

УДК 546.881

©1995

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИВАНАДИЕВО-МОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ ОТ ЧАСТОТЫ И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ

В.Бондаренка, С.Гребинский, С.Мицкявичюс, В.Волков, Г.Захарова

Институт физики полупроводников АН Литвы, Вильнюс

(Поступила в Редакцию 30 сентября 1994 г.)

Приведены результаты экспериментального исследования влияния влажности и частоты на дисперсию комплексной проводимости и емкости ксерогелей $\text{H}_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Частотные зависимости проводимости и емкости объяснены в рамках модели «экранированного прыжка», учитывающей взаимодействие переносимого заряда с окружением. Влияние влажности обусловлено изменением протонной составляющей проводимости. Оценены подвижность ($\sim 10^{12} \text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) и коэффициент диффузии протонов ($\sim 2 \cdot 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$).

В последнее время проявляется повышенный интерес исследователей к гидратированным соединениям, получаемым по технологии золь-гель [1]. Результаты исследования строения, состава, ионообменных свойств и частично электропроводности гидратированного пентаоксида ванадия обобщены в [2-4]. На основе этого соединения получен целый ряд новых веществ с аналогичной слоистой структурой и изучены их физико-химические свойства [3-8]. Для всех материалов характерно то, что они обладают смешанной электронно-ионной проводимостью, при этом ионная составляющая обусловлена диффузией протонов и зависит от содержания воды в ксерогелях, а электронная описывается в рамках теории поляронов малого радиуса [9-11]. Прыжковый механизм переноса заряда обычно проявляется в степенной зависимости проводимости от частоты [12]. Если для ксерогелей пентаоксида ванадия подобные исследования частично проведены [13], то для поливанадиево-молибденовой кислоты частотные зависимости проводимости до сих пор не изучены. Кроме того, в [14] показано, что при интерпретации данных о электрических свойствах ксерогелей необходимо учитывать влияние влажности окружающей среды. Поэтому комплексное исследование влияния влажности и частоты на электрофизические характеристики поливанадиево-молибденовой кислоты является актуальной задачей для углубления понимания процессов переноса заряда в гидратированных соединениях, что и являлось целью настоящей работы.

1. Синтез образцов и методики исследований

Объекты исследований готовились по методике, описанной в [5]. В качестве исходных веществ использовались V_2O_5 , молибденовая кислота $H_2MoO_4 \cdot 1.3H_2O$ и перекись водорода. Необходимое количество молибденовой кислоты растворялось в H_2O_2 и охлаждалось до 273 К. Полученный раствор выливали в сосуд, содержащий V_2O_5 , и при постоянном перемешивании доводили до полного растворения, после чего нагревали до 353 К и выдерживали в течение одного часа. При этом происходило разложение перекисных соединений молибдена и ванадия с образованием гели, которую наносили на подложки, а затем высушивали при 333 К в атмосфере воздуха. Образцы изготавливались двух видов: планарной и «сэндвич»-геометрии. Для планарной геометрии гель наносили на ситалловую подложку и после сушки на полученный слой путем термического испарения в вакууме наносили два никелевых контакта, расстояние между которыми $L \gg d$, где d — толщина слоя 10–20 μm . Для «сэндвич»-геометрии гель наносили на никелевую подложку и после сушки на слой напыляли палладиевый электрод, площадь которого $S \gg d^2$.

Для определения химического состава полученных образцов использовались методы химического и дериватографического анализов, ИК-, рентгеноспектральной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Результаты анализов, описанные в наших предыдущих работах [5,11,15,16], позволили идентифицировать соединения как $H_2V_{12}O_{30.7} \cdot 8.4H_2O$, $H_2V_{11}MoO_{31.2} \cdot 8.4H_2O$, $H_2V_{10}Mo_2O_{31.7} \cdot 8.6H_2O$ и $H_2V_9Mo_3O_{32.2} \cdot 9.0H_2O$, т.е. описать их общей формулой $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm y} \cdot nH_2O$, где $x = 0 \dots 3$.

Для исследования влияния влажности на электрофизические свойства образцы помещались в герметическую емкость, содержащую насыщенные растворы солей, позволяющие создавать и поддерживать неизменную относительную влажность φ [17]. Измерения частотных зависимостей проводились при помощи анализатора импеданса ВМ-653 (TESLA) в диапазоне частот 10 Hz–0.5 MHz. Перед проведением измерений емкость с образцами термостатировалась при 308 К в течение трех часов. Относительная влажность контролировалась при помощи полиамидного датчика влажности Valvo-Feuch-te-Sensor-691 (PHILIPS) с точностью $\pm 3\%$.

При анализе экспериментальных результатов использовалась методика диаграмм комплексного импеданса [18,19], позволяющая разделить вклад объемных и электродных эффектов.

2. Результаты и обсуждение

Типичные диаграммы комплексного импеданса, измеренные при 308 К и различных значениях относительной влажности для образцов планарной и «сэндвич»-геометрии состава $H_2V_{10}Mo_2O_{31.7} \cdot 8.6H_2O$ приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Для составов с $x = 1$ и 3 диаграммы комплексного импеданса аналогичны, поэтому в дальнейшем все результаты будут приведены в основном для образцов с $x = 2$, так как согласно [3], данный состав обладает наиболее устойчивой структурой. Сходные диаграммы наблюдаются для множества других

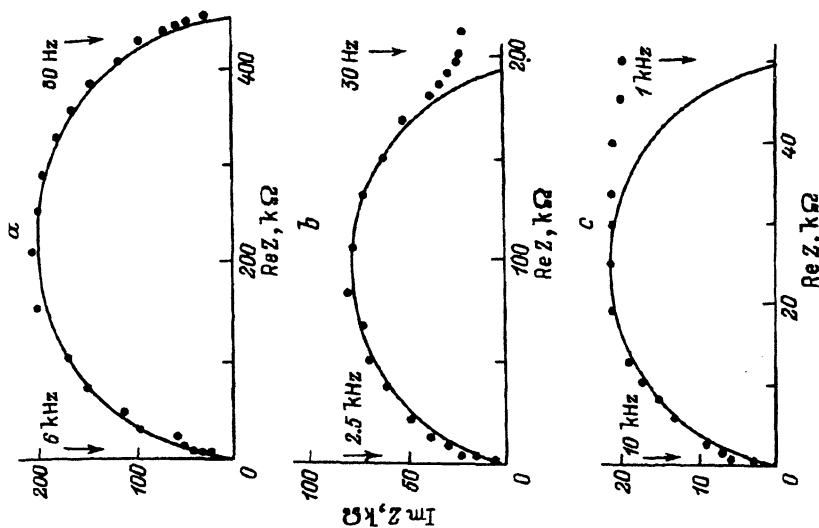


Рис. 2. Диаграммы комплексного импеданса для образца «сэндвич»-геометрии состава $H_2V_{10}Mo_2O_{31.7} \cdot 8.6H_2O$ при $T = 308$ К и различных значениях относительной влажности. а — 12, б — 43, с — 75.

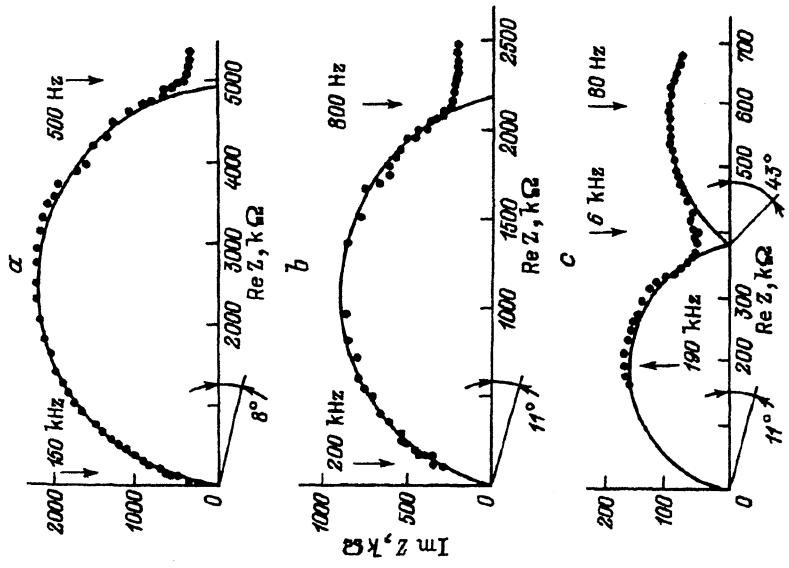


Рис. 1. Диаграмма комплексного импеданса для образца планарной геометрии состава $H_2V_{10}Mo_2O_{31.7} \cdot 8.6H_2O$ при $T = 308$ К и различных значениях относительной влажности. а — 48, б — 62, с — 85.

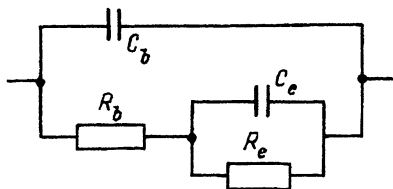


Рис. 3. Эквивалентная схема исследуемых образцов.

электролитических ячеек [19,20] и обычно интерпретируются на основе эквивалентной схемы, показанной на рис. 3, учитывающей как объемную (R_b, C_b), так и электродную (R_e, C_e) составляющую полного импеданса. В случае отсутствия частотной дисперсии для элементов эквивалентной схемы диаграммы состоят из двух идеальных полуокружностей (арок), соответствующих объемной и электродной составляющим [19]. Отличие формы арок от идеальных, с одной стороны, может быть обусловлено наложением полуокружностей, соответствующих различным составляющим импеданса: объемной, контактной, межконтактной и т.п., как это имеет место в негомогенных образцах [20-22]. С другой стороны, параметры эквивалентной схемы могут зависеть от частоты, что также приводит к отклонению формы арок от идеальных полуокружностей. В [23] отмечено, что для широкого класса материалов частотная зависимость диэлектрической проницаемости, а следовательно, и емкости является степенной функцией вида

$$C = C_\infty + Bf^{s-1}, \quad (1)$$

где C_∞ — емкость в пределе высоких частот, B — некоторая константа, f — частота, $0 < s < 1$ — параметр, величина которого определяется свойствами материала и может зависеть от внешних условий [20,24-26]. В этом случае проводимость также зависит от частоты по степенному закону [18,27]

$$G = G_0 + Af^s, \quad (2)$$

где G_0 — проводимость на постоянном токе, а константы B , s и A в (1) и (2) связаны между собой выражением

$$B/A = \operatorname{tg}(\pi s/2). \quad (3)$$

Наличие частотной дисперсии, описываемой соотношениями (1)-(3), приводит к повороту полуокружностей на диаграммах комплексного импеданса на угол η [18]

$$\eta = \pi(1-s)/2. \quad (4)$$

Для описания результатов соотношениями (1), (2) необходимо знать объемную проводимость на постоянном токе G_0 либо емкость образца C_∞ . К сожалению, непосредственное измерение G_0 для материалов с ионной составляющей проводимости осложнено эффектами, связанными с поляризацией электродов, а высокочастотная диэлектрическая проницаемость поливанадиево-молибденовой кислоты до сих пор не была определена. Поэтому для нахождения G_0 и C_∞ нами была применена обычная методика численного дифференцирования частотных зависимостей проводимости и емкости (рис. 4, 5) [26], откуда были определены параметры G_0, C_∞, A, B и s , входящие в выражения (1), (2). В

φ , %	G_0 , μS	C_∞ , pF	A	B	s_C	s_G
12	2.15	60	$7.54 \cdot 10^{-4}$	$3.76 \cdot 10^{-3}$	0.874	0.904
43	4.82	58	$1.55 \cdot 10^{-2}$	$2.23 \cdot 10^{-2}$	0.613	0.624
75	9.22	65	$6.25 \cdot 10^{-1}$	$3.61 \cdot 10^{-1}$	0.333	0.356

Примечание. s_0 и s_G определены соответственно из (1) и (2).

таблице приведены их значения для образца «сэндвич»-геометрии состава $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31.7} \cdot 8.6\text{H}_2\text{O}$ при 308 К и различных величинах относительной влажности. Для составов с $x = 1$ и 3 аналогичные параметры в пределах погрешностей определения совпадают с приведенными в таблице. Отметим, что величины A , B и s удовлетворяют соотношению (3). Результаты расчетов диаграмм комплексного импеданса показаны на рис. 1, 2 сплошными линиями.

Модельные арки для образцов планарной геометрии близки идеальным полуокружностям (сплошные линии на рис. 1), угол η мал при всех значениях φ , т.е. практически отсутствует частотная составляющая объемной компоненты импеданса. Параметр s , входящий в выражение (1), (2), определенный по углу η из (4), равен ~ 0.9 . Влияние переходного сопротивления электрод-образец отчетливо появляется при высоких величинах относительной влажности. Как видно из рис. 1, низкочастотная область диаграммы комплексного импеданса при $\varphi = 85\%$ удовлетворительно описывается предложенной на рис. 3 эквивалентной схемой в предположении степенного закона дисперсии электрод-

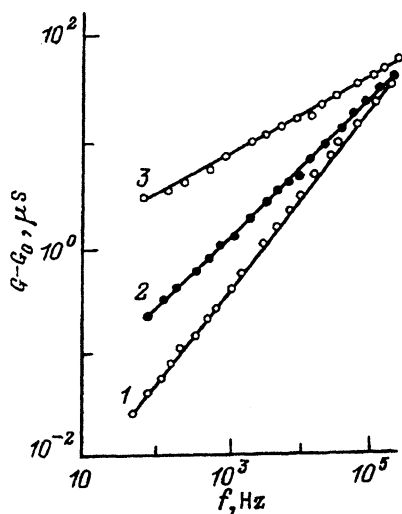


Рис. 4. Частотные зависимости проводимости образца «сэндвич»-геометрии состава $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31.7} \cdot 8.6\text{H}_2\text{O}$ при $T = 308$ К и различных значениях относительной влажности. φ (%): 1 — 12, 2 — 43, 3 — 75.

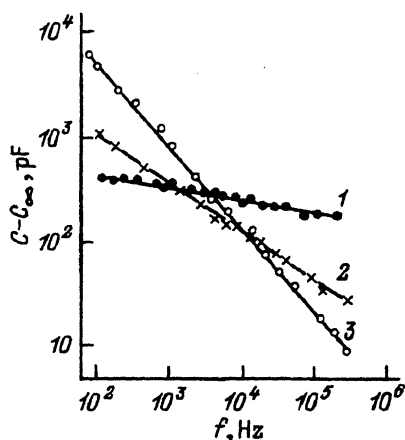


Рис. 5. Частотные зависимости емкости образца «сэндвич»-геометрии состава $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31.7} \cdot 8.6\text{H}_2\text{O}$ при $T = 308$ К и различных значениях относительной влажности. φ (%): 1 — 12, 2 — 43, 3 — 75.

ной составляющей полного импеданса. При этом определенная нами величина $\eta = (41 \pm 5)^\circ$, практически совпадает с $\eta_W = 45^\circ$, определяющим поворот полуокружностей для импеданса Варбурга [28], описывающего диффузионные процессы на границе электрод — электролит.

Для образца «сэндвич»-геометрии при низких значениях относительной влажности ($\varphi = 12\%$) модельные арки близки к идеальным полуокружностям модельные арки близки к идеальным полуокружностям (рис. 2), что указывает на малую частотную дисперсию импеданса. Однако увеличение относительной влажности приводит к существенному изменению формы арок и их отклонению от идеальных (рис. 2, *b, c*). В области высоких частот модельные арки достаточно удовлетворительно аппроксимируют экспериментальные результаты, что позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемая дисперсия объемного импеданса при всех значениях влажности связана с проявлением универсального закона дисперсии и может быть обусловлена прыжковым механизмом переноса заряда [18], что характерно для гидротированных соединений [9–11]. Отклонение формы арок от модельных в области низких частот вероятнее всего вызвано влиянием электродных процессов.

Таким образом, частотные зависимости электрических свойств поливанадиево-молибденовой кислоты для различных геометрий исследуемых образцов принципиально различны. Так, для планарных образцов частотная дисперсия пренебрежимо мала, в то время как для образцов «сэндвич»-геометрии показатель степени s в выражениях (1), (2) сильно зависит от относительной влажности φ (см. таблицу). Такой характер поведения становится понятным, если учесть тот факт, что тонкие слои ксерогелей обладают слоистой структурой, причем слои V-O-Mo ориентированы вдоль подложки и соединены между собой молекулами воды [5,9,11]. При этом естественным является наличие анизотропии электрических свойств [9], что приводит к различным законам частотной дисперсии импеданса для образцов планарной и «сэндвич»-геометрии.

Обычно проявление степенной зависимости проводимости и (или) емкости от частоты связывается с прыжковым механизмом переноса заряда [12]. Предложено множество различных моделей (туннельного, термоактивационного, полярного и т.п. прыжков), основывающихся на микроскопическом подходе и удовлетворительно описывающих результаты конкретного эксперимента [27]. Существует и другой, полуфеноменологический, подход, основывающийся на модели «экранированного прыжка» и учитывающий взаимодействие дрейфующего заряда q с окружением (решеткой, свободными зарядами, полярными молекулами и т.п.) через введение понятия эффективного заряда $q' = qp$, где $(1 - p)$ — степень экранирования, величина которой определяется взаимодействием заряда с окружением [29]. В этой модели показатель степени s в (1), (2) зависит только от параметра экранирования p и связан с ним выражением

$$\operatorname{tg}(\pi s/2) = p/(1 - p). \quad (5)$$

Тогда уменьшение s с ростом относительной влажности (см. таблицу) может быть связано с уменьшением эффективного заряда как за счет

роста дипольного экранирования сильно поляризованными молекулами воды, так и за счет увеличения степени экранирования «свободными» носителями заряда (электронами и (или) протонами). В последнем случае величина эффективного, переносимого в единичном акте перескока на расстояние L заряда определяется дебаевской длиной экранирования L_D

$$q' = qp = q \cdot \exp(-L/L_D), \quad (6)$$

где $L_D \sim n^{-1/2}$, а n — концентрация «свободных» носителей. При низких значениях относительной влажности концентрация «свободных» носителей мала и $L_D \gg L$, экранирование незначительно и s близко к единице. С ростом относительной влажности возрастает количество адсорбированной воды, что приводит к увеличению концентрации носителей и в соответствии с (5), (6) к уменьшению s . Если предположить, что адсорбция воды приводит в основном к изменению концентрации носителей, а средняя длина прыжка L изменяется незначительно, то из (6) и выражения для дебаевской длины экранирования

$$L_D = \varepsilon_\infty \varepsilon_0 kT / e^2 n_0 \quad (7)$$

получим

$$\ln(p) = -L[(G_0/G_\infty)e/\mu kT]^{1/2}. \quad (8)$$

Как видно из рис. 6, построенного с использованием данных таблицы и (5), $\ln(p)$ и $(G_0/C_\infty)^{1/2}$ действительно связаны линейной зависимостью, что указывает на то, что экранирование «свободными» носителями может являться причиной наблюдаемого при росте относительной влажности уменьшения показателя степени s в (1), (2). Исследования удельной проводимости σ образцов состава $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31.7} \cdot 8.6\text{H}_2\text{O}$ показали, что анизотропия σ при измерении вдоль (σ_{\parallel}) и поперек (σ_{\perp}) слоев составляет $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \cong 10^3$, поэтому, согласно вышеприведенным соображениям, величина s для образцов планарной геометрии в отличие от «сэндвич»-структур не зависит от влажности.

На рис. 7 показана зависимость удельного сопротивления образцов «сэндвич»-геометрии различных составов от относительной влажности. При $\varphi < 80\%$ удельное сопротивление растет с увеличением содержания молибдена, что согласуется с результатами [11], в то время как при $\varphi > 80\%$ наблюдается обратная зависимость. Это позволяет предположить, что при больших влажностях возрастает протонная составляющая проводимости.

Как следует из [30,31], в случае, когда диаграммы комплексного импеданса являются идеальными полуокружностями или близки к ним, частота, соответствующая максимуму зависимости $\text{Im } Z = f(\text{Re } Z) f_{\text{max}} = 1/\tau_{\text{max}}$, где $\tau_{\text{max}} = C_\infty/G_0$, в случае прыжковой проводимости является характерным временем между прыжками. Если средняя длина прыжка L , то коэффициент диффузии

$$D = L^2/2\tau_{\text{max}}, \quad (9)$$

где 2 — геометрический фактор [31]. Тогда, используя соотношение Эйнштейна между коэффициентом диффузии и подвижностью, для последней получим

$$\mu = eL^2/kT\tau_{\text{max}}. \quad (10)$$

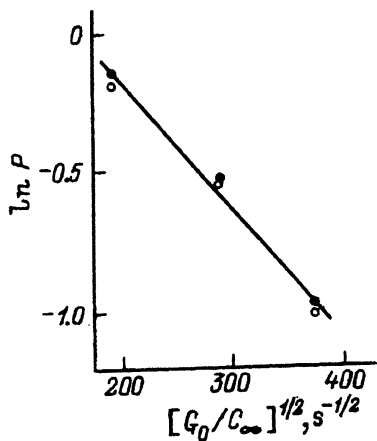


Рис. 6. Зависимость степени экранирования «свободными» носителями от проводимости образца «сэндвич»-геометрии состава $H_2V_{10}Mo_2O_{31.7} \cdot 8.6H_2O$ при $T = 308$ К.

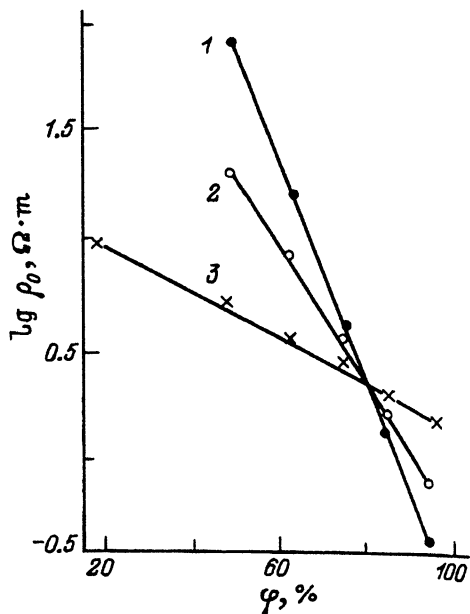


Рис. 7. Зависимости удельного сопротивления от относительной влажности при $T = 308$ К образцов $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31 \pm y} \cdot nH_2O$ для различных x .
 x : 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3.

Предположим, что для образцов «сэндвич»-геометрии средняя длина прыжка равна межслоевому расстоянию между V-O-Mo слоями, т.е. $\sim 11 \text{ \AA}$ [11]. Из рис. 2 следует, что при $\varphi = 12\%$ диаграмма комплексного импеданса близка к идеальной полуокружности, т.е. удовлетворяют вышеуказанные условия. Тогда для подвижности, используя (10) и $\tau_{\max} \cong 2.79 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, получим величину $\mu \cong 10^{-12} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, а для коэффициента диффузии из (9) — $D \cong 2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

С другой стороны, величину подвижности можно оценить, исходя из показателя степени z в выражениях для частотной дисперсии емкости и проводимости (1), (2). Из наклона зависимости (8) (рис. 6) для подвижности получим величину $\mu \cong 2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, что хорошо совпадает с ранее определенной μ . Отметим, что по порядку величины μ не зависит от содержания молибдена в ксерогелях. Низкое значение подвижности носителей заряда соответствует величинам подвижностей в ионных проводниках [32], поэтому можно говорить, что как частотная дисперсия G и C , так и их зависимость от влажности определяется протонной составляющей.

Таким образом, физические свойства ксерогелей поливанадиево-молибденовой кислоты сильно зависят от относительной влажности окружающей среды, что определяется протонной составляющей общей проводимости. Зависимости емкости и проводимости от частоты хорошо аппроксимируются степенными функциями. При этом экспериментальные результаты удовлетворительно описываются в рамках модели «экранированного прыжка», учитывающей взаимодействие дрей-

фьющего заряда с окружением. Оценка подвижности протонов, проведенная как из зависимости степени экранирования и проводимости от влажности, так и из диаграмм комплексного импеданса, приводит к величине $\sim 10^{-12} \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, что соответствует подвижностям протонов в ионных проводниках.

Авторы выражают благодарность А. Орлюкасу за обсуждение работы и ряд ценных замечаний.

Настоящая работа проведена в рамках программы, частично финансируемой фондом International Science Foundation (грант № U50000).

Список литературы

- [1] Glasses and ceramics from gels. Proc. 5th Int. Workshop on Glasses and Ceramics from Gels. Rio de Janeiro, Brasil, (August 6-10, 1989) *J. Non-Cryst. Sol.* **112**, 1, 1 (1990).
- [2] Плетнев Р.Н., Ивакин А.А., Клещев Д.Г., Денисова Т.А., Бурмистров В.А. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. М. (1986). 160 с.
- [3] Волков В.Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. Свердловск (1987), 179 с.
- [4] Бондаренко В., Волков В., Плешановас А. ФТТ **35**, 12, 3189 (1993).
- [5] Волков В.Л., Захарова Г.С., Ивакин А.А. ЖНХ **30**, 3, 642 (1985).
- [6] Захарова Г.С., Волков В.Л. ЖНХ **37**, 6, 1245 (1992).
- [7] Волков В.Л., Бондаренко В.М., Захарова Г.С., Барейкене Р.М., Гребенщикова Н.Е., Переляева Л.А. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. **23**, 1, 135 (1987).
- [8] Волков В.Л., Захарова Г.С., Ивакин А.А., Коленко И.П., Коренский В.Н., Скобелева В.Д., Харчук В.Г. А.с. 1098991 СССР. Оpubл. в Б.И. № 3. (1984).
- [9] Bullot J., Cordier P., Gallais O., Gauthier M. *J. Non-Cryst. Sol.* **68**, 1, 123 (1984).
- [10] Barboux P., Baffier N., Morineau R., Livage J. *Solid State Ionics.* **9-10**, 2, 1073 (1983).
- [11] Волков В.Л., Бондаренко В.М., Захарова Г.С., Барейкене Р.М., Ивакин А.А., Изв. АН СССР. Неорган. материалы **23**, 1, 139 (1987).
- [12] Bosman A.J., van Daal H.J. *Adv. Phys.* **19**, 77, 1 (1970).
- [13] Badot J.C., Pourrier-Lamer A., Baffier N. *J. Phys. (Fr)* **46**, 12, 2107 (1985).
- [14] Бондаренка В., Гребинский С., Мицкявичюс С., Волков В., Захарова Г. Литов. физ. журн. **33**, 4, 222 (1993).
- [15] Шумилов В.В., Черкашенко В.М., Волков В.Л., Захарова Г.С., Долгих В.Е. ЖНХ **36**, 6, 1535 (1991).
- [16] Бондаренко В.М., Волков В.Л., Захарова Г.С., Качюлис С., Латипенка А.А., Плешановас А. Литов. физ. сб. **32**, 1, 66 (1992).
- [17] Справочник химика. М.-Л. (1963), Т. 1, С. 1057-1058.
- [18] Jonscher A.K. *Phys. Stat. Sol.* **A32**, 2, 665 (1975).
- [19] Bauerle J.E. *J. Phys. Chem. Sol.* **30**, 12, 2657 (1969).
- [20] Vaivars G., Pitkevičs J., Lusis A. *Sensors and Actuators B13-14*, Pt 1, 111 (1993).
- [21] Gutierrez J., Ares L., Horillo M.C., Sayago I., Agapito J., Lopez L. *Sensors and Actuators B4*, 2, 359 (1991).
- [22] Hahn T.-S., Cho W.-J., Chai S.-S. *J. Non-Cryst. Sol.* **95-96**, Pt 2, 929 (1987).
- [23] Jonscher A.K. *Phys. Stat. Sol.* **B83**, 2, 585 (1977).
- [24] Murawski L. *J. Non-Cryst. Sol.* **90**, 1-2, 629 (1987).
- [25] Dorenbos P., Den Hartog H.W., Kruizinga R., Vrind S. *Phys. Rev.* **35**, 11, 5774 (1987).
- [26] Nitta S., Shimakawa K., Sakaguchi K. *J. Non-Cryst. Sol.* **24**, 1, 137 (1977).
- [27] Long R. *Adv. Phys.* **31**, 5, 553 (1982).
- [28] Macdonald J.R. *J. Chem. Phys.* **61**, 10, 3977 (1974).
- [29] Jonscher A.K. *Phys. Stat. Sol.* **B84**, 1, 159 (1977).
- [30] Scher H., Lax M. *Phys. Rev.* **B7**, 10, 4491 (1973).
- [31] Orliukas A., Bohac P., Sasaki K., Gauckler L. *J. Europ. Cer. Soc.* **12**, 1, 87 (1993).
- [32] Ламперт М., Мерк П. Ионжекционные токи в твердых телах. М. (1973). 416 с.