

Dependencia de la Conductividad Eléctrica de la Fase γ -Bi₂MoO₆ con la Frecuencia

C. M.C. Vera y R. Aragón

Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Paseo Colón 850,
1063 Capital Federal, Argentina y
CINSO-CONICET- CITEFA, Lasalle 4397, Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina
email: cvera@fi.uba.ar

La fase γ -Bi₂MoO₆ es un conductor iónico, cuya conductividad eléctrica, está vinculada al transporte de iones oxígeno mediado por sus sitios vacantes. Para el transporte iónico, se han propuesto ecuaciones empíricas, definiéndose la conductividad compleja como $\sigma^ = \sigma(\omega) + j\omega\epsilon_0\epsilon(\omega)$. La parte real de la conductividad compleja suele expresarse de acuerdo a una ley de potencia del tipo $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$, consistente con un valor constante a bajas frecuencias (σ_0 , límite de corriente continua), mientras que a frecuencias elevadas la conductividad aumenta con la frecuencia, en respuesta a un "hopping" iónico.*

Se realizaron medidas de impedancia compleja en muestras sinterizadas de la fase γ -Bi₂MoO₆ entre 0.1 Hz- 250 kHz y 250 °C - 800 °C, con el objeto de analizar la dependencia de la conductividad eléctrica con la frecuencia. Los espectros de conductividad obtenidos permiten concluir que :

- *a muy bajas frecuencias (0.1 Hz a 100 Hz) la conductividad cambia con la frecuencia debido a fenómenos relacionados con polarización en los electrodos.*
- *entre 100 Hz y aproximadamente 10 kHz la conductividad permanece constante y el rango de invariancia aumenta con la temperatura.*
- *por encima de 10 kHz, la conductividad aumenta con una ley de potencia, consistente con saltos localizados de los iones móviles ("hopping"). La frecuencia de Nyquist de la instrumentación empleada (250 kHz) no es suficiente para caracterizar este régimen a alta temperatura.*

γ -Bi₂MoO₆ is an ionic conductor, associated with vacancy mediated oxygen transport. Ionic mobility may be characterized by analysis of the frequency dependence of conductivity and permittivity. Empirical laws have been proposed empirical laws for complex conductivity, defined by $\sigma^ = \sigma(\omega) + j\omega\epsilon_0\epsilon(\omega)$, which attribute its frequency dependence to the relaxation of the ionic surroundings, in response to carrier displacement. The real component is often described by a power law of the type: $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$, consistent with a constant (σ_0) low frequency plateau, whereas at high frequency conductivity increases due to ionic hopping.*

Complex impedance measurements of sintered γ -Bi₂MoO₆ in the frequency range 0.1 Hz to 250 kHz, at temperatures between 250 °C and 800 °C were undertaken to characterize the frequency dependence of electrical conductivity. The conductivity spectra demonstrate that:

- *at very low frequency (0.1 to 100 Hz) electrode polarization phenomena are observed, resulting from ionic accumulation ("pile-up") at the electrode.*
- *between 100 Hz and 10 kHz, conductivity reaches a plateau and the frequency range of invariance increases with temperature.*
- *above 10 KHz conductivity increases with frequency, with a power law dependence consistent with ionic hopping. The Nyquist frequency of the instrumentation employed (250 KHz) does not suffice to characterize this régime at high temperatures.*

Introducción

Los electrolitos sólidos conductores iónicos de oxígeno, desempeñan una función importante como membranas electroquímicas para medir la actividad de oxígeno, en celdas de combustión, y encuentran aplicación en metrología gaseosa.

Los óxidos binarios de molibdeno y bismuto tienen una elevada conductividad iónica de oxígeno^{[1],[2]}, que los convierte en buenos electrolitos sólidos, aptos para algunas de estas aplicaciones. En el caso

particular de la fase γ -Bi₂MoO₆, su estructura de defectos puntuales permite una alta difusividad intracristalina de O²⁻ a través de sitios vacantes^[3].

Se estudiaron las propiedades eléctricas de esta fase, por espectroscopía de impedancia, para obtener la dependencia de la conductividad eléctrica con la frecuencia, y caracterizar la dinámica de los iones móviles.

Parte Experimental

Se sintetizó la fase γ -Bi₂MoO₆ por reacción en fase sólida de los óxidos constituyentes (Bi₂O₃ y MoO₃ grado analítico). La mezcla estequiométrica de los óxidos prensados en forma de pastillas cilíndricas de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor, se calcinó a 900 °C, en aire, durante 6 horas. La identidad de la fase buscada se confirmó por difracción de rayos X.

Para las medidas eléctricas, se depositaron, en ambas caras, electrodos de oro, de 100 nm de espesor, por “magnetron sputtering”, consistentes con una constante geométrica de 1.53 cm⁻¹.

Las muestras se alojaron en una celda cerámica ad hoc, con una configuración de pseudo cuatro puntas, de conductores de platino, y una termocupla Platinel II situada sobre la muestra. La celda fue operada en un horno a temperatura controlada.

Las medidas de impedancia compleja se realizaron con un amplificador lock-in EG&G Signal Recovery Model DSP 7265, capaz de resolver las componentes real e imaginaria de corriente, convertidas en una señal de voltaje con un preamplificador (10⁴ V/A) compensado para el ancho de banda de interés (250 kHz).

Se realizaron barridos isotérmicos en frecuencia entre 0.1 Hz y 250 kHz, en el rango de temperaturas entre 250 °C y 800 °C. El voltaje de excitación se mantuvo constante en 50 mV rms y la muestra en atmósfera de aire estanco.

Resultados

Las medidas de impedancia compleja, obtenidas como función de la frecuencia aplicada, permiten calcular la conductividad dinámica o compleja, $\sigma^*(\omega)$, y la permitividad dieléctrica, $\epsilon^*(\omega)$, mediante las siguientes relaciones:

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} \quad (1)$$

$$\sigma^*(\omega) = \frac{L}{AY^*(\omega)} \quad (2)$$

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{j\omega} \quad (3)$$

donde:

ω = frecuencia angular = $2\pi f$

f = frecuencia (Hz)

$Z^*(\omega)$ = impedancia compleja

$Y^*(\omega)$ = admitancia compleja

$\sigma^*(\omega)$ = conductividad dinámica o compleja

$\epsilon^*(\omega)$ = permitividad

L = distancia entre electrodos

A = área de electrodos

La dinámica de los iones móviles puede caracterizarse mediante un análisis de la dependencia de la conductividad y la permitividad eléctrica con la frecuencia. Para el desplazamiento iónico, diversos autores^{[4],[5],[6]} han propuesto ecuaciones experimentales, definiendo la conductividad compleja como:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma(\omega) + j\omega\epsilon_0\epsilon(\omega) \quad (4)$$

y atribuyendo el origen de la dependencia de la conductividad eléctrica con la frecuencia a la relajación del entorno iónico subsecuente al desplazamiento. La parte real de la conductividad compleja, $\sigma(\omega)$, suele expresarse de acuerdo a una ley de potencia del tipo:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n \quad (5)$$

donde A y n son constantes que dependen de la temperatura. Se comprueba que en la zona de bajas frecuencias la conductividad permanece constante (σ_0 , límite de corriente continua), mientras que a frecuencia elevada la conductividad crece exponencialmente con la frecuencia y se asocia a “hopping” iónico.

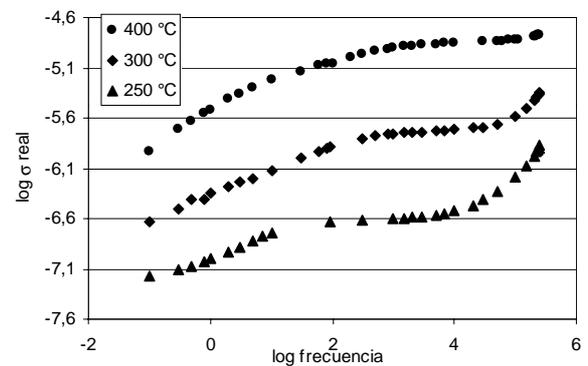


Fig. 1.- Componente real de la conductividad en función de la frecuencia en γ -Bi₂MoO₆, a 250 °C, 300 °C y 400 °C.

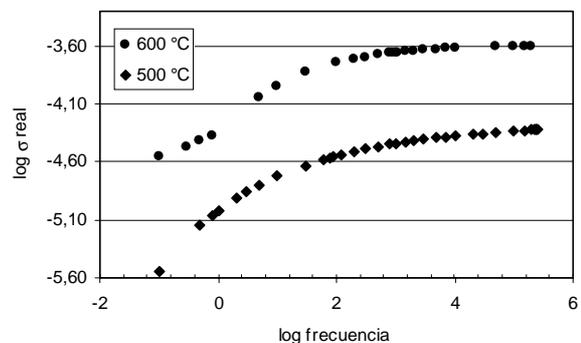


Fig. 2.- Componente real de la conductividad en función de la frecuencia en γ -Bi₂MoO₆ a 500 °C y 600 °C.

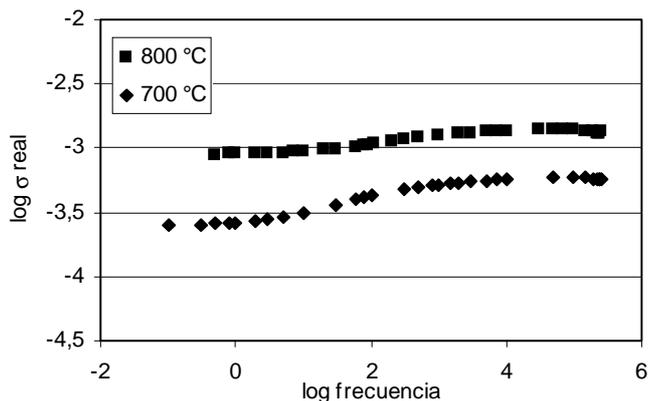


Fig.3.- Componente real de la conductividad en función de la frecuencia en γ' - Bi_2MoO_6 a 700°C y 800 °C.

La dependencia logarítmica de la conductividad real con la frecuencia para la fase γ' - Bi_2MoO_6 , a distintas temperaturas (Figura 1, 2 y 3), indica que:

- a muy bajas frecuencias (0.1 Hz a 10^2 Hz) la conductividad cambia con la frecuencia debido a fenómenos relacionados con polarización en los electrodos. Este es un fenómeno característico de los conductores iónicos que ocurre a bajas frecuencias, y es producto de la acumulación de iones en el electrodo (“pile-up”).
- entre 10^2 Hz y aproximadamente 10^4 Hz la conductividad permanece constante (“plateau dc”), el rango de invariancia aumenta con la temperatura.
- por encima de 10^4 Hz la conductividad aumenta con una ley de potencia, consistente con saltos localizados de los iones móviles (“hopping”). La frecuencia de Nyquist de la instrumentación empleada (250 kHz) no es suficiente para caracterizar este régimen a alta temperatura.

Conclusiones

El análisis de la dependencia de la conductividad eléctrica con la frecuencia, en la fase γ' - Bi_2MoO_6 , establece tres regímenes de comportamiento diferente: I) régimen de acumulación de iones (polarización) a bajas frecuencias y temperaturas; II) régimen de invariancia de la conductividad y III) régimen de aumento de la conductividad con una ley de potencia a frecuencia elevada.

Referencias

- [1] Ph.A. Batist, C.J. Kapteijns, B.C. Lippens, and G.C.A. Schuit, *The Catalytic Oxidation of 1-Butene over Bismuth Molybdate Catalysts*, Journal of Catalysis 7 (1967) 33-49.
- [2] W.M. Sears, *The Gas Sensing Properties of Sintered Bismuth Iron Molybdate Catalyst*, Sensors and Actuators 19 (1989) 351-370.
- [3] W.M. Sears, *Vacancy Donors and The Electrical Properties of Bismuth Iron Molybdate Pellets*, Sensors and Actuators B 12 (1993) 95-102.
- [4] A.K. Jonscher, *The Universal Dielectric Response*, Nature 267 (1977) 673-679.
- [5] D.P. Almond and A.R. West, *Mobile Ion Concentrations in Solid Electrolytes from an Analysis of AC Conductivity*, Solid State Ionics 9-10 (1983) 277-282.
- [6] K. Funke, *Debye-Hückel-Type Relaxation Processes in Solid Ionic Conductors: The Model*, Solid State Ionics 18-19 (1986) 183-190.