ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 2 (2007) С. 265-269

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 2 (2007) P. 265-269

УДК 537.226;538.936;621.315

ISSN 1729-4428

Т.С. Кулай

Про частотну залежність провідності ε-Ag_2CdI_4 в далекій інфрачервоній ділянці спектра

Національний університет "Львівська Політехніка",
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна,
e-mail: taras_kulaj@yahoo.co.uk

Досліджено інфрачервоні спектри відбивання і спектри комбінаційного розсіювання світла ε-Ag_2CdI_4 в області 20-160 $см^{-1}$ при кімнатній температурі. Обчислено частотну залежність провідності ε-Ag_2CdI_4 при 20-160 $см^{-1}$. Встановлено вплив підгратки CdI_4^{2-} ε-Ag_2CdI_4 на провідність іонів Ag^+.

Ключові слова: інфрачервоні спектри відбивання, комбінаційне розсіювання світла, діелектрична проникність, фонони, провідність.

Стаття поступила до редакції 26.05.2006; прийнята до друку15.03.2007.

Вступ

Твердий електроліт складу Ag_2CdI_4 є єдиною сполукою у системі AgI-CdI_2, який утворюється при частковому заміщуванні іонів Ag^+ класичного суперіоніка AgI неізовалентними катіонами Cd^{2+}. Елементарна комірка ε-фази Ag_2CdI_4 утворюється із двох кубічних граток α-AgI, у яких два іони Ag^+ заміщуються іоном Cd^{2+}, внаслідок чого формується сполука з тетрагональною сингонією [1,2,4]. Позиції Уайкофа для ε-Ag_2CdI_4 наступні: 4(d)Ag^+, 2(a)Cd^{2+}, 8(i)I^-. Таке заміщення одночасно приводить до появи стехіометричних вакансій, а оскільки число іонів Ag^+ є меншим від числа кристалографічних позицій, які вони можуть займати, то виконується необхідна умова існування стану з високою іонною провідністю [3,4].

Електричні властивості Ag_2CdI_4 при високих температурах ($T \geq 290$ K) головно визначаються динамікою іонної підсистеми: іони Ag^+, рухаючись по стехіометричних вакансіях, обумовлюють провідність матеріалу. Фазовий перехід у суперіонний стан у цих матеріалах є розмитим і реалізується у температурному діапазоні 407(2)-532(4) K [4].

Важливим параметром динаміки іонів є відношення часу локалізації іона Ag^+ у конкретному вузлі t_d до часу прольоту між вузлами t_i. Для більшості матеріалів групи A_2MeI_4 (A = Cu, Ag; Me = Hg, Zn), до яких належить і Ag_2CdI_4, $t_d \geq t_i$, що дає підставу описувати рух іонів моделлю стрибкової дифузії. Частотна залежність провідності кристала ε-Ag_2CdI_4 в далекій ІЧ ділянці у стрибково-дифузійній моделі описується формулою [5,6]:

$$\sigma(\omega) = \frac{N(Ze)^2}{m} \frac{1}{-i\omega + \Gamma + \dfrac{\omega_0^2}{-i\omega + \dfrac{1}{t_i}}}, \qquad (1)$$

де N – число зарядів, що міститься в примітивній комірці, Ze – величина заряду, m – маса мобільної частинки, ω_0 – резонансна частота, t_i – час прольоту між вузлами, Γ – коефіцієнт загасання. Згідно (1), $\sigma(\omega)$ досягає максимального значення коли ω наближується до резонансної частоти ω_0. При $\omega > \omega_0$ провідність спадає. В такій моделі важливим параметром є частотний фактор, який відображає число спроб перескоку за одну секунду іона Ag^+ з однієї позиції у іншу, а його величина є співмірною з частотами нормальних граткових мод [4-6]. З цього випливає, що коливання Ag^+-підсистеми, які проявляються в далеких ІЧ спектрах відбивання та КРС визначають характер частотної залежності іонної провідності Ag_2CdI_4. Тому мета даної роботи полягала у встановленні частотної залежності провідності ε-Ag_2CdI_4 з далеких інфрачервоних спектрів відбивання та комбінаційного розсіювання.

Зв'язок між інтенсивністю $I_{КРС}$ КР спектрів і провідністю реалізується через уявну частину діелектричної проникності ε_2 [7]:

$$I_{КРС} = \frac{A\varepsilon_2}{1-\exp(-\frac{h\omega}{kT})}, \qquad (2)$$

де A – константа, яка залежить від правил відбору коливань і матричних елементів КРС, які вважаються незалежними від частоти, а ε_2, своєю чергою, зв'язана з провідністю $\sigma(\omega)$ співвідношенням [7]:

$$\frac{4\pi\sigma(\omega)}{\omega} = \varepsilon_2, \qquad (3)$$

З рівнянь (2) і (3) частотну залежність провідності в далекій ІЧ ділянці можна оцінити наступним співвідношенням:

$$\sigma(\omega) \sim \frac{\omega I_{КРС}}{1-\exp(-\frac{h\omega}{kT})} \qquad (4)$$

Однак існує незручність в обчисленні провідності з КРС досліджень, оскільки при визначенні $\sigma(\omega)$ в абсолютних одиницях, пікове значення провідності повинно бути нормалізоване піковим значенням провідності, отриманої з ІЧ спектрів відбивання [7].

Частотну залежність провідності з далеких ІЧ спектрів відбивання можна оцінити із співвідношення [6]:

$$\sigma(\omega) = \varepsilon_0 \omega \, \mathrm{Im}(\varepsilon(\omega)), \qquad (5)$$

де ε_0 – діелектрична постійна, $\varepsilon(\omega)$ – комплексна діелектрична проникність, яка отримувалась із спектрів відбивання за допомогою співвідношень Крамерса-Кроніга [15].

I. Методика експерименту

Досліджувалися масивні зразки ε-Ag_2CdI_4, які отримувалися методом твердофазного синтезу. З цією метою дрібнодисперсні порошки AgI та CdI_2, взяті у стехіометричному відношенні 2:1, перемішувалися та пресувалися при тиску $p \sim 10^9$ Па у циліндричні зразки діаметром 8 мм та товщиною 3–4 мм, які в подальшому відпалювалися при $T \approx 350$ К протягом 240 годин [2]. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено, що при такому синтезі утворюється мікроструктурований матеріал з розміром зерна приблизно від 0.2 до 3 мкм, та добре розвинутою міжзеренковою областю (рис. 1).

Рентгеноструктурний аналіз підтвердив формування тетрагональної фази ε-Ag_2CdI_4, параметри гратки якої рівні a = b = 6,3338(3) Å, c = 12,6807(9) Å. Характер погасання рентгенівських рефлексів дозволяє приписати ε-Ag_2CdI_4 до восьми різних просторових груп, найбільш імовірними із яких є просторові групи $S_4^2(I\bar{4})$ та D_{2d}^{11} $(I\bar{4}2m)$, якими володіють ізоструктурні до ε-Ag_2CdI_4 тверді електроліти β-Ag_2HgI_4 та β-Cu_2HgI_4, відповідно [4].

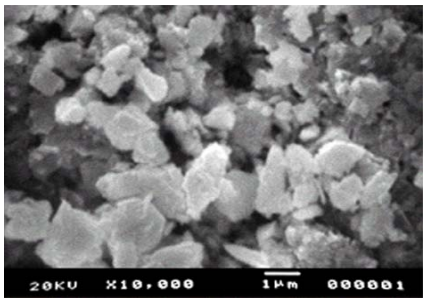

Рис. 1. Зображення поверхні ε-Ag_2CdI_4.

Спектри відбивання в ділянці 20-200 $см^{-1}$ ε-Ag_2CdI_4 вимірювалися при кімнатній температурі у неполяризованому світлі на фур'є-спектрометрі ЛАФС-1000, робочі камери якого відкачувалися до тиску не гірше 10^{-2} мм. рт. ст., що запобігало появі коливних смуг парів води і вуглекислого газу. Спектри КРС в ділянці 10-1000 $см^{-1}$ з розділенням ~ 1 $см^{-1}$ вимірювалися на установці, змонтованій на базі ДФС-24 при збудженні аргоновим лазером.

II. Результати і обговорення

Примітивна комірка ε-Ag_2CdI_4 містить одну формульну одиницю і виконує 18 оптичних коливань [2, 4], однак симетрія коливних мод буде різною для двох ймовірних просторових груп. Теоретико-груповим аналізом показано, що для просторової групи $S_4^2(I\bar{4})$:

$$\Gamma_{опт} = 3A+5B+5E, \qquad (6)$$

а для просторової групи D_{2d}^{11} $(I\bar{4}2m)$:

$$\Gamma_{опт} = 2A_1+A_2+2B_1+3B_2+5E. \qquad (7)$$

Коливні моди A, B, E, A_1, B_1, B_2 є КРС активними, а B_2, B і E – ІЧ активними.

На рис. 2 показані спектри КРС та відбивання ε-Ag_2CdI_4 в ділянці 20-160 $см^{-1}$ при кімнатній температурі. Спостерігаються смуги в низькочастотній ділянці ($\omega < 50$ $см^{-1}$) та високочастотній ділянці ($\omega > 50$ $см^{-1}$), які пов'язуються з коливаннями Ag-I та CdI_4^{2-} [6-10].

Отримані експериментально частоти добре узгоджуються з результатами інших досліджень. Однак, число мод є неоднаковим у різних авторів [6-10, 13]. Можливі причини появи у спектрах ε-Ag_2CdI_4 різного числа смуг можуть бути пов'язані із міжфазними границями у субмікроскопічних структурованих матеріалах. Перш за все атоми на границях розділу мають інше найближче оточення, ніж усередині зерна, що може спричиняти появу нових коливних мод. Інтенсивність цих мод, очевидно, залежить від ступеня розвинутості міжзернових границь, яка своєю чергою збільшується із зменшенням розміру зерен, а отже визначається технологією отримання зразків. Далекодіюче поле механічних напружень

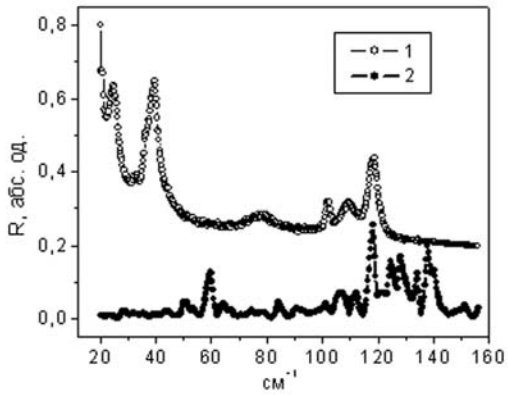

Рис. 2. Спектр КРС (1) та ІЧ спектр відбивання (2) ε-Ag_2CdI_4 в ділянці 20-160 $см^{-1}$.

нерівноважних границь розділу, як відомо, характеризується тензором деформації, компоненти якого є пропорційними до $r^{-\frac{1}{2}}$ (r – відстань до границі). Це поле спричиняє пружні деформації гратки, величина яких є максимальною біля границі (при $r \to 0$), що також може впливати на фононний спектр матеріалу. Крім того, на міжзернових границях можуть локалізуватися включення мікрофази AgI, CdI_2, адсорбуватися атоми з повітря, тощо. Додатково на границі кристалу порушується трансляційна симетрія, що обумовлює зміну правил відбору. Неврахування цих факторів різними авторами може бути причиною появи у спектрах КРС різного числа коливних мод.

На рис. 2 у спектрі відбивання кристала ε-Ag_2CdI_4 в низькочастотній області спостерігалися частоти при 45,8; 50,9; 58,7; 64,4 $см^{-1}$, а у спектрі КРС при 25; 32,5; 39;5 $см^{-1}$. Ці коливання можна ідентифікувати, подібно [6,10,11], як деформаційні коливання Ag-I і CdI_4^{2-}. На рис. 2 у спектрі відбивання смуги з частотами: 45,8; 84,5; 101,3; 136,8 $см^{-1}$ непогано корелюють з [6]. Появу додаткових смуг у високочастотній області ($\omega > 50$ $см^{-1}$), у порівнянні з [6], з частотами коливань: 50,9; 58,7; 64,4; 105,7; 111,9; 117,2; 120,1; 123,7; 127,1; 133,7; 151,2 $см^{-1}$ можна приписати валентним коливанням Ag-I і CdI_4^{2-}. На рис. 2 смуга при 118,7 $см^{-1}$ кривої (1) і 117,2 $см^{-1}$ кривої (2) може бути ідентифікована як коливна мода симетрії A складного іонного комплекса CdI_4^{2-} [6,10,11]. Відомо [7-9,12], що ділянка спектра 80-110 $см^{-1}$ містить переважно коливні моди Ag-I. Тому, розумно припустити, що в ε-Ag_2CdI_4 більшість смуг в цій області відповідають саме коливним модам Ag-I. Смуга 136,8 $см^{-1}$ кривої (2) (рис. 2), найбільш вірогідно, відповідає внутрішньому валентному коливанню тетраедричного комплекса CdI_4^{2-}, оскільки, в ІЧ спектрі вільної молекули CdI_4 є активне коливання з частотою 145 $см^{-1}$ типу симетрії F_2 [11]. Як показано в [13], це коливання розщеплюється в кристалі на мультиплет. У спектрі КРС ε-Ag_2CdI_4 в ділянці 130-1000 $см^{-1}$ не спостерігалися коливні моди, що також підтверджено ІЧ спектром відбивання в ділянці 710-950 $см^{-1}$. В роботі [13] у спектрі КРС кристала ε-Ag_2CdI_4 спостерігалося п'ятнадцять коливних смуг.

Взаємодія рухомих іонів срібла ε-Ag_2CdI_4 з їх сусідами характеризується частотою, яка спостерігається в далекій ІЧ ділянці спектра. Відношення частоти 25 $см^{-1}$ ε-Ag_2CdI_4 (рис. 2, крива (1)) і частоти 36 $см^{-1}$ Cu_2HgI_4 [14] становить 0,69, а відношення цієї ж частоти і частоти 29 $см^{-1}$ Cu_2CdI_4 [6] становить 0,86, що приблизно пропорційно до відношення мас міді і срібла – 0,77. Тому коливання при 25 $см^{-1}$ ε-Ag_2CdI_4 можна віднести до коливання іонів Ag^+ і пов'язане із середньою величиною квадрату зміщення іонів срібла наступним співвідношенням [14]:

$$m_{Ag^+}\omega^2 \approx \frac{kT}{\langle u^2 \rangle}, \qquad (8)$$

де $\langle u^2 \rangle$ – середня величина квадрату зміщення іонів срібла. При кімнатній температурі і частоті коливань 25 $см^{-1}$ $\langle u^2 \rangle$ становило 4×10^{-20} $м^2$. Із симетрійних міркувань можна оцінити напрямок руху іонів срібла використовуючи E і B координати симетрії при трансляційних коливаннях іонів Ag^+ [2]. E координата відповідає трансляції іонів срібла в площині xy, а B – вздовж осі z. Лінійна комбінація E і B координат симетрії вказує на коливання катіонів срібла в напрямку чотирьох іонів йоду, що утворюють тетраедр AgI_4^{3-} [2]. Вірогідний напрямок провідності відбувається крізь тетраедр AgI_4^{3-}.

За формулами (2)-(4) обчислено провідність іонів срібла ε-Ag_2CdI_4, яка зображена на рис. 3.
При обчисленні провідності ε-Ag_2CdI_4 з КРС спектрів брався до уваги виміряний при кімнатній температурі

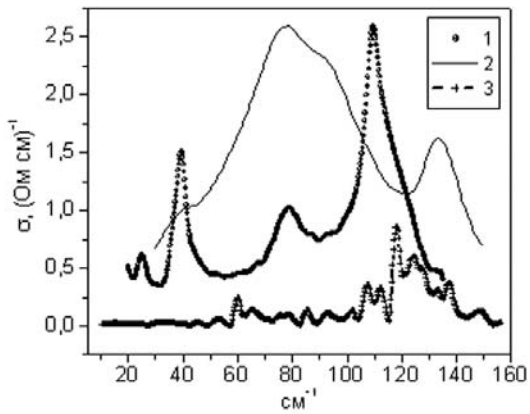

Рис. 3. Частотна залежність провідності ε-Ag_2CdI_4 в далекій ІЧ ділянці: (1) – обчислена за формулами (2)-(4), (2) – літературна [6], (3) – обчислена за формулою (5).

спектр КРС кристалу β-AgI [7]. При цьому у спектрі КРС ε-Ag_2CdI_4 згладжувалися ті піки, які не відповідали коливанням підгратки β-AgI [7]. На рис. 3 зображено провідність ε-Ag_2CdI_4 обчислену з ІЧ спектра відбивання за формулою (5), а також провідність, отриману в роботі [6].

На рис. 3 спостерігається співпадіння по частоті піків кривих (1) і (2) при 45, 78, 92 і 134 $см^{-1}$, однак форми кривих відрізняються. Крива (3) не містить піка при 45 $см^{-1}$, однак володіє піками в околі 53, 60, 65, 86, 102, 107, 112, 118, 124, 127, 137 і 149 $см^{-1}$. Провідність (1) характеризується максимумом при 110 $см^{-1}$, який можна приписати резонансній частоті коливань іонів срібла у середині потенціальної ями [6]. Крім того спостерігається подібність форми кривої (1) і кривої провідності α-AgI роботи [5] з максимумом при 105 $см^{-1}$. На рис. 3 найінтенсивніший пік кривої (3) спостерігається при 118 $см^{-1}$. З отриманих результатів із врахуванням [5] можна припустити, що літературна крива (2) характеризується сильним впливом підгратки CdI_4^{2-} на провідність ε-Ag_2CdI_4, на відміну від кривих (1) і (3), де вплив CdI_4^{2-} є меншим.

Висновки

Таким чином, у даній роботі проведено порівняльний теоретико-груповий аналіз коливних мод ε-Ag_2CdI_4. Досліджено далекі ІЧ спектри відбивання, а також спектри КРС кристала ε-Ag_2CdI_4 при кімнатній температурі. Використовуючи ІЧ спектри відбивання та спектри КРС, обчислено частотну залежність провідності ε-Ag_2CdI_4. Встановлено вплив підгратки CdI_4^{2-} на провідність іонів Ag^+ в кристалі ε-Ag_2CdI_4, що є причиною зсуву резонансної частоти провідності у менш високочастотну ділянку спектра.

Кулай Т.С. – старший лаборант кафедри інженерного матеріалознавства та прикладної фізики Національного університету “Львівська Політехніка”.

[1] Под ред. М.Б Саломона. *Физика суперионных проводников*. Зинатне, Рига. 315 с. (1982).
[2] I. Bolesta, O. Futey, S. Velgosh. Crystalline and band energy structure of Ag_2CdI_4. // *Ukrainian Journal of Physical Optics*, **1**(1)**,** pp. 13-15 (2000).
[3] І. Карбовник. Електропровідність суперіоніка Ag_2CdI_4. // *Вісник Львівського університету. Серія фізична*, **34**, с. 21-26 (2001).
[4] S. Hull, D.A. Keen, P. Berastequi. Structural and superionic properties of Ag^+-rich ternary phases within the AgI–MI_2 systems. // *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, pp. 13579-13596 (2002).
[5] P. Brüesch, L. Pietronero, S. Strässler, H.R. Zeller. Frequency dependent conductivity of superionic conductors. // *Electrochimica Acta*, **22**, pp. 717-720 (1977).
[6] R. Sudharsanan, T. Srinivasan, S. Radhakrishna. Raman and FAR IR studies on Ag_2CdI_4 and Cu_2CdI_4 superionic compounds. // *Solid State Ionics*, **13,** pp. 277-283 (1984).
[7] G. Burns, F.H. Dacol, M.W. Shafer. Raman measurements of the superionic conductor AgI. // *Solid State Communications*, **19**(4), pp. 291-295 (1976).
[8] G.L. Bottger, C.V. Damsgard. Raman scattering in wurtzite-type AgI crystals. // *Journal of Chemical Physics*, **57**(3), pp. 1215-1218 (1972).
[9] R.C. Hanson, T.A. Fjeldly, H.D. Hochheimer. Raman scattering from five phases of silver iodide. // *Phys. Stat. Sol. (B)*, **70**, pp. 567-576 (1975).
[10] J.E.D. Davies, D.A. Long. The vibrational spectra of the halides of the group ||b elements. Part 1. The vibrational spectra of CdI_3^-, $CdBr_2$, $CdBr_3^-$, $CdCl_2$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$, and $MgCl_4^{2-}$. // *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2054-2058 (1968).
[11] К. Накамото. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Мир, М. 536 с. (1991).
[12] M. Peyrard, J.P. Misset. Temperature dependance of phonon linewidth in β-AgI. // *Solid State Communications*, **17**, pp. 1487-1491 (1975).
[13] Т. Кулай. Теоретико-груповий аналіз, спектри КРС та ІЧ спектри відбивання Ag_2CdI_4. // *Вісник Львівського університету. Серія фізична*, **34**, с. 359-364 (2001).
[14] J.I. McOmber, D.F. Shriver, M.A. Ratner. Single crystal polarized raman spectra of the solid electrolyte Cu_2HgI_4; attempt frequencies for ion motion in Ag_2HgI_4. *// J. Phys. Chem. Solids*, **43**(9), pp. 895-901 (1982).
[15] Г.Н. Жижин, Б.Н. Маврин, В.Ф. Шабанов. *Оптические колебательные спектры кристаллов*. Наука, М. 232 с. (1984).

T.S. Kulay

About a Frequency Dependence of Conductivity ε-Ag_2CdI_4 in far Infrared Range of Spectrum

National University"Lvivska Politechnika",
S. Bandery str.,12, 79013, Lviv, Ukraine,
e-mail: taras_kulaj@yahoo.co.uk

Far IR reflections spectra and Raman spectra of a ε-Ag_2CdI_4 at room temperature were investigated. In this article a frequency dependence of conductivity ε-Ag_2CdI_4 was counted. Thus influencing of sublattice CdI_4^{2-} on conductivity of ions Ag^+ was studied.