

P_2O_5 -CuI-CuCl 系统非晶态铜离子导体的 EXAFS, IR, Raman 光谱研究

崔 万 秋 周 晶

(武汉工业大学硅酸盐材料科学和工程学)

1987 年 4 月 17 日收到

提 要

本文用透射法 EXAFS 和 IR, Raman 光谱等手段研究了以 P_2O_5 为基体的非晶态铜离子导体的微观结构,得出了非晶结构网络中存在 $[PO_4]^{3-}$, $[CuO_4]^{6-}$, $[CuO_3I]^{5-}$, $[PO_3I]^{2-}$ 等四元骨架结构单元, Cu^+ 在结构网络空隙中有两种不同的分布状况. 并在此基础上对材料在 $50^\circ C$ 左右存在的二级相变及 Cu^+ 的其它传导性能进行了定性的描述.

一、引 言

铜离子导体具有与银离子导体相差无几的高电导率,而且价格相对低廉,从而具有极大的实用价值. 非晶态铜离子导体,易于加工成非晶薄膜材料,电子电导率相对来说较低,较一般晶态的铜离子导体更易进入实用领域,因此,它的研究和应用前景相当广阔.

但是,非晶态铜离子导体的化学稳定性较差,铜离子常以两种离子价态 Cu^{2+} , Cu^+ 的方式存在,加上非晶结构本身的复杂性,对它的微观结构的研究比较困难;而且,由于它仍具有一定的电子电导率,应用范围受到一定的限制. 因此,探讨其微观结构状况,进而对实验得出的离子传导和电子电导的结果进行分析、处理是非常必要的.

对非晶态铜离子导体的离子传导特性的研究,可以说始于 Batholomev^[1] 等人的研究报道. 以后 Angell 等人报道了对 P_2O_5 - Cu_2O -CuI 系统^[2] 和 RbCl-CuCl-CuI 系统^[3] 等非晶态铜离子导体的研究结果. 但是,这些研究结果局限于材料的制备及电导性能等方面. 而对非晶态铜离子导体的微观结构研究并探讨结构与性能之间的依从关系的报道并不多见. 本文是在对 P_2O_5 -CuI-CuCl 系统非晶态铜离子导体的微观结构研究的基础上,试图从结构的角解释性能的某些测试结果.

二、实 验

1. 制备、物相鉴定及性能测试结果

1) 选用分析纯 P_2O_5 , CuI, CuCl, 按预先设计的配方 (mol%) 在干燥气氛下称量配成 15—20 g 配合料,将坩埚置于可密封的管式炉中,密封炉盖. 经真空泵抽气后通入中性保护气体 N_2 ,在 $1000^\circ C$ 保温 30 min. 将熔制好的熔体在抛光的紫铜板上压制成型,

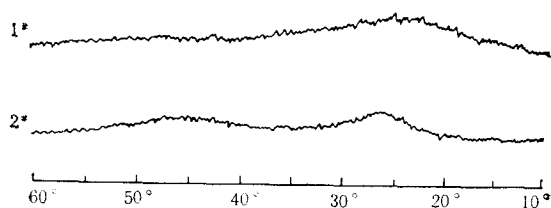


图 1

1* 为 50% P_2O_5 -50% $CuCl$; 2* 为 25% P_2O_5 -50% CuI -25% $CuCl$

送入干燥器中加以密封。

2) 使用日本理学 3015 型 X 射线衍射仪测得样品的衍射曲线如图 1 所示。

3) 采用“外标法”顺磁共振定量分析^[4], 得到三个样品的 Cu^{2+} 含量占样品总铜含量的百分数 (wt%) 为 55% P_2O_5 -45% $CuCl$: $Cu^{2+}\%$ = 16.40%; 25% P_2O_5 -50% CuI -25% $CuCl$: $Cu^{2+}\%$ = 20.62%; 25% P_2O_5 -40% CuI -35% $CuCl$: $Cu^{2+}\%$ = 24.46%。

4) 采用阻抗谱测试分析方法对两个样品的电导性能进行测定分析, 得到 140℃ 下的电导率为: 50% P_2O_5 -50% $CuCl$: $\sigma = 8.102 \times 10^{-3} \Omega^{-1}cm^{-1}$; 25% P_2O_5 -50% CuI -25% $CuCl$: $\sigma = 3.896 \times 10^{-3} \Omega^{-1}cm^{-1}$ 。其电导率与温度的关系曲线如图 2 所示。

5) 采用 Fluke 8520 A 型 digital multimeter 通过直流极化法 (Wagner's 法) 对样品在常温下极化 10h 后的电子电导率为

50% P_2O_5 -50% $CuCl$: $\sigma_e = 2.096 \times 10^{-6} \Omega^{-1}cm^{-1}$,

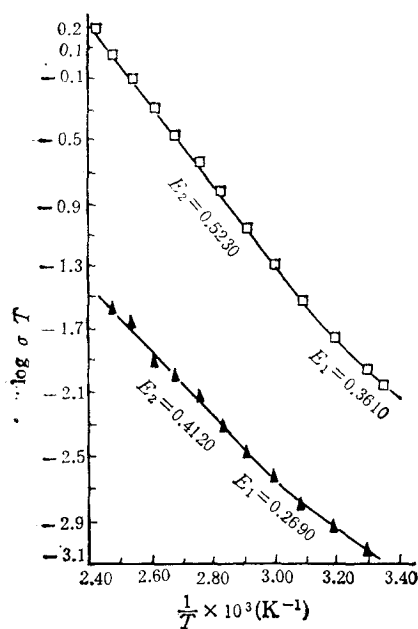


图 2

▲ 为 50% P_2O_5 -50% $CuCl$; ■ 为 25% P_2O_5 -50% CuI -25% $CuCl$

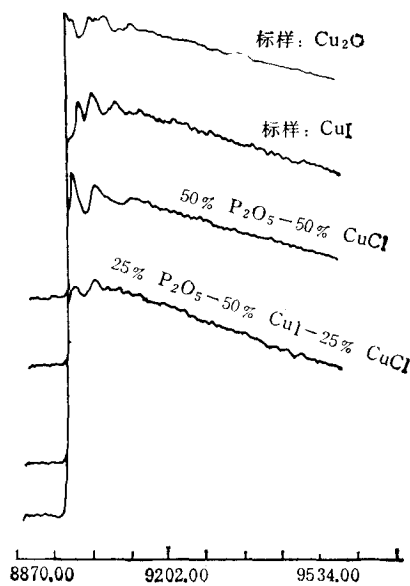


图 3

25% P_2O_5 -50% CuI -25% $CuCl$; $\sigma_e = 9.664 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

2. EXAFS 测试及结果

选用 P_2O_5 - $CuCl$ 系统和 P_2O_5 - CuI - $CuCl$ 系统样品各一个, 在 60 KVA 转靶 X 射线衍射仪 (RU-1000 型, Rigaku) 上进行 EXAFS 测试. 采用 Si(311) 平晶单色器, Ag 靶, 并使用两个线性较好的探测器同时记录样品吸收前后的光强, 以消除靶及杂质的发射线干扰. 样品过 320 目筛后涂在 Scotch 胶带上制成测试样品. 以 40s 计数, 其中 2θ 在 50.5° — 50.0° 之间以 0.05 间隔记录, 50.0° — 46.5° 之间以 0.01 间隔记录. 从铜的吸收边 ($E_{Cu}^a = 8980.3 \text{ eV}$) 开始, 整个 EXAFS 区域收集范围为 611 eV, 数据处理采用 TRS-80 II 型计算机并使用 EXAFS 数据处理程序¹⁾进行, 傅里叶变换及反变换采用 Hanning 窗函数. 参数确定采取标样对比方法, 选取分析纯 CuI , Cu_2O 样品.

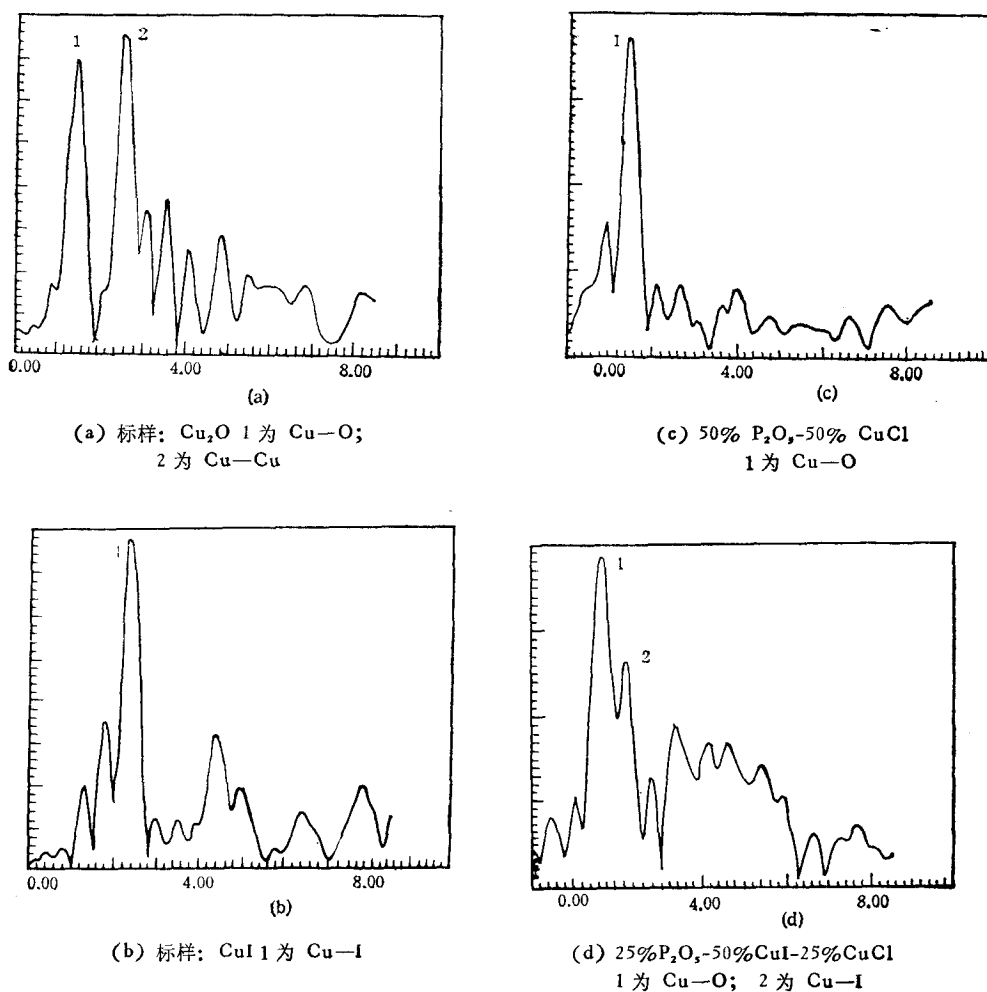


图 4

1) 常龙存、韩福森、陆坤权, «EXAFS 数据处理程序库», 中国科学院物理研究所, (1984).

表 1

数据处理结果 样品名称	测定项目名称	参与铜配位	相移因子	德拜-瓦勒因子		配位数 N		键长 $R(\text{\AA})$	
		原子	$\delta(\text{\AA})$	Cu—O	Cu—I	Cu—O	Cu—I	Cu—O	Cu—I
Cu_2O (标样)		O	0.3596	—	—	2	—	1.843	—
CuI (标样)		I	0.2644	—	—	—	4	—	2.620
60% P_2O_5 -40%CuCl		O	—	(-) 0.001962	—	5.1	—	1.889	—
25% P_2O_5 -50%CuI- 25%CuCl		O, I	—	(+) 0.001600	(+) 0.002822	3.1	1.2	1.980	2.507

各试样及标样的 EXAFS 振荡示于图 3。经傅里叶变换处理得到的傅里叶变换模见图 4。表 1 示出 EXAFS 数据处理的结果。

由图 3, 图 4 和表 1 可以看出:

(1) 两个未知样品中均未出现对应于 Cu—I (键长 $R = 2.32 \text{\AA}$) 配位的傅里叶变换模峰, 这说明样品中的 Cl^- 未参与 Cu 的配位, 而是呈游离状态分布在结构网络空隙中, 因此, 对于 P_2O_5 -CuCl 系统样品中铜离子近邻仅有氧配位存在。

(2) 对于含 CuI 的样品, I^- 部分地参与了铜离子的配位, 且配位状态与氧一样, 故在该类样品中的铜离子周围有 O^2- 和 I^- 两种配位体参加配位。

(3) 由 ESR 定量分析知, 样品中铜离子有两种离子价态存在形式, Cu^{2+} 占总铜含量的 15—25%。表 1 所示的 P_2O_5 -CuCl 系统样品, 其铜离子的配位数为 $N = 5$, 且均是氧配位, 键长 $R = 1.889 > R^{Cu_2O} = 1.843$, $R = 1.889 < R^{CuO} = 1.96$ ($z = 4$), 由此, 可以推定样品中的 Cu^{2+} 均以四配位的状态存在, 其它研究者对含 CuO 的氧化物玻璃的 EXAFS 测试结果亦是如此。四配位状态的 Cu^{2+} , 可以进入结构网络, 成为网络结构单元 $[CuO_4]^{6-}$; 而 Cu^+ 则可以呈二配位、六配位, 以至四配位的形式随机地分布在网络中, 但其中有一部分 Cu^+ 则聚集地分布在 $[CuO_4]^{6-}$ 周围, 以起到平衡电价、稳定网络的作用。这种多混合配位形式的平均结果, 导致了实验得出的配位数和键长结果。

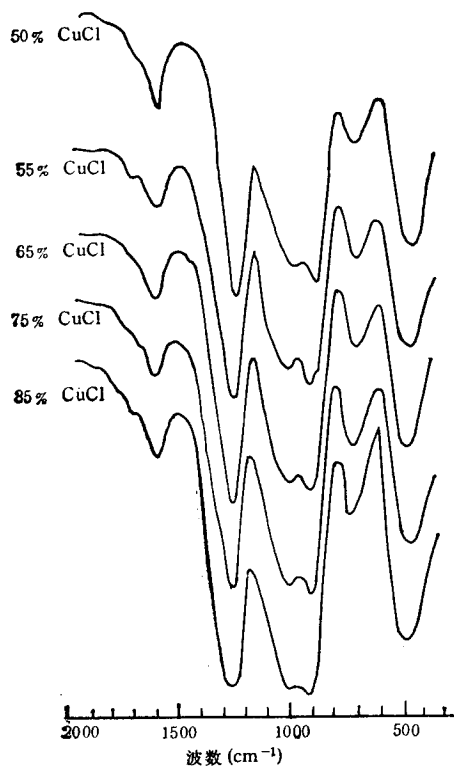
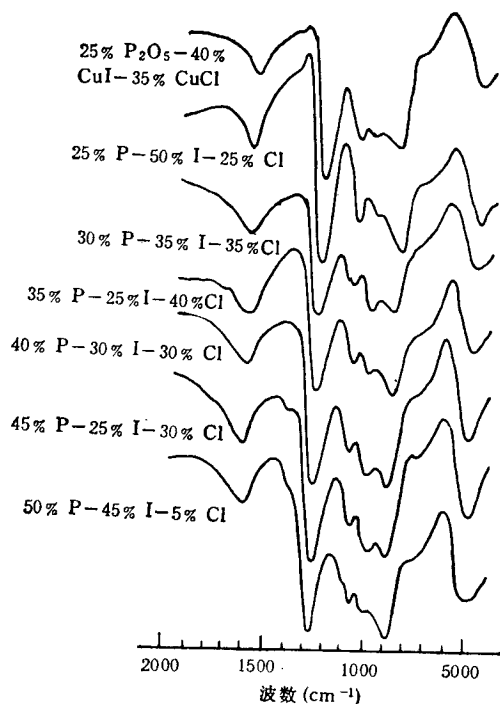
(4) 对于含 CuI 的样品, 实验得出配位数 $N = N_{Cu-O} + N_{Cu-I} = 4.3$, 且 $R_{Cu-O} = 1.98 > R^{Cu_2O} = 1.843$, $R_{Cu-I} < R^{CuI} = 2.620$, 显然这是由于 I^- 的易极化性导致 Cu—I 键缩短, 同时, I^- 半径大的结果伸长了 Cu—O 键使其变大, 总体效果使铜离子的总配位数由仅有氧配位时的 $N = 5.1$ 降低为 $N = 4.3$ 。

3. IR 光谱测试及结果

选取 P_2O_5 -CuCl 系统和 P_2O_5 -CuI-CuCl 系统的部分样品进行了 KBr 粉末压片法 IR 光谱测试(民主德国 Specord-75 型 IR 谱仪)。记录时间为 11 min, 波数范围为 $400-2000 \text{ cm}^{-1}$, 仪器分辨率为 1 cm^{-1} 。

各系统样品的 IR 光谱测试结果如图 5 和图 6 所示。由此结果, 可以看出:

(1) P_2O_5 -CuCl 系统的 IR 吸收峰是与 P_2O_5 的各基团的振动模式对应的吸收峰, 其归属为: $480-500 \text{ cm}^{-1}$ 的峰对应振动模式 δOPO , 它反映 $[PO_4]$ 基团整体振动状况。

图5 P_2O_5 -CuCl 系统 IR 光谱图6 P_2O_5 -CuI-CuCl 系统 IR 光谱

740—760 cm^{-1} 的峰对应振动模式 $\nu_s POP$; 900—930 cm^{-1} 的峰对应 $\nu_{as} POP$. 它们反映两个 $[PO_4]$ 之间的对称和反对称振动状况.

1020—1030 cm^{-1} 的峰对应振动模式 $\nu_s PO_3$, 它反映样品中焦磷酸盐基团的对称振动状况.

1260—1280 cm^{-1} 的峰对应振动模式 $\nu_{as} OPO$, 它反映样品中 $P=O$ 存在的振动状况.

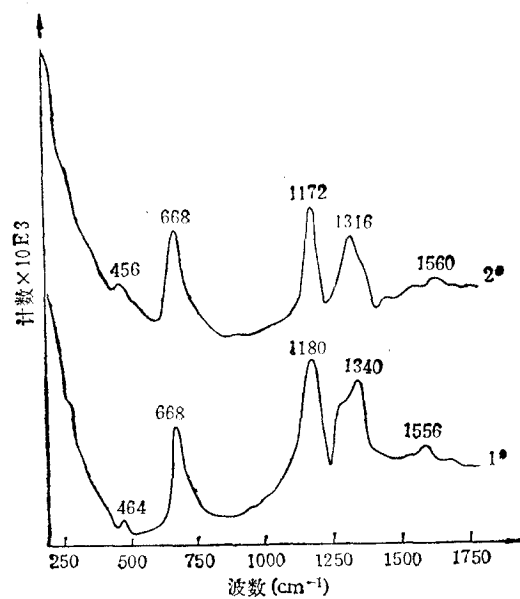
1600—1620 cm^{-1} 的峰则是对应样品吸潮引起的水分子振动吸收.

显然, 该系统样品的 IR 光谱的谱线形状随引入的 CuCl 含量的增加无显著的变化, 但峰位有向低波数方向移动的趋势. 这是由于样品中随机分布的 Cu^{+} 与各基团的 O^{2-} 相互作用, 使 $P-O$ 键稍渐减弱的结果.

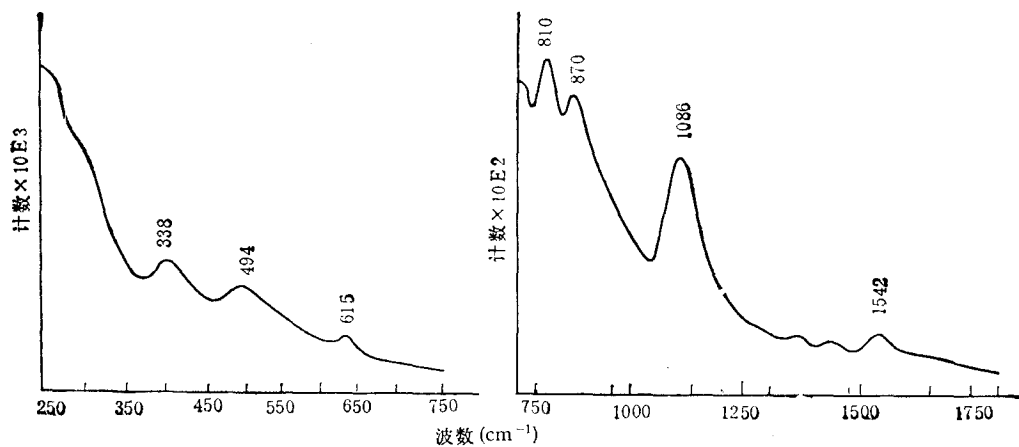
(2) P_2O_5 -CuI-CuCl 系统的 IR 吸收状况与 P_2O_5 -CuCl 系统有明显的差异:

i) 对应振动模式 $\nu_s POP$ 的于 740—760 cm^{-1} 处的吸收峰减弱, 这可能是由于 CuI 引入的 I^{-} 部分替代 O^{2-} 参与 P 和 Cu 的配位, 进入网络骨架, 使对称的 $P-O-P$ 振动破坏的结果.

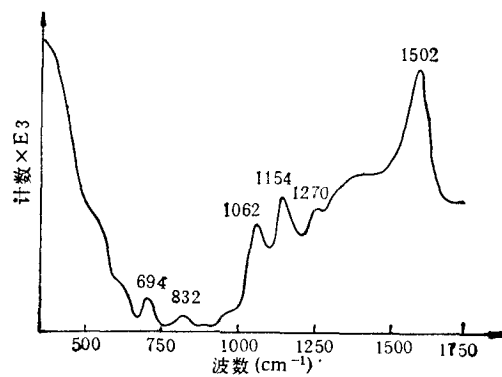
ii) 对应焦磷酸盐振动基团的振动模式 $\nu_s PO_3$ 的于 1020—1030 cm^{-1} 处的吸收峰的高波数一侧, 又多出现了一个吸收峰, 它位于 1075—1090 cm^{-1} 处. 它是含 CuI 的样品特有的, 这认为是样品中形成了与焦磷酸盐基团的振动模式类似的含 I^{-} 焦磷酸盐基团振动模式 $\nu_{as} PO_2I$ 的结果. 它是 I^{-} 参与网络骨架中心离子 P^{5+} 配位四面体的反映. 在其它含 I^{-} 非晶系统中的 IR 谱实验中亦有报道^[5].



(a) P_2O_5 -CuCl 样品
 1* 为 60% P_2O_5 -40% CuCl; 2* 为 50% P_2O_5 -50% CuCl



(b) 25% P_2O_5 -50% CuI-25% CuCl 样品



(c) 40% P_2O_5 -60% CuI 样品

4. Raman 光谱测试及结果

选用 P_2O_5 -CuCl 系统和 P_2O_5 -CuI, P_2O_5 -CuI-CuCl 系统的部分样品进行 Raman 光谱测试,采用块状样品 90° 散射法在法国 J. Y. U-1000 型 Raman 谱仪上完成. 激发光源波长为 514.5 nm,扫描时间为 0.5s/格,每 4 个波数点记录一个数据,样品表面经精细抛光处理.

各样品的 Raman 光谱见图 7. 可以看出:

(1) 图 7(a) 所示的 P_2O_5 -CuCl 系统样品的 Raman 光谱有三个强谱带和两个弱谱带,它们的归属为 668 cm^{-1} 的谱带对应振动模式 ν_s POP; $1170\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ 的谱带对应振动模式 ν_s OPO; $1316\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$ 的谱带对应振动模式 ν_{as} OPO; $456\text{--}464\text{ cm}^{-1}$ 的谱带对应振动模式 δ OPO; $1550\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ 的谱带则与样品吸潮有关.

(2) 图 7(b) 和 (c) 所示的含 CuI 的两个样品的 Raman 光谱存在许多弱谱带,它们与 P_2O_5 -CuCl 系统样品的 Raman 光谱(图 7 a) 相比,其显著差异在于,在 $1060\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一新谱带. 这是引入 CuI 后特有的,可以认为是样品中存在 ν_{as} PO_2I 振动模式形成的. 而其它弱峰的存在和某些峰的消失则可能是由于 I^- 的强散射作用干扰的结果.

三、讨 论

1. P_2O_5 -CuI-CuCl 非晶态铜离子导体结构模型探讨

1) 在由 CuCl, CuI 引入的铜离子在样品中可以 Cu^{2+} 和 Cu^+ 两种形式存在,其中 Cu^{2+} 进入了网络骨架起网络形成体作用,而 Cu^+ 则全部成为网络外体随机游离于网络空隙中. 为了平衡电价、稳定网络结构,部分 Cu^+ 可以吸附聚集于网络骨架中的 $[CuO_4]^{6-}$ 及非桥氧的周围,它们与无序地分布在网络空隙中的其它 Cu^+ 在传导能力上有所差异.

2) 在含 CuI 的二元或三元系统样品中, I^- 可以部分替代 O^{2-} 进入网络中参与网络骨架离子 Cu^{2+} 和 P^{5+} 的四面体配位,形成一些不对称的畸变四面体,其进入网络的量由样品中氧的含量大小决定,而其余的 I^- 则游离分布于网络空隙中. Cu^+ 仍是以两种状态分布于网络空隙中. Cl^- 由于其挥发性大,且相对 I^- 来说,极化率也小些,全部呈游离状态分布于网络空隙中.

据此,按照各系统样品的组成不同,提出两种结构模型如下:

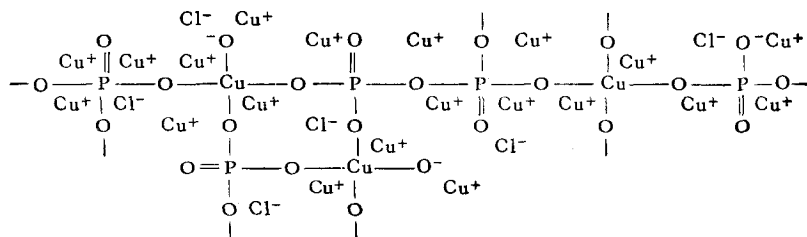
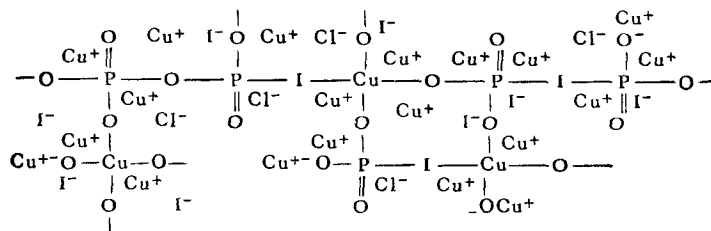


图 8(a) P_2O_5 -CuCl 系统非晶态结构示意图

(1) P_2O_5 -CuCl 系统

图 8 (b) $P_2O_5-CuI-CuCl$ 三元系统非晶态结构示意图

由 $[PO_4]^{3-}$ 和 $[CuO_4]^{6-}$ 为网络骨架单元, 构成链状或层状的不规则网络, Cu^+ 充填在网络空隙中, 其中部分起平衡电价作用, 吸附聚集在 $[CuO_4]^{6-}$ 周围, Cl^- 则呈游离状态分布于网络空隙中, 如图 8(a) 所示。

(2) $P_2O_5-CuI-CuCl$ 系统

由 $[PO_4]^{3-}$, $[PO_3I]^{2-}$, $[CuO_4]^{6-}$ 和 $[CuO_3I]^{5-}$ 为网络骨架结构单元构成整体网络结构, Cu^+ , Cl^- 及一部分未参与联网的 I^- 充填在网络空隙中, 同时起平衡电价作用, 如图 8(b) 所示。

2. 结构与性能关系探讨

1) 由电导率测试结果看出, $P_2O_5-CuI-CuCl$ 系统非晶样品较 P_2O_5-CuCl 非晶样品的电导率大一到两个数量级, 因此, CuI 的引入对于提高样品的电导率是非常有利的。从微观结构的角度来看, CuI 的引入, 由于 I^- 可以部分替代 O^{2-} 参与网络骨架的连接, 使非晶形成区大大拓广, 从而在非晶形成区内的样品的 Cu^+ 浓度大大提高, 增大了电导率与温度关系式 $\sigma = \frac{A_\sigma}{T} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)$ 中的指数前的因子 A_σ , 从而电导率 σ 增大。另一方面, I^- 半径大, 易于变形, 使网络空隙扩大, Cu^+ 的迁移能力提高。

2) 由图 2 所示的电导率与温度的关系曲线看出, 样品在 $50^\circ C$ 附近有一个拐点, 这是样品存在二级相变的迹象。联系图 8 所示的非晶态微观结构状态, 由于作为传荷载流子的 Cu^+ 在结构网络空隙中呈两种分布状况: 一种起着平衡电价、稳定网络结构作用而吸附聚集于网络中 $[CuO_4]^{6-}$ 或 $[CuO_3I]^{5-}$ 及非桥氧周围; 另一种则随机无序地分布在网络空隙中。后者与网络结构的作用较弱, 迁移能力较大, 因而在温度相对较低时主要靠它们起传导作用; 而前者则与网络结合较强, 迁移能力较弱, 仅当温度较高, 使它们足以克服相对说来较大的活化能时, 才在传导中显示出显著的传导效果。这种内部微观结构状况的差异, 使 Cu^+ 的迁移传导活化能在不同的温度范围内有所不同, 从而在电导率和温度关系曲线上出现了一个拐点, 在宏观上显示出二级相变的特征。

3) 由于样品中的铜离子的电子轨道与它的近邻配位离子 O^{2-} 或 I^- 的电子轨道的相互作用, 即 Cu 的 $3d$ 轨道分裂成的 t_{2g} , e_g 轨道与 O^{2-} , I^- 的外层 P_π 轨道相互作用, 极易形成非晶半导体带尾定域态; 而且, 由于结构网络中 Cu^{2+} 与 P^{5+} , I^- 与 O^{2-} 的可相互替代效果, 使结构中类似于“掺杂”一样, 出现许多“电子-电子空穴”缺陷, 为电子能带(带尾定域态和缺陷定域态)的形成提供了有利的条件, 因此, 样品中存在一定数量级的电子电导。

四、结 论

1. 结合 EXAFS、IR 和 Raman 光谱可对 P_2O_5 -CuI-CuCl 系统非晶态铜离子导体的局域结构和整体结构进行有效的分析,结果得出,在含 CuI 的三元系统非晶样品中存在 $[PO_4]$, $[PO_3I]$, $[CuO_4]^{6-}$, $[CuO_3I]^{5-}$ 四种结构单元。

2. 在结构网络中, Cu^+ 的两种不同的分布状态显示出它们与结构网络骨架的结合能力和它们的传导能力的差异,可以对电导率与温度关系曲线上出现的拐点,即宏观上样品显示出的二级相变特征进行定性的解释。

3. 根据微观结构的分析结果,可以对样品中存在的一定数量级的电子电导存在的原因进行定性解释。

中国科学院物理研究所陆坤权、赵雅琴两同志为本文的 EXAFS 测试和分析处理提供了大量的帮助和指导,特致以衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] R. F. Bartholomev, W. G. Dorfield, J. A. Murphy, J. E. Pierson, S. D. Stooky, P. A. Tick, U. S. Patent No. 4,226,628(October 7, 1980).
- [2] Changler Liu, C. A. Angell, *Solid State Ionics*, **13**(1984), 105.
- [3] Changler Liu, C. A. Angell, H. G. K. Sunder, *Solid State Ionics*, **18&19**(1984), 442.
- [4] 崔万秋、周晶, 波谱学杂志, 待发表.
- [5] S. Hemlata, P. R. Sarode, K. J. Rao, *J. Non-Cryst. Solids*, **54**(1983), 319.

EXAFS, IR AND RAMAN SPECTRA STUDIES ON THE NONCRYSTALLINE COPPER IONIC CONDUCTORS IN P_2O_5 -CuI-CuCl SYSTEM

CUI WAN-QIU ZHOU JING

(Department of Silicate Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology)

ABSTRACT

Microstructures of the noncrystalline copper ionic conductors with the network former of P_2O_5 were studied by means of transverse EXAFS, IR and Raman spectra. From the results, it is derived that in these noncrystalline network structure, there are skeleton structure elements such as $[PO_4]^{3-}$, $[CuO_4]^{6-}$, $[CuO_3I]^{5-}$, $[PO_3I]^{2-}$ etc., and there are two different distributions for Cu^+ ions in voids of the network. The second-order phase transition of the materials at about $50^\circ C$ and conduction properties of Cu^+ ions are discussed.