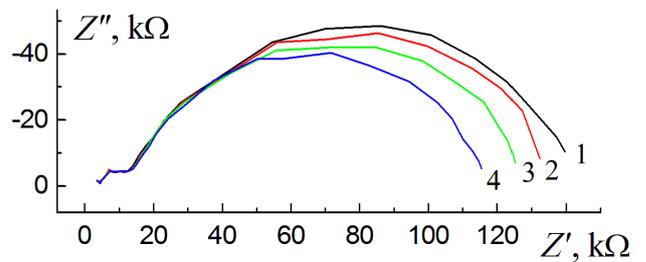


Рис. 7. (Color online) Годографы импеданса при 200°C и наложении на образец постоянного потенциала (В): 0 (1); 0.5 (2); 1 (3); 1.5 (4).

Fig. 7. (Color online) Hodographs of impedance at 200°C and imposition of a constant potential (V) on the sample: 0 (1); 0.5 (2); 1 (3); 1.5 (4).

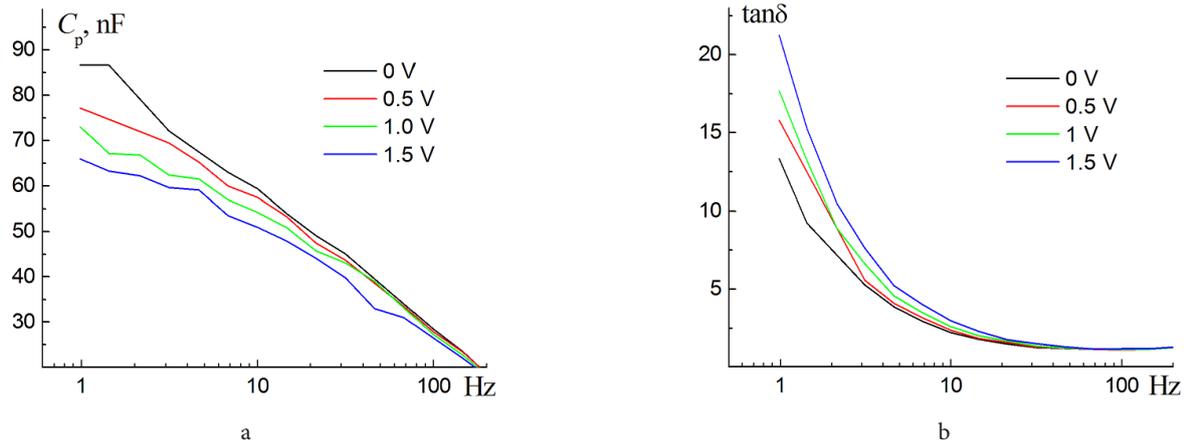


Рис. 8. (Color online) Зависимости емкости и угла диэлектрических потерь от частоты (200°C) и наложении постоянного потенциала 0, 0.5, 1 и 1.5 В.

Fig. 8. (Color online) Dependences of capacitance and dielectric loss angle on frequency (200°C) and imposition of a constant potential of 0, 0.5, 1 and 1.5 V.

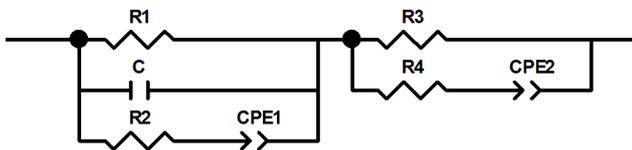


Рис. 9. Эквивалентная схема $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.24}\text{Cu}_{0.56}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_{7.2}$.

Fig. 9. The equivalent circuit of the $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.24}\text{Cu}_{0.56}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_{7.2}$.

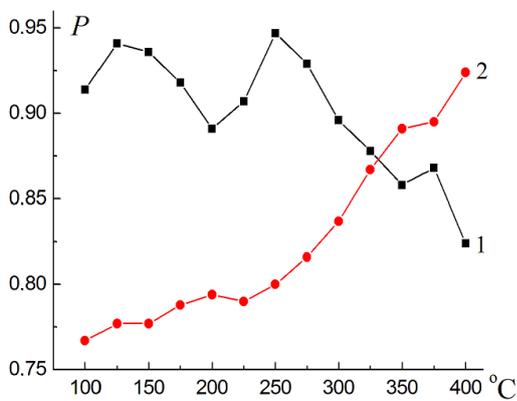


Рис. 10. Зависимости параметров P_{CPE1} (1) и P_{CPE2} (2) от температуры.

Fig. 10. Dependences of parameters P_{CPE1} (1) and P_{CPE2} (2) on temperature.

Параметры P_{CPE1} и P_{CPE2} двухполюсников «R2×CPE1» и «R3×CPE2» (Рис. 10) являются характеристиками поляризационной неоднородности объемной или электродной частей образца. В соответствии с этим из Рис. 10 следует, что при повышении температуры однородность среды монотонно улучшается (кривая 2). Эта же зависимость для среды имеет локальные экстремумы (кривая 1). Параметр P для среды измеряется с точностью около 1%. Поэтому наличие пиков на зависимости $P(T)$ нельзя объяснить шумами. В частности, минимум при 200°C может указывать на снижение однородности

среды, связанное или с перестройкой структуры, или с обрывом химических связей, или диффузией кислородных атомов [20,21]. В целом, в исследуемой среде при повышении температуры наблюдается разупорядочение. В частности, при 450°C фиксируется резкое нарастание шумов.

4. Выводы

Методом твердофазного синтеза впервые получен медьсодержащий танталат висмута-магния $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.24}\text{Cu}_{0.56}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_{7.2}$ со структурой пирохлора. Образцы характеризуются малопористой крупнокристаллической микроструктурой. Параметр элементарной ячейки равен 10.5341 Å и близок постоянной ячейки для танталата висмута-магния. Исследования электрических свойств препаратов методом импеданс-спектроскопии показали, что образцы испытывают три разделенных по частоте релаксационных процесса. Для описания электрических свойств образцов предложена трехзвенная обобщенная модель Войта. В результате моделирования электрических свойств образца установлено, что наблюдаемые релаксационные процессы связаны с электродным процессом, электронной и иономиграционной поляризацией.

Дополнительный материал / Supplementary material. Электронная версия статьи содержит дополнительный материал, доступный безвозмездно на сайте журнала (lettersonmaterials.com). / The online version of this paper contains supplementary material available free of charge at the journal's Web site (lettersonmaterials.com).

Литература/References

1. S. Murugesan, M.N. Huda, Y. Yan, M.M. Al-Jassim, V. Subramanian. J. Phys. Chem. C. 114, 10598 (2010). [Crossref](#)
2. D.P. Cann, C.A. Randall, T.R. Shrout. Sol. St. Commun. 100, 529 (1996). [Crossref](#)

3. M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. SubbaRao. *Prog. Sol. St. Chem.* 15, 55 (1983). [Crossref](#)
4. J. Pandey, V. Shrivastava, R. Nagarajan. *Inorg. Chem.* 57, 13667 (2018). [Crossref](#)
5. S. Yu, L. Li, H. Zheng. *J. Alloys Comp.* 699, 68 (2017). [Crossref](#)
6. M. Valant, G.S. Babu, M. Vrcon, T. Kolodiazhnyi, A.-K. Axelsson. *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 644 (2011). [Crossref](#)
7. M.W. Lufaso, T.A. Vanderah, I.M. Pazos, I. Levin, R.S. Roth, J.C. Nino, V. Provenzano, P.K. Schenck. *J. Sol. St. Chem.* 179, 3900 (2006). [Crossref](#)
8. T.A. Vanderah, T. Siegrist, M.W. Lufaso, M.C. Yeager, R.S. Roth, J.C. Nino, S. Yates. *Eur. J. Inorgan. Chem.* 2006, 4908 (2006). [Crossref](#)
9. R.A. McCauley. *J. Appl. Phys.* 51, 290 (1980). [Crossref](#)
10. C. C. Khaw, K. B. Tan, C. K. Lee, A. R. West. *J. Eur. Ceram. Soc.* 32, 671 (2012). [Crossref](#)
11. Y. Zhang, Z. Zhang, X. Zhu, Z. Liu, Y. Li, T. Al-Kassab. *Appl. Phys. A.* 115, 661 (2013). [Crossref](#)
12. H.-J. Youn, T. Sogabe, C.A. Randall, T.R. Shrout, M.T. Lanagan. *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 2557 (2001). [Crossref](#)
13. P.Y. Tan, K.B. Tan, C.C. Khaw, Z. Zainal, S.K. Chen, M. P. Chon. *Ceram. Intern.* 38, 5401 (2012). [Crossref](#)
14. M. P. Chon, K. B. Tan, C. C. Khaw, Z. Zainal, Y. H. Taufiq-Yap, S. K. Chen, P. Y. Tan. *J. Alloys Comp.* 675, 116 (2016). [Crossref](#)
15. L. G. Akselrud, Yu. N. Grin, P. Yu. Zavalii, V. K. Pecharski, V.S. Fundamentalski. *Twelfth European Crystallogr. Meeting. Collected Abstracts. Moscow (1989)* p. 155.
16. R.D. Shannon. *Acta Crystallogr. A.* 32, 751 (1976). [Crossref](#)
17. E. Barsoukov, J.R. Macdonald. *Impedance spectroscopy: theory, experiment and application.* Wiley, Interscience (2005) 606 p. [Crossref](#)
18. A. Lasia. *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications.* New York, Springer Science+Business Media (2014) 369 p. [Crossref](#)
19. N. A. Sekushin. *Proceedings of the Komi Science Center of the Russian Academy of Sciences.* 1, 127 (2019).
20. N. A. Zhuk, M.G. Krzhizhanovskaya, V.A. Belyy, V.V. Kharton, A.I. Chichineva. *Chem. Mater.* 32, 5493 (2020). [Crossref](#)
21. N. A. Zhuk, M.G. Krzhizhanovskaya, V.A. Belyy, N.A. Sekushin, A.I. Chichineva. *Scripta Mater.* 173, 6 (2019). [Crossref](#)