



## ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ RAMAN, ΥΠΕΡΙΟΝΤΙΚΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ ΤΥΠΟΥ $x\text{AgI}(1-x)\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ

Γ. Σ. Ράπτης και Κ. Ράπτης  
Τομέας Φυσικής - Ε.Μ.Π., Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 80 Ζωγράφου.

Ε.Ι. Καμίτσος, Γ. Δ. Χρυσικός και Ι. Καπουτσής  
Κέντρο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ιδρυμα Ερευνών  
Βασ. Κωνσταντίνου 48, 116 35 Αθήνα.

**Περίληψη:** Μελετώνται υπεριοντικά γυαλιά τύπου  $x\text{AgI}(1-x)\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , με μεθόδους φασματοσκοπίας Raman, υπό υδροστατική πίεση στην περιοχή 1 bar - 20 kbar, Παρατηρείται συνεχής μεταβολή της συχνότητας των ζωνών σκέδασης που οφείλονται στις δονήσεις των μολυβδαινικών τετραέδρων, καθώς και παρόμοια μεταβολή της ζώνης στα  $110 \text{ cm}^{-1}$  που αποδίδεται σε δονήσεις τετραέδρων  $\text{Ag-I}_4$ . Επίσης παρατηρείται η ανάπτυξη νέων ζωνών οι οποίες αποδίδονται σε δημιουργία διμερών και μολυβδαινικών οκταέδρων. Η συνεχής αύξηση της συχνότητας δόνησης των τετραέδρων  $\text{Ag-I}_4$  με αυξανόμενη πίεση αποδίδεται σε μείωση του ελευθέρου όγκου και ισχυροποίηση της αλληλεπίδρασης  $\text{Ag}^+$  και  $\text{I}^-$ , σε συμφωνία με την ελάττωση της αγωγιμότητας υπό πίεση.

**Abstract:** A Raman study of superionic glasses of the type  $x\text{AgI}(1-x)\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , under hydrostatic pressure (1bar - 20 kbar) is presented. The observed changes of the spectroscopic characteristics related to vibrations of  $\text{MoO}_4^{2-}$  and  $\text{AgI}_4$  tetrahedra, are discussed. These are attributed to the pressure-induced dimerization of the molybdate tetrahedra and the hardening of the  $\text{Ag}^+ \text{--} \text{I}^-$  interaction respectively. The results are in accordance with the pressure-induced decrease of ionic conductivity, observed by other authors.

### 1. Εισαγωγή

Συμπληρώνεται ήδη μία εικοσαετία από την εμφάνιση μιας νέας κατηγορίας στερεών ηλεκτρολυτών με υψηλές ιοντικές αγωγιμότητες. Πρόκειται για στερεά στα οποία η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα εξασφαλίζεται μέσω αμορφοποίησης ή υαλοποίησης [1]. Τα υλικά αυτά ήρθαν να προστεθούν στις ήδη γνωστές κατηγορίες στερεών ηλεκτρολυτών i)  $\alpha\text{-AgI}$  (τυχαία κατανομή κατιόντων στι ανιοντικό πλέγμα), ii)  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (δομή κατάλληλη για μεταφορά κατιόντων), iii) σταθεροποιημένη  $\text{ZrO}_2$  (μεταφορά ανιόντων μέσω κενών οξυγόνου).

Ως πλεονεκτήματα των υπεριοντικών γυαλιών θα μπορούσαν (πλην της υψηλής αγωγιμότητας) να αναφερθούν ο ισότροπος χαρακτήρας τους, η απουσία κοκκώδους υφής και η εύκολη μορφοποίηση σε λεπτές επιστρώσεις και άλλα σχήματα. Δεν είναι λιγότερο σημαντική η δυνατότητα επιλογής συστημάτων υάλωσης όσο και ο έλεγχος των ιδιοτήτων τους μέσω της συνεχούς μεταβολής της χημικής σύστασης. Το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για τα υπεριοντικά γυαλιά σχετίζεται με τις δυνατές εφαρμογές τους (π.χ. στοιχεία καυσίμων, αισθητήρια αερίων, ή συσσωρευτές στερεάς κατάστασης με συνδυασμό ιοντικών και ηλεκτρονικών αγωγών).

Η εξαιρετικά υψηλή αγωγιμότητα της υπεριοντικής κρυσταλλικής  $\alpha\text{-AgI}$  φάσης, σε συνδυασμό με τα αναφερθέντα πλεονεκτήματα των άμορφων υλικών, οδήγησε σε προσπάθειες ενσωμάτωσης του  $\text{AgI}$  σε γυαλιά, με σκοπό την επίτευξη υψηλής ιοντικής

αγωγιμότητας σε θερμοκρασία δωματίου. Την τελευταία δεκαετία έχει παρασκευασθεί μεγάλος αριθμός συστάσεων γυαλιών του τύπου  $x\text{AgI}(1-x)[\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{M}_2\text{O}_7]$  ( $\text{M}_2\text{O}_7 = \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$ , κ.λ.π.), τα οποία μπορούν να φτάσουν μέχρι αγωγιμότητες της τάξεως του  $10^{-25} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [2].

Σχετικά με τη δομή και το μηχανισμό ιοντικής αγωγιμότητας των γυαλιών που περιέχουν AgI υπάρχουν δύο απόψεις στη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με την επικρατέστερη [3], μέσα στην υαλώδη φάση δημιουργούνται συσσωματώματα AgI τα οποία συνιστούν μία φάση ανάλογη, ως προς τα αποτελέσματα, της υπεριοντικής  $\alpha$ -AgI φάσης. Η τοπική δομή των συσσωματωμάτων αυτών χαρακτηρίζεται, όπως και ο κρυσταλλικός  $\alpha$ -AgI, από τετράεδρα όπου το ιόν  $\text{Ag}^+$  περιβάλλεται από 4 ιόντα I<sup>-</sup>, αλλά η ενδιάμεση και εκτεταμένη δομή έχει άμορφο χαρακτήρα, όπως έδειξαν και οι εικόνες περίθλασης ακτίνων X [4]. Ως εκ τούτου, αυτή η φάση μπορεί να χαρακτηριστεί ως "ψευδοφάση"  $\alpha$ -AgI, η οποία παρέχει τα κανάλια διέλευσης των ιόντων  $\text{Ag}^+$ . Κατά μίαν άλλη άποψη [5] ο AgI βρίσκεται σε πλήρη διάλυση μέσα στην υαλώδη φάση. Από μετρήσεις αγωγιμότητας υπό υδροστατική πίεση υπήρχε κατ'αρχήν ένδειξη για συνεχή αύξηση της αγωγιμότητας μέχρι τα 12 kbar [6]. Αντίθετα, σύμφωνα με πρόσφατες μετρήσεις, υπάρχει πτώση της αγωγιμότητας μέχρι τουλάχιστον τα 10 kbar [7].

Στην παρούσα εργασία, μελετάται με φασματοσκοπία Raman το υπεριοντικό σύστημα  $x\text{AgI}(1-x)[\text{Ag}_2\text{MoO}_4]$  με αφορμή τις μετρήσεις αγωγιμότητας υπό υδροστατική πίεση και το ανοιχτό ερώτημα σχετικά με τη δομή και το μηχανισμό ιοντικής αγωγιμότητας των μολυβδαινικών γυαλιών του AgI.

## 2. Πειραματικά

Μελετήθηκαν δύο διαφορετικές συστάσεις του  $x\text{AgI}(1-x)[\text{Ag}_2\text{MoO}_4]$ , για  $x=0.67$  και  $x=0.52$ . Η παρασκευή των γυαλιών αυτών έγινε με την τεχνική τήξης ( $500^\circ\text{C}$ , 30 min) και απότομη ψύξη κατάλληλων συστάσεων, όπως περιγράφεται αναλυτικά αλλού [8].

Οι μετρήσεις Raman έγιναν με διπλό μονοχρωμάτορα Spex 1403 σε θερμοκρασία δωματίου. Για τη διέγερση χρησιμοποιήθηκε δέσμη laser  $\text{Ar}^+$  ( $\lambda=515.5$  nm) ισχύος  $<10$  mW (αντίστοιχη πυκνότητα ισχύος πάνω στο δείγμα μικρότερη από  $500$  W/cm<sup>2</sup>), ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία ανακλαστικής επιστρώσης Ag λόγω φωτο-αναγωγής του  $\text{Ag}^+$ . Για τις μετρήσεις σε υψηλές πιέσεις χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα υψηλών πιέσεων αδάμαντα (DAC) τύπου Syassen-Holzapfel [9], με μέσο διάδοσης πίεσης λάδι παραφίνης, και βαθμονόμηση των πιέσεων μέσω των ζωνών φωταύγειας  $R_1$ ,  $R_2$  του ρουμπινιού. Λόγω των αναγκαστικά μικρών διαστάσεων των δειγμάτων, στις μετρήσεις υψηλών πιέσεων (περίπου 50 μm), και της υποχρεωτικά μικρής έντασης laser, σε συνδυασμό με το διαφανές των δειγμάτων, ο λόγος "σήμα/θόρυβος" των φασμάτων δεν υπερβαίνει το 10.

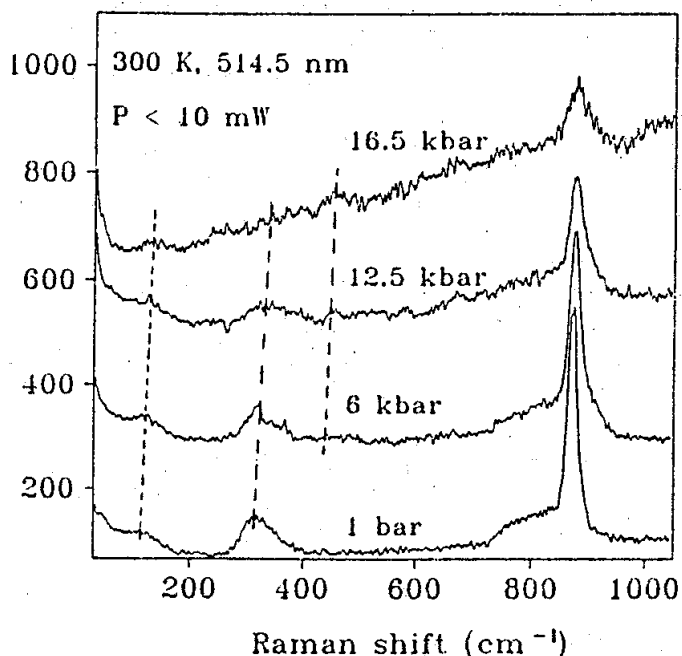
## 3. Αποτελέσματα - Συζήτηση

Τα φάσματα Raman που μετρήθηκαν σε πιέσεις από 1bar έως 20 kbar παρουσιάζουν τρεις εμφανείς ζώνες σκέδασης στα  $875$  cm<sup>-1</sup>,  $823$  cm<sup>-1</sup>,  $315$  cm<sup>-1</sup> περίπου, και μία αλλαγή κλίσης που είναι ένδειξη για ζώνη σκέδασης περί τα  $110$  cm<sup>-1</sup> (Σχ. 1). Οι τρεις παραπάνω ζώνες σκέδασης προέρχονται από ταλαντώσεις του μοριακού ιόντος  $\text{MoO}_4^{2-}$ , όπως έχει προσδιορισθεί από μετρήσεις σε κρυσταλλικά μολυβδαινικά άλατα [10] και σε υδατικά διαλύματα  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [11]. Συγκεκριμένα οι τρεις αυτές ζώνες αντιστοιχούν στην ολοσυμμετρική ταλάντωση  $\nu_1(A_1)$  του

τετραέδρου  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $875 \text{ cm}^{-1}$ ), στην ασύμμετρη ταλάντωση έκτασης  $\nu_3(T_2)$  ( $823 \text{ cm}^{-1}$ ) και στις ταλαντώσεις κάμψης  $\nu_2(E)$  και  $\nu_4(T_2)$  του ίδιου συγκροτήματος ( $315 \text{ cm}^{-1}$ ). Πρέπει να αναφερθεί εδώ η ασύμμετρία που παρουσιάζουν και οι τρεις αυτές ζώνες. Η βέλτιστη προσαρμογή των αντιστοιχών περιοχών με ζώνες Gauss απαιτεί την παραδοχή δύο τουλάχιστον παραπλήσιων ζωνών για κάθε μία, υποδηλώνοντας την παρουσία, πλὴν των τετραέδρων  $\text{MoO}_4^{2-}$ , και επιπλέον μολυβδαινικών σχηματισμών όπως αναλύεται παρακάτω.

Όσον αφορά στη ζώνη σκέδασης γύρω από την περιοχή των  $110 \text{ cm}^{-1}$ , η παρουσία της γίνεται εμφανέστερη όταν τα πειραματικά φάσματα Raman διορθωθούν ως προς το στατιστικό παράγοντα Bose-Einstein  $n+1$ , όπου  $n = [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1}$ . Μετά τη διόρθωση αυτή, τα ανηγμένα φάσματα δείχνουν μία κορυφή γύρω στα  $113 \text{ cm}^{-1}$ .

Σχ. 1. Ανηγμένα φάσματα Raman του υπερ-ιοντικού γυαλιού  $x\text{AgI}(1-x)\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , για  $x=0.52$ , υπό υδροστατική πίεση από 1 bar έως 16.5 kbar. Διέγερση με  $P < 10 \text{ mW}$ ,  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ , σε θερμοκρασία δωματίου.



Η ζώνη αυτή σχετίζεται με την ταλάντωση τύπου TO του κρυσταλλικού AgI. Έχει διαπιστωθεί ότι τόσο στο κρυσταλλικό AgI [12,13], όσο και στην "ψευδοφάση"  $\alpha\text{-AgI}$  σε υαλώδες περιβάλλον [4,14], εμφανίζεται μία κορυφή στα φάσματα Raman, γύρω στα  $110 \text{ cm}^{-1}$ . Αυτό σημαίνει ότι ιόντα  $\text{Ag}^+$  βρίσκονται σε τετραεδρικό περιβάλλον ιόντων I.

Με την αύξηση της υδροστατικής πίεσης οι συχνότητες όλων των ανωτέρω ταλαντώσεων αυξάνονται. Ταυτόχρονα όλες οι ζώνες σκέδασης διευρύνονται αυξανόμενης της πίεσης. Αναφορικά με τη ζώνη των  $113 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία σχετίζεται με την δόνηση συσσωματωμάτων AgI, η αύξηση συχνότητας με την πίεση είναι της τάξης του  $+0.9 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  (Σχ. 2.α). Αυτή η αύξηση συχνότητας δηλώνει την ισχυροποίηση της αλληλεπίδρασης του  $\text{Ag}^+$  με το ανιοντικό του περιβάλλον και θα μπορούσε να εξηγήσει την μείωση της κινητικότητας του  $\text{Ag}^+$ , με την αύξηση της πίεσης [7].

Όσον αφορά τη σύνθετη ζώνη  $\nu_2(E)$  και  $\nu_4(T_2)$  ( $315 \text{ cm}^{-1}$ ) παρατηρούμε ότι, αυξανόμενης της πίεσης, η ασύμμετρία της γίνεται περισσότερο έκδηλη, με μία τάση να ξεχωρίσουν οι δύο επιμέρους συνιστώσες της. Η  $\nu_4$  ( $330 \text{ cm}^{-1}$ ) παρουσιάζει εντονότερη μεταβολή με την πίεση απ' ό,τι η  $\nu_2$  ( $290 \text{ cm}^{-1}$ ). Με την αύξηση της πίεσης παρατηρούμε σημαντικότερη ελάττωση της έντασης αυτής της ζώνης με την ταυτόχρονη παρουσία κάποιας ενεργότητας στην περιοχή των  $450 \text{ cm}^{-1}$  και  $610 \text{ cm}^{-1}$  (για  $x=0.52$ , αυτό είναι περισσότερο έκδηλο στα 12.5 kbar). Υπό τις ίδιες συνθήκες η δόνηση του AgI δεν φαίνεται να παρουσιάζει απότομη μεταβολή (Σχ. 2.α). Όσον αφορά τις ζώνες  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  παρατηρούμε μία σταδιακή μεταβολή της μορφολογίας τους με την πίεση. Συγκεκριμένα η ισχυρή  $\nu_1(A_1)$  στα  $875 \text{ cm}^{-1}$  διευρύνεται με την πίεση κυρίως προς τις υψηλότερες συχνότητες ( $> 900 \text{ cm}^{-1}$ ). Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την παρουσία ενεργότητας στα  $450 \text{ cm}^{-1}$  και την ταυτόχρονη ελάττωση της έντασης της ζώνης στα  $320 \text{ cm}^{-1}$  θα μπορούσε να αποδοθεί σε σχηματισμό διμερών  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  και τετραέδρων  $\text{MoO}_6^{6-}$ , υπό πίεση, σύμφωνα με το σχήμα:

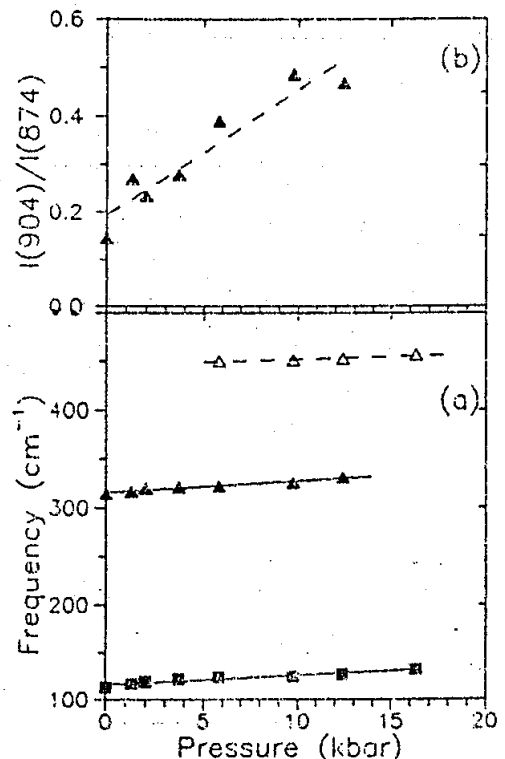


Η παρουσία των διμερών  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  υποδηλώνεται από την ζώνη των  $450\text{ cm}^{-1}$  η οποία αποδίδεται στη συμμετρική ταλάντωση των γεφυρών Mo - O - Mo των μονάδων αυτών [15]. Στα  $615\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται επίσης χαρακτηριστική ταλάντωση του  $\text{MoO}_6^{6-}$  [16].

Περαιτέρω ένδειξη για την ύπαρξη των διμερών  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  αποτελεί η σχετική αύξηση της σκεδαζόμενης έντασης σε συχνότητες μεγαλύτερες από την ολοσυμμετρική του τετραέδρου, όπου αναμένεται η ολοσυμμετρική δόνηση του  $\text{MoO}_3$  στα διμερή [15]. Προσαρμογή της περιοχής αυτής δίδει την ύπαρξη δύο κορυφών ( $875$  και  $904\text{ cm}^{-1}$ ). Ο λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων της ζώνης περί τα  $904\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ως προς την ζώνη περί τα  $875\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), αυξάνει με την πίεση από 0.2 σε 0.5 στα 12.5 kbar (Σχ. 2.b).

Σχ. 2. a) Μεταβολή των συχνοτήτων δόνησης του AgI ( $113\text{ cm}^{-1}$ ), και του συνδυασμού παλαιών ( $\nu_2(E)$  και  $\nu_4(T_2)$  του  $\text{MoO}_4^{2-}$  περί τα  $315\text{ cm}^{-1}$ ) και νέων (συμμετρική δόνηση γεφυρών οξυγόνου του διμερούς στα  $450\text{ cm}^{-1}$ ) ζωνών με την υδροστατική πίεση.

b) Μεταβολή του λόγου των ολοκληρωμένων εντάσεων  $I(904)/I(873)$  με την πίεση.



Θα μπορούσε λοιπόν να ισχυριστεί κανείς ότι η αύξηση της πίεσης έχει ως αποτέλεσμα την ανωτέρω χημική τροποποίηση της μολυβδαινικής φάσης, η οποία ενδεχομένως εξασφαλίζει συμπαγέστερη διάταξη των οξυγόνων. Από τα μέχρι τώρα αποτελέσματα φαίνεται ότι η παραπάνω τροποποίηση συνοδεύεται από τη συνεχή μεταβολή του περιβάλλοντος του AgI (Σχ. 2.a).

Για το δείγμα με  $x=0.67$ , ενώ παρουσιάζεται μία συνεχής αύξηση της  $\nu_1(A_1)$  των μολυβδαινικών τετραέδρων (από  $873\text{ cm}^{-1}$  έως  $875\text{ cm}^{-1}$ ) με την αύξηση της πίεσης μέχρι τα 15 kbar, στη συνέχεια παρουσιάζεται μία απότομη πτώση συχνότητας στα  $873\text{ cm}^{-1}$ . Το φαινόμενο αυτό είναι αναπαραγωγίμο και αντιστρέψιμο, για τη συγκεκριμένη περιεκτικότητα, παρουσιάζοντας μία υστέρηση στην αντιστροφή. Παρατηρείται ότι χρειάζεται η επάνοδος σε ατμοσφαιρικές συνθήκες για την επιστροφή στην αρχική συχνότητα. Λόγω και του υαλώδους χαρακτήρα του υλικού δεν είναι σαφές αν πρόκειται για μία καταστατική ή για μία χρονική υστέρηση. Στο δείγμα με περιεκτικότητα  $x=0.52$  δεν παρατηρείται αντιστρεψιμότητα, ισχύει όμως και εδώ το προηγούμενο ερώτημα της χρονικής σταθεράς μιας τέτοιας αντιστροφής.

#### 4. Συμπεράσματα - Επίλογος

Σ' αυτή την εργασία μελετήθηκαν, με μεθόδους φασματοσκοπίας Raman, υπερκρίτικα γυαλιά τύπου  $x\text{AgI}(1-x)\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , σε υδροστατικές πιέσεις από 1 bar έως 20 kbar. Παρατηρήθηκε μία συνεχής μεταβολή των ζωνών σκεδασης τόσο των μολυβδαινικών τετραέδρων όσο και της δόνησης του AgI. Η σταδιακή εμφάνιση νέων ζωνών, σε συνδυασμό με την ελάττωση της σκεδαζόμενης έντασης των αρχικών ζωνών, αποδόθηκε σε δημιουργία διμερών  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  και οκταέδρων  $\text{MoO}_6^{6-}$  λόγω της πίεσης. Η συνεχής αύξηση συχνότητας της δόνησης του AgI αποδίδεται σε μείωση

του ελευθέρου όγκου και ισχυροποίηση της αλληλεπίδρασης  $Ag^+$  και  $\Gamma$ , σε συμφωνία με την παρατηρούμενη από άλλους συγγραφείς ελάττωση της αγωγιμότητας με την πίεση.

### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστούμε τους κ.κ. Χ. Γεμενετζή και Κ. Ραζακιά για τη βοήθειά τους σε τεχνικά θέματα. Ευχαριστούμε επίσης τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας για μερική οικονομική υποστήριξη μέσω του προγράμματος ΠΕΝΕΔ 9013502.

### ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1]. D. Kunze, *Fast Ion Transport in Solids*, ed. W. van Gool (North-Holland, Amsterdam, 1973), p. 405.
- [2]. T. Minami, *J Non-Cryst. Solids*, **95+96**, 107 (1987).
- [3]. C. Rouselot, M. Tacher, J. P. Malugani, R. Mercier and P. Chieux, *Solid State Ionics*, **44**, 151 (1991).
- [4]. S. Muto, T. Suemoto, and M. Ishigame. *Solid State Ionics* **35**, 307, (1989).
- [5]. S.H. Chung, K.R. Jeffrey, J.R. Stevens and L. Borjesson, *Phys. Rev.* **41**, 16154 (1990).
- [6]. H. Senapati, G. Parthasarathy, S.T. Lakshmikummar and K.J. Rao, *Philos. Magaz.* **B47**, 291 (1983).
- [7]. Yasunao Oyama and Junichi Kawamura, *Solid State Ionics*, **53-56**, 1221 (1992), J.M. Hutchinson, M.D. Ingram and A.H. Robinson, *Phil. Mag.* **B66**, 449 (1992).
- [8]. E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, G.D. Chryssikos, J.M. Hutchinson, A.J. Pappin and M.D. Ingram, paper presented at the "2nd International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems" (Alicante, Spain, July 1993, επίσης *Phys. Chem. Glasses* (in press).
- [9]. G. Huber, K. Syassen and W.B. Holzapfel, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **E40**, 130 (1977).
- [10]. M. Liegois-Duyckaerts and P. Tarte, *Spectroch. Acta* **28A**, 2037 (1972).
- [11]. R.H. Busey and O.L. Keller Jr., *J. Chem. Phys.* **41**, 215 (1961).
- [12]. R. Alben, G. Burns, *Phys. Rev.* **B16**, 3476 (1977).
- [13]. M.J. Delaney and S. Ushioda, *Solid State Commun.*, **19**, 287 (1976).
- [14]. J. P. Malugani and R. Mercier, *Solid State Ionics*, **13**, 293 (1984).
- [15]. T. Dupuis and M. Viltage, *Microchim. Acta*, 232 (1963).
- [16]. G. Blasse and A.F. Corsmit, *J. Solid State Chem.*, **6**, 513, (1973).