



Πρακτικά

ιγ' Πανελληνίου Συνεδρίου
Φυσικής Στερεάς Κατάστασης

Θεσσαλονίκη 1997

Δομή και Ιδιότητες Υπεριοντικών Βορικών Υάλων Αργύρου

Χ.Π. Βαρσάμης, ΕΙ Καμίτσος, Γ.Δ. Χρυσικός και Ι.Α. Καπουτσής

Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών
Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας
Βασ. Κωνσταντίνου 48, Πό 35 Αθήνα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η επίδραση του AgI στη δομή του βορικού πλέγματος και στη φύση των πλεγματικών θέσεων υποδοχής των κατιόντων Ag^+ σε υπεριοντικές υάλους του τύπου $xAgI \cdot (1-x)[Ag_2O \cdot 2B_2O_3]$ μελετήθηκε με φασματοσκοπία ανακλαστικότητας υπερύθρου. Η ανάλυση των φασμάτων μέσου υπερύθρου έδειξε ότι η πλεγματική δομή περιλαμβάνει τριγωνικές βορικές μονάδες $B\emptyset_3$ και $B\emptyset_2O^-$ και τετράεδρα $B\emptyset_4^-$ (\emptyset =άτομο οξυγόνου που γεφυρώνει δύο άτομα βορίου). Ο σχετικός πληθυσμός των μονάδων $B\emptyset_2O^-$ και $B\emptyset_4^-$ ευρέθη ότι εξαρτάται από το γραμμομοριακό κλάσμα του AgI στην ύαλο, x . Συγκεκριμένα, αύξηση του x μετατοπίζει τη χημική ισορροπία $B\emptyset_4^- \rightleftharpoons B\emptyset_2O^-$ προς τα αριστερά. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται με βάση την επίδραση του AgI στην θερμοκρασία υαλώσεως, T_g . Η ανάλυση των φασμάτων άπω υπερύθρου έδειξε την ύπαρξη δύο διαφορετικών κατανομών για τις πλεγματικές θέσεις υποδοχής των κατιόντων Ag^+ και το σχηματισμό πλεγματικών θέσεων μεικτού τύπου αποτελούμενων από άτομα οξυγόνου του βορικού πλέγματος και από ανιόντα ιωδίου.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανάπτυξη και μελέτη υπεριοντικών υάλων αποτελεί πλέον πεδίο έντονης ερευνητικής προσπάθειας λόγω της υψηλών τιμών ιοντικής αγωγιμότητας τους σε θερμοκρασία δωματίου (έως και 10^{-2} S/cm) και των ποικίλων ηλεκτροχημικών εφαρμογών τους.

Η οικογένεια υάλων $xAgI \cdot (1-x)[Ag_2O \cdot nB_2O_3]$ έχει μελετηθεί εκτενώς με διάφορες πειραματικές τεχνικές, όπως: NMR [1, 2], EXAFS [3], Raman [4], σκέδαση νετρονίων [5] και φασματοσκοπία IR [6, 7]. Παραταύτα υπάρχουν διαφορετικές απόψεις σε θέματα που αφορούν την υαλώδη δομή, τις πλεγματικές θέσεις υποδοχής των φορέων φορτίου, τη δυνατότητα σχηματισμού ξεχωριστής φάσης AgI και το μηχανισμό ιοντικής αγωγιμότητας. Είναι επομένως φανερό η ανάγκη περαιτέρω ερευνητικής προσπάθειας για την καλύτερη κατανόηση των παραπάνω θεμάτων.

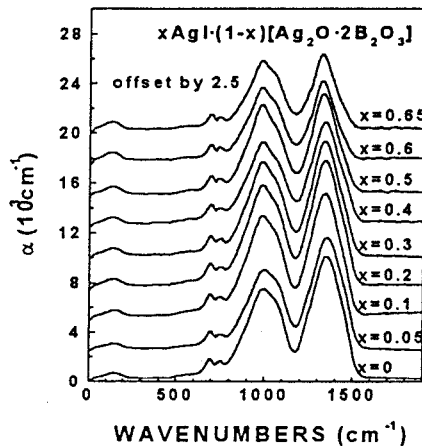
Με αυτό το στόχο η παρούσα εργασία εστιάζει στη μελέτη της σειράς υάλων $xAgI \cdot (1-x)[Ag_2O \cdot 2B_2O_3]$ με φασματοσκοπία κατοπτρικής ανακλαστικότητας υπερύθρου. Η επιλογή της συγκεκριμένης τεχνικής οφείλεται στη δυνατότητα που παρέχει για τη μελέτη της δομής του υαλώδους πλέγματος μέσω της ανάλυσης των φασμάτων μέσου υπερύθρου, αλλά και της φύσης των πλεγματικών θέσεων υποδοχής των φορέων φορτίου (Ag^+) μέσω της διερεύνησης των φασμάτων άπω υπερύθρου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι ύαλοι $x\text{AgI} \cdot (1-x)[\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3]$ παρασκευάστηκαν από κατάλληλα μείγματα AgI , AgNO_3 και B_2O_3 και με ταχεία τήξη του προκύπτοντος τήγματος ($900\text{--}950^\circ\text{C}$).

Τα φάσματα ανακλαστικότητας, $R(\nu)$, μετρήθηκαν σε φωτόμετρο κενού (FT-IR, Bunker 113ν) στην περιοχή του υπερέυθρου ($30\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$), σε γεωμετρία σχεδόν κάθετης πρόσπτωσης (Π'). Η ανάλυση των φασμάτων $R(\nu)$ έγινε με τη μέθοδο Kramers-Kronig (K-K) ώστε να υπολογισθούν τα φάσματα του συντελεστή απορρόφησης $\alpha(\nu)$.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ



Σχήμα 1: Φάσματα $\alpha(\nu)$ υπερionτικών υάλων στο υπέρυθρο

Ο λόγος $\langle A_4 \rangle / \langle A_3 \rangle$, των ολοκληρωμένων εντάσεων στις χαρακτηριστικές περιοχές συνεισφοράς των μονάδων BO_4^- , $\langle A_4 \rangle$, BO_3 και $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$, $\langle A_3 \rangle$, φαίνεται στο Σχήμα 2. Είναι εμφανές ότι η δομή του υαλώδους βορικού πλέγματος μεταβάλλεται σταδιακά με την προσθήκη AgI .

Λεπτομερέστερη χαρτογράφηση της δομής του πλέγματος επιτυγχάνεται με τον υπολογισμό των γραμμομοριακών κλασμάτων των δομικών του μονάδων. Συμβολίζοντας τα κλάσματα των μονάδων BO_4^- , BO_3 και $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ με X_4 , X_3 και X_3^- , αντίστοιχα, η αρχή διατήρησης μάζας και φορτίου οδηγεί στις παρακάτω σχέσεις:

$$X_3 + X_4 + X_3^- = 1 \quad (1)$$

$$X_3^- + X_4 = 0.5 \quad (2)$$

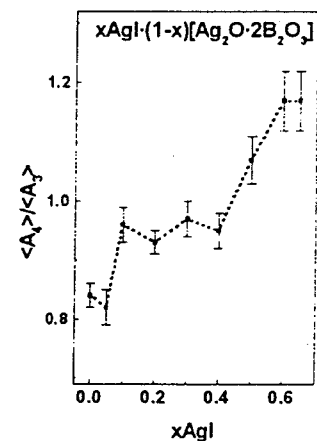
Συνδυασμός των εξ. (1) και (2) συνεπάγεται ότι $X_3 = 0.5$ για όλη τη σειρά των υάλων $x\text{AgI} \cdot (1-x)[\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3]$.

Η εύρεση των X_4 και X_3^- απαιτεί την ανάλυση των φασμάτων $\alpha(\nu)$ σε συνιστώσες ταινίες (βλ. Σχήμα 3). Η απόδοση των συνιστωσών ταινιών έγινε με χρήση δεδομένων υπερέυθρου κρυσταλλικών βορικών ενώσεων [8]. Η περιοχή συνεισφοράς των ασύμμετρων δονήσεων έκτασης των δεσμών βορίου-οξυγόνου ($800\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$) αναλύθηκε σε 6 συνιστώσες ταινίες:

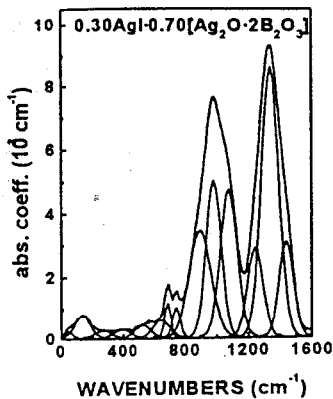
Τα υπολογισμένα φάσματα $\alpha(\nu)$ υπερionτικών βορικών υάλων αργύρου παρουσιάζονται στο Σχήμα 1. Χαρακτηρίζονται από ισχυρές ταινίες οι οποίες αποδίδονται κατά φασματική περιοχή ως εξής [6]:

- $1180\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$: ασύμμετρες δονήσεις έκτασης δεσμών $\text{B}\text{--}\text{O}$ και $\text{B}\text{--}\text{O}^-$ τριγωνικών μονάδων BO_3 και $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$
- $780\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$: ασύμμετρες δονήσεις έκτασης δεσμών $\text{B}\text{--}\text{O}$ τετραέδρων BO_4^-
- $630\text{--}750\text{ cm}^{-1}$: δονήσεις κάμψης βορικού πλέγματος
- $30\text{--}200\text{ cm}^{-1}$: ταλάντωση κατιόντων Ag^+ στις πλεγματικές τους θέσεις

Ο λόγος $\langle A_4 \rangle / \langle A_3 \rangle$, των



Σχήμα 2: $\langle A_4 \rangle / \langle A_3 \rangle$ συναρτήσεως του $x\text{AgI}$



1. 1430-1450 cm^{-1} : δεσμός B- \emptyset μονάδων $\text{B}\emptyset_2\text{O}^-$
2. 1325-1350 cm^{-1} : δεσμός B- \emptyset μονάδων $\text{B}\emptyset_3$
3. 1220-1245 cm^{-1} : δεσμός B-O $^-$ μονάδων $\text{B}\emptyset_2\text{O}^-$
- (4-5-6). (1070-1085), (980-995), (890-905) cm^{-1} : δεσμός B- \emptyset μονάδων $\text{B}\emptyset_4^-$.

Συμβολίζοντας με A_i^N την κανονικοποιημένη ολοκληρωμένη ένταση της i -συνιστώσας στην περιοχή (800-1570 cm^{-1}) τα κλάσματα X_4 και X_3^- δίδονται από τις σχέσεις:

$$X_3^- = A_1^N / a_B \quad X_3^- = A_3^N / a_{NB} \quad X_4 = (A_4^N + A_5^N + A_6^N) / a_4$$

Σχήμα 3: Παράδειγμα ανάλυσης φάσματος $a(\nu)$ σε συνιστώσες ταινίες

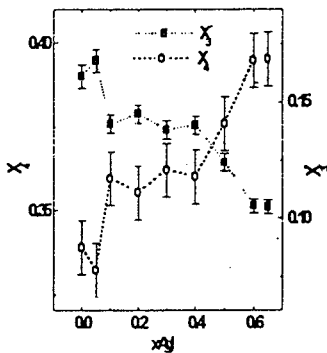
όπου a_B , a_{NB} είναι οι συντελεστές απορρόφησης δεσμών B- \emptyset και B-O $^-$ μονάδων $\text{B}\emptyset_2\text{O}^-$ και a_4 ο συντελεστής απορρόφησης μονάδων $\text{B}\emptyset_4^-$. Υποθέτοντας ότι οι συντελεστές απορρόφησης των διαφόρων μονάδων παραμένουν σταθεροί, η σύγκριση δύο φασμάτων i και j οδηγεί στις εξισώσεις:

στις εξισώσεις:

$$\frac{(A_4^N + A_5^N + A_6^N)_i}{(A_4^N + A_5^N + A_6^N)_j} = \frac{(X_4)_i}{(X_4)_j} = F_4^{ij} \quad (3)$$

$$\frac{(A_1^N)_i}{(A_1^N)_j} = \frac{(A_3^N)_i}{(A_3^N)_j} = \frac{(X_3^-)_i}{(X_3^-)_j} = F_3^{ij} \quad (4)$$

Συνδυασμός των εξ. (3) και (4) με δύο εξ. (2) (ύαλοι i και j) επιτρέπει την εύρεση των κλασμάτων X_4 και X_3^- (Σχήμα 4). Ευρέθη ότι η αύξηση του περιεχομένου της υάλου σε AgI επιφέρει αύξηση του πληθυσμού των μονάδων $\text{B}\emptyset_4^-$ σε βάρος των μονάδων $\text{B}\emptyset_2\text{O}^-$. Δεδομένου ότι οι μονάδες $\text{B}\emptyset_4^-$ και $\text{B}\emptyset_2\text{O}^-$ είναι ισομερείς, ο ρόλος του AgI στη δομή των υάλων μπορεί να εκφραστεί μέσω της χημικής ισορροπίας:

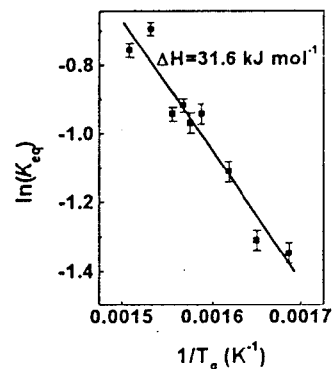


Σχήμα 4: Εξάρτηση των X_3^- και X_4 από το περιεχόμενο σε AgI



Η προσθήκη AgI μετατοπίζει την (5) προς τα αριστερά. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με υπολογισμό της σταθεράς χημικής ισορροπίας: $K_{eq} = X_3^- / X_4$. Επιπλέον, είναι δυνατός ο υπολογισμός της μεταβολής ενθαλπίας, ΔH , με βάση τη γνωστή θερμοδυναμική σχέση:

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H}{RT_f} + \frac{\Delta S}{R} \quad (6)$$



Σχήμα 5: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της K_{eq} της εξ.(5)

Υποθέτουμε ότι η T_f της υάλου (fictive temperature) μπορεί να προσεγγισθεί από τη θερμοκρασία υάλωσης, T_g , που είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία [1]. Από τη γραφική παράσταση του $\ln K_{eq}$ ως προς $1/T_g$ (Σχήμα 5) προκύπτει ότι $\Delta H = 31.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, σε

συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα αντίστοιχων ισορροπιών σε πυριτικές υάλους [9].

Η ανάλυση των φασμάτων $\alpha(\nu)$ στην περιοχή άπω υπερύθρου ($30-250 \text{ cm}^{-1}$) έγινε για όλη τη σειρά υάλων με δύο συνιστώσες ταινίες. Για την ύαλο $\text{Ag}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ($x=0$) οι δύο συνιστώσες (55 και 145 cm^{-1}) αποδίδονται στην ύπαρξη δύο διαφορετικών κατανομών για τις πλεγματικές θέσεις υποδοχής των κατιόντων Ag^+ που σχηματίζονται από άτομα οξυγόνου του βορικού πλέγματος [6]. Στις τριαδικές υάλους, η πρώτη συνιστώσα ($40-55 \text{ cm}^{-1}$), αποδίδεται στη δόνηση κατιόντων Ag^+ σε πλεγματικές θέσεις σχηματιζόμενες από άτομα O του βορικού πλέγματος, ενώ η δεύτερη ($130-145 \text{ cm}^{-1}$) υποδεικνύει το σχηματισμό πλεγματικών θέσεων μεικτού τύπου, δηλαδή αποτελούμενων από άτομα O του βορικού πλέγματος και ανιόντα Γ. Επομένως, ο AgI φαίνεται ότι διασκορπίζεται στο υαλώδες πλέγμα ενισχύοντας την ιδέα ότι η παρουσία του προκαλεί "διαστολή" του πλέγματος, με συνέπεια τη δημιουργία νέων διαύλων στη δομή κατάλληλων για τη διάχυση των φορέων φορτίου [5].

Τέλος, αναφέρεται ότι πρόσφατες μετρήσεις μας σε $x\text{AgI}\cdot(1-x)[\text{Ag}_2\text{O}\cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3]$ υάλους δείχνουν το σχηματισμό διακριτής "ψευδοφάσης" AgI , ο σχηματισμός της οποίας φαίνεται να καθορίζεται από την περιεκτικότητα της υάλου σε Ag_2O .

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ανάλυση φασμάτων κατοπτρικής ανακλαστικότητας υπερύθρου στη σειρά υάλων $x\text{AgI}\cdot(1-x)[\text{Ag}_2\text{O}\cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3]$ έδειξε ότι:

- η δομή του υαλώδους πλέγματος αποτελείται από μονάδες BO_3 , $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ και BO_4^-
- αύξηση του περιεχομένου AgI προκαλεί αύξηση του πληθυσμού των μονάδων BO_4^-
- ο ρόλος του AgI εκφράζεται μέσω της ισορροπίας $\text{B}\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ και της επίδρασης του στη θερμοκρασία υάλωσης T_g
- δημιουργούνται μεικτές πλεγματικές θέσεις υποδοχής των ιόντων Ag^+ (από άτομα O και ιόντα I⁻), διευκολύνοντας έτσι τη διασπορά του AgI στο υαλώδες πλέγμα

Η εργασία αυτή έγινε στα πλαίσια του προγράμματος ΠΕΝΕΔ 1065 της ΓΓΕΤ.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. G. Chiodelli, A. Magistris, M. Villa and J.L. Bjorkstam, J. Non-Cryst. Solids 51, 143 (1982).
2. S. Hayashi and K. Hayamizu, J. Non-Cryst. Solids 11, 214 (1989).
3. F. Rocca, G. Dalba, P. Fornasini and A. Tomasi, Solid State Ionics 53-56, 1253 (1992).
4. A. Fontana and F. Rocca, Phys. Rev. B 36, 9279 (1987).
5. J. Swenson, L. Borjesson, R.L. McGreevy and W.S. Howells, Phys. Rev. B 55, 11236 (1997).
6. E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, G.D. Chryssikos, J.M. Hutchinson, A.J. Papin, M.D. Ingram and J.A. Duffy, Phys. Chem. Glasses 36, 141 (1995).
7. J.J. Hudgens and S.W. Martin, Phys. Rev. B 53, 5348 (1996).
8. E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, M.A. Karakassides and G.D. Chryssikos, J. Non-Cryst. Solids 126, 52 (1990).
9. J.F. Stebbins, J. Non-Cryst. Solids 106, 359 (1988).