

# AgI(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 复合离子导体的光谱研究

王 玉 霞    王 利<sup>1)</sup>

中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥, 230026

1989年8月1日收到

本文研究了 AgI (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 复合离子导体的红外吸收光谱, 近紫外、可见反射光谱. 发现复合离子导体的两种谱图均与纯 AgI, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的不同. 红外吸收光谱在 882—889cm<sup>-1</sup> 处有一新吸收峰. 电子谱中, AgI 从 430nm 开始向长波方向表现的光离解特性消失. 本来 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由配位场效应而引起的 *d-d* 吸收跃迁以 410nm, 530nm 为中心的反射谱带<sup>[1]</sup>, 现在 410nm 处的谱带消失. 530nm 处的谱带稍有红移, 且随加入 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量的增多而强度减弱. 代之以整个紫外、可见区的较强吸收. 对此, 结合透射电子显微镜的分析, 用双声子耦合和介质的变形极化以及配位场理论对 AgI (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 复合离子导体的声子谱和电子谱进行了解析.

PACC: 6630H; 8140; 3320E; 3320L

## 一、引 言

含第二相的复合离子导体物性的研究, 近年来发表的文献较多<sup>[2-6]</sup>. 普遍的结论是宏观物性有较大改变, 而对引起这一改变的微观机制却研究甚少. 作者曾在文献[7]中研究了这一问题. 本文的目的是在文献[7]的基础上, 对 AgI (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 复合离子导体的声子谱和电子谱进行解析.

## 二、实 验

### 1. 样品制备

将分析纯 AgI 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 按摩尔比称量后, 充分研磨混合, 放入氧化铝坩埚里置于马弗炉中, 在 620℃ 左右 (AgI 熔点 558℃) 保温 8—10h. 然后随炉冷却到室温, 取出磨细备用. 粉末经 X 射线物相分析表明, 制得的样品仍为两单相的混合物, 没有新相生成. 但粒度和晶格畸变程度随 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺入量的不同而不同.

### 2. 红外吸收光谱分析

用美国产 170SX 型傅里叶变换红外光谱仪, 在 400—1600cm<sup>-1</sup> 范围, 对所制样品作了吸收光谱. 红外测试样品, 采用掺入 KBr 压薄片法.

### 3. 紫外、可见反射光谱分析

1) 89 届本科毕业生.

用日本岛津产 UV-240 型紫外、可见分光光度计, 碘钨灯及氙灯对样品进行了 190—850nm 光区的反射光谱测定。

4. 用日本产 H-800 型透射电子显微镜对样品作了显微形貌, 放大 15 万倍。

### 三、结果与分析

#### 1. $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 复合离子导体的红外吸收光谱

图 1 是烧结后的  $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  与纯  $\text{AgI}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的红外吸收光谱。图 2 是未经烧结, 直接研磨混合的样品。组分与烧结样品相同。从图 1, 图 2 可以看出, 复合样品中,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的固有振动的谱带没有变, 只是精细结构由于另一相的掺入被掩蔽掉。  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  第一吸收带

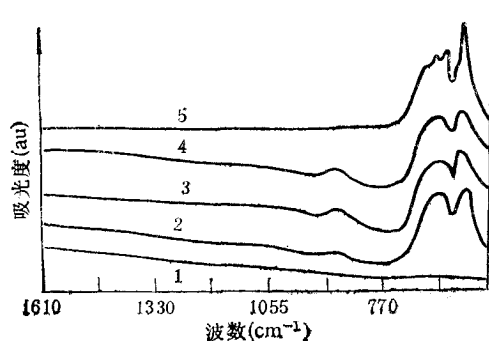


图 1

1 为  $\text{AgI}$ ; 2 为  $\text{AgI}(25\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$ ; 3 为  $\text{AgI}(35\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$ ; 4 为  $\text{AgI}(45\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$ ; 5 为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

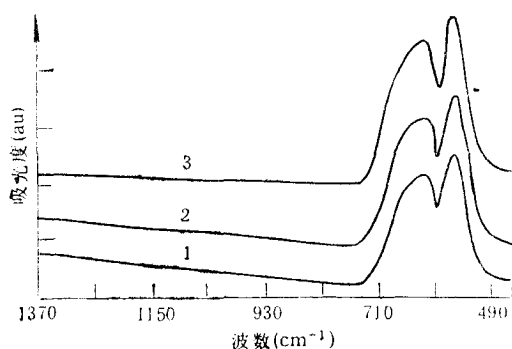


图 2 未经烧结的  $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  的红外吸收光谱

1 为  $\text{AgI}(25\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$ ; 2 为  $\text{AgI}(35\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$ ; 3 为  $\text{AgI}(45\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$

的位置中心在  $570\text{cm}^{-1}$  附近, 宽度为  $20\text{cm}^{-1}$  左右。第二吸收带的位置中心在  $640\text{cm}^{-1}$  附近, 宽度为  $60\text{cm}^{-1}$  左右。本文结果与文献[8]比较, 基本是符合的。由文献[8]知,  $650\text{—}720\text{cm}^{-1}$  处的宽肩是柱形和球形粒子的贡献。由图 1 还知,  $\text{AgI}$  在中红外波段没有振动模。根据文献[9],  $\text{AgI}$  只在远红外  $124\text{cm}^{-1}$  处有一振动模。图 1 中  $882\text{—}889\text{cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰, 且吸收强度随  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含量的增加而增加。说明复合离子导体中产生了新的偶极矩, 它可能是一种新的机制所致。

图 2 显示, 机械混合的样品没有出现新的吸收峰, 证明直接混合研磨的样品不可能引起偶极矩的改变, 微观结构没有变化。

故由图 1, 图 2 推知, 烧结后的复合样品偶极矩的变化, 是由于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  力场的存在, 当  $\text{AgI}$  由液态形成晶体时, 对  $\text{AgI}$  的晶格产生了作用, 使它的微观结构有了改变的缘故。同时它们之间也形成了很好的接触界面——异常界面层。

#### 2. $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 复合离子导体的紫外、可见区电子反射光谱

图 3 是烧结后的  $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  复合离子导体与纯  $\text{AgI}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的紫外、可见反射光

谱。因金属卤化物的电子吸收很强,故改用反射谱。图4是  $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  未经烧结直接研磨混合样品的紫外、可见反射谱。由图4可以看出,这两种试样直接机械混合后,它们的反射谱是取其两单相物质的加权平均。而由图3知,烧结后的复合样品,它们的反射谱不是取两相的加权平均,而是另一番样式:本来  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  在可见区呈绿色由配位场效应而引起的  $d-d$  吸收<sup>[1]</sup>的以 410nm, 530nm 为中心的反射带,现在 410nm 处的谱带基本消

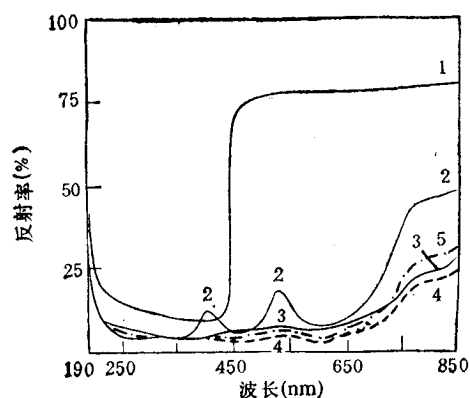
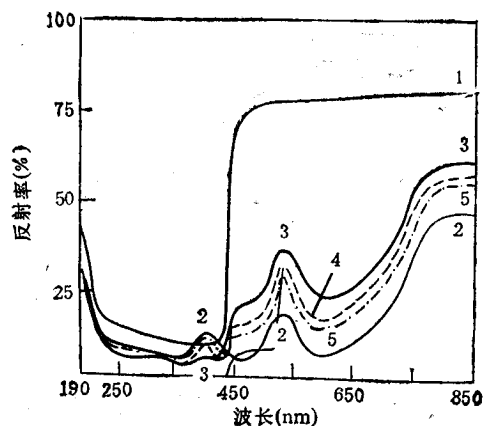


图 3

1 为  $\text{AgI}$ ; 2 为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 3 为  $\text{AgI}(25\text{mol}\% \text{Cr}_2\text{O}_3)$ ; 4 为  $\text{AgI}(35\text{mol}\% \text{Cr}_2\text{O}_3)$ ; 5 为  $\text{AgI}(45\text{mol}\% \text{Cr}_2\text{O}_3)$

图 4 未经烧结的  $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  与  $\text{AgI}$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的紫外、可见反射光谱

1 为  $\text{AgI}$ ; 2 为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 3 为  $\text{AgI}(25\text{mol}\% \text{Cr}_2\text{O}_3)$ ; 4 为  $\text{AgI}(35\text{mol}\% \text{Cr}_2\text{O}_3)$ ; 5 为  $\text{AgI}(45\text{mol}\% \text{Cr}_2\text{O}_3)$

失, 530nm 处的峰也随  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  量的增多, 逐渐减弱, 并且约有 10nm 的红移(由未缩小的图看出)。本来  $\text{AgI}$  在 430nm 以后向长波方向表现的反射极大, 它代表  $\text{AgI}$  的光离解<sup>[11]</sup>特性(感光特性)。但是在烧结后的复合样品中, 在 190—850nm 范围, 都表现出较强的吸收。由此可知, 复合样品中,  $\text{AgI}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的电子结构都发生了改变。这从它们的颜色变化也可以得到证明。烧结前的复合样品呈绿色, 烧结后的复合样品变为灰黑色。证明它们的配位场分裂能  $\Delta$  由大变小。而两单相烧结后, 颜色没有变化。

紫外、可见区电子的吸收, 是由键合电子的激发引起的。所以紫外、可见吸收谱能直接反映键合情况的信息。从我们的实验结果看, 电子吸收的改变, 证明电子的微观构型改变, 即键合情况改变, 较多的电子占据了易于激发的能级。

## 四、讨 论

由上述的实验结果, 可以得知复合离子导体微观结构的改变。那么, 可以针对微观结构的改变讨论两种谱图的变化机制。

### 1. 红外吸收光谱

根据群论分析,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  共有 27 种振动模<sup>[8]</sup>, 其中只有 6 种是红外活性的, 这 6 种模式是  $2A_{2u}$  和  $4E_u$ 。具体频率列于表 1。

表 1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的红外振动模 (cm<sup>-1</sup>)<sup>[1]</sup>

| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | $\omega_{TO}$ | $\omega_{LO}$ |
|--------------------------------|---------------|---------------|
| $E_u(E \perp c)$               | 609           | 734           |
|                                | 538           | 593           |
|                                | 440           | 442           |
|                                | 305           | 306           |
| $A_{1u}(E \parallel c)$        | 533           | 726           |
|                                | 402           | 412           |

而 AgI 只在 124cm<sup>-1</sup> 有一振动模。由此可知, 882—889cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是一个新的机制所致。

固体物理理论指出<sup>[10]</sup>, 在非谐性因素作用下, 在 Brillouin 区可能发生双声子耦合现象。经分析, 可以认为 AgI (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 复合离子导体的 882—889cm<sup>-1</sup> 处的红外吸收峰, 可能是双声子耦合而产生的新的振动模式。表 2 是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AgI 的 LO 声子振动频率。

表 2 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgI 的 LO 声子振动频率

| 样 品                                   | AgI                            | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                           |
|---------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 测量方法<br>$\omega_{LO}(\text{cm}^{-1})$ | Raman 散射 <sup>[9]</sup><br>124 | 能量损失谱 <sup>[8,16]</sup><br>$E \perp c: 4E_u, 734, 593, 442, 306$ .<br>$E \parallel c: 2A_{1u}, 726, 412$ |

图 5 是 AgI (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的透射电子显微镜的显微形貌。由图 5 可以发现, 在两相的界面处, 有一厚度约为 30 Å (对大颗粒) 的异常区域。在这一区域, 由于 AgI 晶格与 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格间的相互作用, 使边界附近的原子离开了平衡位置, Cr—O 和 Ag—I 间通过库仑作用形成一体, 从而导致 Cr—O 和 Ag—I 共同振动, 即产生新的声子。声-光耦合系数很小, 也不可能出现在 880cm<sup>-1</sup> 这样的高频区。在光学声子中只有纵波 (LO) 才是极化波, 对非谐性作用有贡献。LO 伴随一个宏观电场。可以增强恢复力。从而提高纵波频率  $\omega_{LO}$ , 而横波 (TO) 则不伴有宏观电场, 不会引起静电极化, 对声子间耦合作用小<sup>[10]</sup>。

综上所述, 在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格和 AgI 晶格的边界层上只有 LO 声子耦合的可能性大。声子耦合方程

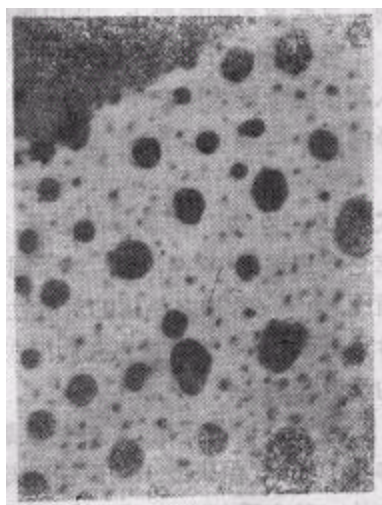
$$\hbar\omega_3 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2^{[10]},$$

$$\text{即} \quad \omega_3 = \omega_1 + \omega_2.$$

AgI 的 LO 声子频率为 124cm<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 LO 最大频率为 734cm<sup>-1</sup><sup>[8]</sup>, 故

$$\begin{aligned} \omega_3 &= \omega_1 + \omega_2 \\ &= 124\text{cm}^{-1} + 734\text{cm}^{-1} = 858\text{cm}^{-1}. \end{aligned}$$

考虑到边界上结构的弛豫, 可以认为 858cm<sup>-1</sup>。即是实际上的 882—889cm<sup>-1</sup> 处的峰。弛

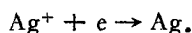
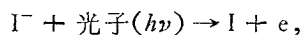
图 5 AgI (45mol%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 烧结样品的透射电子显微镜显微形貌图 ×150k

豫波数为 30 左右,这是可以接受的.

对于  $882-889\text{cm}^{-1}$  处的峰产生的机制,还有另外一种考虑是: 由于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  静电力的存在,使  $\text{AgI}$  在形成晶格的过程中产生变形极化,  $\text{Ag}^+$  离子偏离平衡位置,产生新的偶极矩. 即  $882-889\text{cm}^{-1}$  处的峰是由  $\text{AgI}$  偶极矩变化产生. 两种机制中哪种更合实际,还有待研究.

## 2. 紫外、可见光区电子反射谱

图 3 中纯  $\text{AgI}$  从  $430\text{nm}$  开始向长波方向表现出的很大反射率,是由于  $\text{AgI}$  在室温下可见光使之光离解<sup>[11]</sup>(感光特性)引起的,即



电子在没有和  $\text{Ag}^+$  复合前以及和  $\text{Ag}^+$  复合后还会跑出<sup>[11]</sup>,这时表现出等离子体振荡即产生反射极大. 然而在  $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  复合离子导体中,这种光物性就消失了. 纯  $\text{AgI}$  从近紫外到  $430\text{nm}$  区的吸收,代表  $\text{AgI}$  的电子由价带到导带的垂直跃迁<sup>[12]</sup>.  $430\text{nm}$  是  $\text{AgI}$  的带隙值<sup>[12,15]</sup> ( $2.8\text{eV}$ ),而  $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  复合离子导体在整个近紫外、可见光区,表现出较强的吸收. 这可能是两相复合后,由于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  电介质对  $\text{AgI}$  变形极化的影响,使  $\text{AgI}$  中  $\text{Ag}^+$  离子较多的偏离平衡位置. 使  $\text{AgI}$  的能带结构发生了改变. 同时也造成了很多的相界面,这样就产生了许多缺陷和界面,这些缺陷和界面都将调变  $\text{AgI}$  的晶格场<sup>[11]</sup>. 场的调变,可能会导致若干离散的能级出现于导带的最低态之下. 综合的效果,可能有较多的电子占据了易于激发的能级. 同时能带隙变小,电子吸收可见光子激发时,首先被束缚在这些离散的能级上. 所以吸收增强,吸收区变宽.

另外,纯  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的紫外、可见光谱图中,  $410\text{nm}$  和  $530\text{nm}$  两处的反射峰,代表  $\text{O}^{2-}$  八面体配位场效应产生的  $\text{Cr}^{3+}$  的  $d-d$  吸收跃迁. 由配位场理论知<sup>[13]</sup>,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的吸收峰的两个能级表示为

$$E_1 = 10D_q, E_2 = 10D_q + 12B,$$

式中  $D_q$  为  $\text{O}^{2-}$  配位场的参量,  $B$  为同性离子库仑场参量. 由于  $\text{AgI}$  的静电场产生的库仑作用远比  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  小. 对于同性离子的比较而言,  $\text{Ag}^+$  离子比  $\text{Cr}^{3+}$  离子半径大,电荷比  $\text{Cr}^{3+}$  少,加之晶体的对称性不同等因素,因此在复合离子导体中,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的库仑场参量将因  $\text{AgI}$  的大量存在而消失. 从而使  $E_2 = 10D_q + 12B$  能级消失,即  $410\text{nm}$  处的反射峰消失.

纯  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的  $530\text{nm}$  处的反射峰,是由  $E_1$  能级产生. 而在复合离子导体中,峰位红移约  $10\text{nm}$  (由未缩小的原图得知),而且随  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  量的增加,峰强减弱. 这可能是  $\text{AgI}$  作为一种介质,对  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的  $\text{O}^{2-}$  八面体配位场的影响. 因为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  是  $\text{O}^{2-}$  裸露于表面<sup>[14]</sup>,这样  $\text{O}^{2-}$  与  $\text{Ag}^+$  的相互作用,减弱了  $\text{Cr}-\text{O}$  间的键合力,使  $\text{O}^{2-}$  八面体配位场的分裂能降低,所以峰位红移约  $10\text{nm}$  随着  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  在  $\text{AgI}$  中浓度的增加,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{AgI}$  颗粒之间的界面层逐步沟通,形成某种网络,这种网络的形成,进一步加强了  $\text{AgI}$  对  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的体相互作用. 使部分  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  偏离  $\text{O}_h$  对称群. 所以  $530\text{nm}$  处的峰强逐渐减弱.

综上所述,研究复合离子导体声子谱和电子谱的变化,可以揭示物质微观结构改变的内涵,为探索物性改变的机制提供有力证据。

- [1] 桐山良一,固体构造化学,共立出版社株式会社,1978年2月,第十二、十三章。
- [2] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **120**(1973), 1298.
- [3] T. Jow and J. B. Wagner, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **126**(1976), 1963.
- [4] 陈立泉、赵宗源、王刚、李子荣,科学通报, **26**(1981), 79.
- [5] K. Shaihi and J. B. Wagner, Jr., *J. Solid State Chemistry*, **42**(1982), 107.
- [6] 王玉霞、俞文海,中国科学技术大学学报, **15**(1985), 37.
- [7] 王玉霞,物理学报, **37**(1988), 1471.
- [8] C. J. Serna, J. L. Rendon and J. E. Iglesias, *Spectrochimica Acta*, **38A** (1982), 797.
- [9] G. L. Bottger, *J. Chem. Phys.*, **53**, (1972), 1215.
- [10] 方俊鑫、陆栋,固体物理学,上海科学技术出版社,(1980),第三章。
- [11] N. F. 莫特等,离子晶体中的电子过程,科学出版社,(1959),第七章 250 页。
- [12] 松原孝治等,日本写真学会誌, **45**(1982), 342.
- [13] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Theory* (1962).
- [14] 饶东生,硅酸盐物理化学,冶金工业出版社,(1980),第七章,186 页。
- [15] 苏勉曾,固体化学导论,北京大学出版社,(1986),第四章,94 页。

## A STUDY ON THE SPECTRUM OF $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ COMPOSITE ION-CONDUCTOR

WANG YU-XIA    WANG LI

Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 1 August 1989)

### ABSTRACT

In this paper, we present the study on the infrared absorption spectrum, near ultraviolet region and visible region reflection spectrum of  $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  composite ion-conductor. It is found that the two spectra observed are not the same as that of pure  $\text{AgI}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . There is a new absorption peak in the range of  $882\text{--}889\text{ cm}^{-1}$  in infrared spectrum. The photodissociation characteristic at long wave direction from 430 nm of  $\text{AgI}$  disappears in electronic spectrum. The reflection spectrum bands of  $d\text{--}d$  absorption transition caused by ligand field effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  are centered at 410 nm and 530 nm. For  $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ , the band at 410 nm disappears and the band at 530 nm shows red-shift and its intensity decreases with the increasing of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . There is more strong absorption in the whole ultraviolet and visible region. Based on the concept of the double-phonon coupling, the distortion polarization of medium and the ligand theory, combining with the TEM results, the phonon spectrum and electronic spectrum of  $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  composite ion-conductor are analyzed.

**PACC:**    6630H; 8140; 3320E; 3320L