

Niederfrequente dielektrische Relaxation in Einkristallen von Rubidiumtetrasilberjodid

Stephan Becker und Günter Schön

Fachbereich 8 der Universität Essen (Gesamthochschule)

Z. Naturforsch. **33a**, 1232–1235 (1978);
eingegangen am 21. Juni 1978

Low-Frequency Dielectric Relaxation in Single Crystals of Rubidium Tetra Silver Iodide

The low-frequency dielectric absorption of RbAg_4I_5 single crystals was found to have a maximum at about 1 kHz. It was tried to explain this by considering the occurrence of ordered regions of silver ions in the crystal structure, according to the domain model proposed by van Gool. Some aspects supporting this model are discussed.

Obwohl Rubidiumtetrasilberjodid (RbAg_4I_5) zu den bestuntersuchten schnellen Ionenleitern gehört [1–4], wurden niederfrequente dielektrische Messungen an dieser Verbindung bisher nicht vorgenommen. Dies lag einerseits daran, daß in diesem Frequenzbereich nicht von vornehmlich ionische Relaxationsprozesse zu erwarten waren, weil die Sprungfrequenz der Silberionen sowohl theoretisch als auch experimentell nachgewiesen im Gigahertz-bereich liegt [5–7]. Zum anderen standen dielektrische Spektrometer zur Erfassung von hohen dielektrischen Absorptionskoeffizienten, wie sie gerade die guten Ionenleiter aufweisen, bisher für niedrige Frequenzen nicht zur Verfügung. Im Zusammenhang mit dem Domänen-Modell von van Gool, das wegen der fehlenden direkten Nachweismöglichkeit von Domänen durch röntgenographische Methoden nicht unumstritten ist [8], zumal auch andere Modelle wie das von Vashishta und Rahman [9] für $\alpha\text{-AgI}$ das beobachtete dynamische Verhalten schneller Ionenleiter erklären können, und der Frage einer eventuellen Umorientierung ganzer Bereiche von Ionen erschien es dennoch lohnend, niederfrequente dielektrische Messungen an Einkristallen von RbAg_4I_5 vorzunehmen.

Experimentelles

Die als Meßobjekte dienenden Einkristalle wurden zum Vergleich nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt; durch Ziehen aus der Schmelze nach Czochralski [10] und aus einer Lösung in Jod-

wasserstoffsäure [11]. Aus den so erhaltenen Einkristallen wurden Scheiben von 5 mm Durchmesser und etwa 0,5 mm Dicke präpariert und zwischen die Elektroden in der Meßzelle eines an anderer Stelle beschriebenen [12, 13] neuartigen vollautomatischen dielektrischen Spektrometers eingebracht, das auch die Vermessung von Substanzen mit sehr hohen dielektrischen Verlusten gestattet. Es wurden nicht-spezifische, d.h. bezüglich der Silberionen blockierende Elektroden aus V2A-Stahl (blocking electrodes) verwendet.

Von 10^2 bis 10^7 Hz wurden pro Frequenzdekade zehn Frequenzen in logarithmischer Folge bei Temperaturen zwischen 237 und 333 K vermessen. Die Meßanordnung lieferte jeweils die Werte für die Amplituden- und die Phasendifferenz (a, φ) zwischen einem Meß- und einem Referenzweg; durch Umrechnung wurden daraus der Real- und der Imaginärteil der dielektrischen Permeabilität (ϵ', ϵ'') erhalten.

Meßergebnisse

In Abb. 1 ist ein Originalspektrum mit der Darstellung von a und φ gegen den Logarithmus der Frequenz bei 293 K gezeigt. Nach der Umrechnung ergibt sich für ϵ' und ϵ'' das in Abb. 2 gezeichnete Bild. Man erkennt — was sich auch bei allen weiteren Messungen bei den verschiedenen Temperaturen und an den verschiedenen Kristallen zeigte — einen starken Abfall von ϵ' in dem gleichen Frequenzbereich, in dem der dielektrische Absorptionskoeffizient ϵ'' ein Maximum oder zumindest eine Schulter aufweist. Dies ist das typische Bild einer

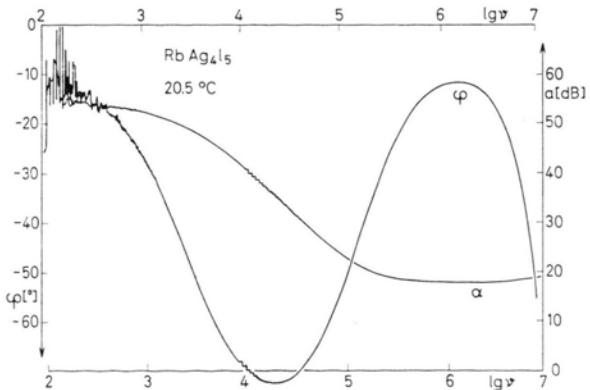


Abb. 1. Darstellung des Amplituden- und Phasenverlaufs (a, φ) eines RbAg_4I_5 -Einkristalls bei einer Temperatur von 20,5 °C (293,5 K) im Frequenzbereich von 10^2 bis 10^7 Hz.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Günter Schön, Fachbereich 8 — Chemie, Universität Essen (Gesamthochschule), Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen.

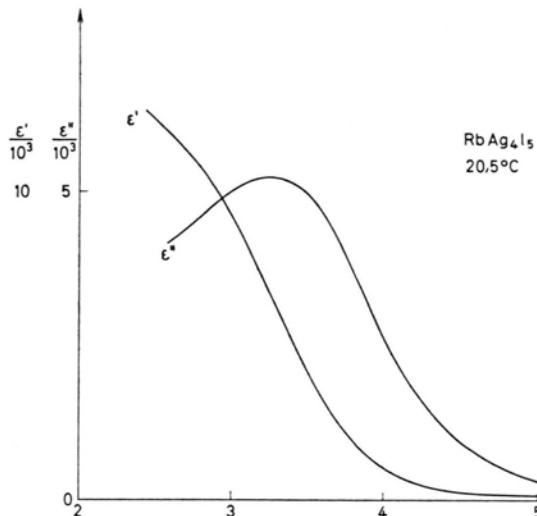


Abb. 2. Darstellung des Real- und des Imaginärteils der dielektrischen Permeabilität (ϵ' , ϵ''), berechnet aus den in Abb. 1 gezeigten Meßwerten a und φ im Frequenzbereich von 10^2 bis 10^5 Hz.

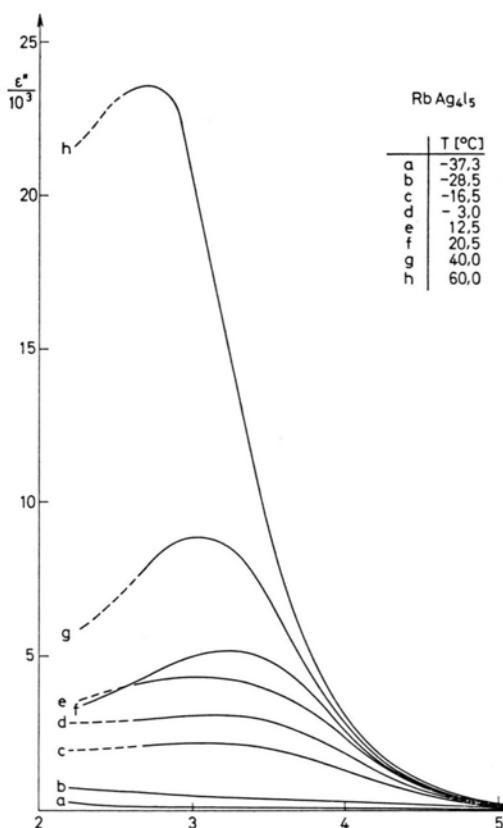


Abb. 3. Darstellung des dielektrischen Absorptions-Koeffizienten ϵ'' eines RbAg₄I₅-Einkristalls für verschiedene Temperaturen im Frequenzbereich von 10^2 bis 10^5 Hz.

polaren Relaxation. In Abb. 3 sind alle Kurven von ϵ'' für einen Kristall bei den unterschiedlichen Temperaturen gezeigt; die Maxima von ϵ'' liegen bei Frequenzen um 1 kHz und zeigen nur eine geringe Abhängigkeit ihrer Frequenzlage von der Temperatur. Allenfalls ist eine Tendenz festzustellen, daß sich die Maxima mit steigender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen hin verschieben, was formal zu einer positiven Aktivierungsenergie für den der Relaxation zugrunde liegenden polaren Vorgang führen würde. Die absoluten Werte für ϵ' und ϵ'' dagegen wachsen mit steigender Temperatur stark an; die Halbwertsbreite der Maxima von ϵ'' beträgt 1,3 bis 2 Frequenzdekaden.

Diskussion

Aus den Meßergebnissen und den bisher schon bekannten Daten [2, 4, 5] über RbAg₄I₅ lassen sich nun folgende Erkenntnisse zusammenstellen:

- I. Sowohl die bekannten hohen Leitfähigkeitswerte als auch die hohen Absolutwerte von ϵ'' zwingen zu dem Schluß, daß sich ein sehr großer Prozentsatz der Silberionen im Kristall am Ladungstransport beteiligt.
- II. Das Auftreten einer niederfrequenten Relaxation legt die Annahme nahe, daß die Bewegungen der Silberionen nicht unabhängig voneinander erfolgen können, da deren Sprünge sich ja — einzeln — in etwa 10^{-11} sec abspielen.
- III. Da die Relaxationszeit der niederfrequenten Relaxation nicht von der Probendicke abhängig ist, wie wir durch Kontrollmessungen an Kristallen von 0,5 bis 2 mm Dicke zeigen konnten, muß sich der gemessene polare Relaxationsprozeß in Bereichen des Kristalls abspielen, die kleiner als dessen Dicke sind.
- IV. Die Schärfe des Maximums (Halbwertsbreite) deutet auf das Vorliegen einer einzigen Relaxationszeit hin.

Zur Deutung dieser Befunde liefert das von van Gool vorgeschlagene Domänenmodell [14–17] einige Ansatzpunkte. Dieses Modell wurde bisher für RbAg₄I₅ noch nicht direkt in Betracht gezogen; van Gool hat seine Vorstellungen an einem 2-dimensionalen Modell für β -Al₂O₃ und für α -AgI entwickelt. Seine Überlegungen lassen sich — wegen der wesentlich komplexeren Struktur von RbAg₄I₅

— nicht ohne weiteres auf diese Substanz übertragen. Sie sollten aber prinzipiell für alle schnellen Ionenleiter gültig sein.

Van Gool weist darauf hin, daß eine statistische Verteilung der beweglichen Ionen über die im Überschuß vorhandenen Plätze nicht möglich ist, wenn man berücksichtigt, daß zwischen diesen Ionen untereinander und mit dem sie umgebenden Gerüst elektrostatische Wechselwirkungen bestehen, die bestrebt sind, die Ionen in einer möglichst regelmäßigen Ordnung mit gleichen Abständen zu halten. Daß dies jedoch über den ganzen Kristall hinweg geschieht, lassen Struktur und Stöchiometrie der schnellen Ionenleiter nicht zu. Also können sich nur begrenzte geordnete Bereiche ausbilden, die van Gool Domänen nennt.

Eine zweite Überlegung führt zum gleichen Ergebnis. Sie geht von den energetischen Verhältnissen beim Platzwechsel eines Ions aus. Die für einen solchen Platzwechsel erforderliche Aktivierungsenergie besteht ja nicht nur aus der Energieschwelle zwischen benachbarten Plätzen bezüglich des starren Gerüsts, sondern auch aus den elektrostatischen Wechselwirkungen mit den umgebenden Ionen der beweglichen Art. Van Gool konnte zeigen, daß letztere nur an den Grenzen zwischen geordneten Bereichen so gering werden können, daß die hohe Beweglichkeit der Ionen erklärt werden kann.

Die hohe Beweglichkeit der Ionen ist also nur an den Grenzen zwischen den Domänen vorhanden, die so im Zuge des Leitungsvorgangs durch den Kristall wandern. Zwei der obengenannten Punkte lassen sich sofort hier zuordnen: Alle Ionen der beweglichen Art können sich prinzipiell am Ladungstransport beteiligen (I), und die Bewegung der Ionen kann nicht gleichzeitig erfolgen, sondern muß zeitlich gestaffelt ablaufen (II), da das Wandern der Domänengrenzen tatsächlich eine zeitliche Folge von Sprüngen einzelner Ionen ist. Diese Wanderung kommt wegen der Verwendung von „blocking electrodes“ nach Durchlaufen der mittleren Ausdehnung einer Domäne zum Stillstand; dieser Vorgang beansprucht offenbar eine Zeit von etwa 10^{-3} sec, wodurch das Maximum der dielektrischen Absorption verursacht würde. (Nimmt man eine mittlere Ausdehnung der Domänen von 100 bis 1000 Å an, so würden diese etwa 10^8 bewegliche Ionen enthalten; springen diese alle

nacheinander, so würden bei einer Einzelsprungdauer von 10^{-11} sec tatsächlich 10^{-3} sec vergehen. Wenn diese Annahmen zutreffen, lassen sich über die Ausdehnung der Domänen ziemlich genaue Angaben machen.)

Betrachtet man nur den Anfangs- und Endzustand dieses Prozesses, kann man diesen auch als die Umorientierung eines räumlichen Bereichs von der Ausdehnung einer Domäne auffassen, welcher sich wie ein großer Dipol verhält. Hieraus ließe sich ebenfalls das polare Relaxationsmaximum bei 10^3 Hz erklären (III).

Die Schärfe des Relaxationsmaximums (Halbwertsbreite) würde dann auf eine gleichmäßige Größe der Domänen hindeuten (IV); die fragliche Temperaturabhängigkeit der Frequenzlage des Relaxationsmaximums könnte durch eine Zunahme der Domänengröße mit der Temperatur erklärt werden.

Weitere, über diese qualitative Betrachtung hinausgehende Aussagen sind vor Abschluß weiterer Messungen nicht möglich.

Insoweit stützen die vorliegenden Messungen das besprochene Domänenmodell. Im Widerspruch zu diesem scheinen jedoch die experimentell ermittelten Werte für die Selbstdiffusionskoeffizienten von RbAg_4I_5 [18] und von anderen schnellen Ionenleitern [19, 20, 5] zu stehen, die in der gleichen Größenordnung wie die aus den Beweglichkeiten mit der Nernst-Einstinschen Beziehung berechneten Diffusionskoeffizienten liegen. Dies würde sehr schnell diffundierende Domänengrenzen auch in Abwesenheit eines elektrischen Feldes voraussetzen [12]. Andererseits wurden die oben zitierten Messungen an polykristallinen Proben durchgeführt; hier könnte die Ausbildung von Domänen gestört sein. Diese Annahme wird durch unsere zur Zeit laufenden Kontrollmessungen an polykristallinem RbAg_4I_5 gestützt: Das niederfrequente Relaxationsmaximum verschwindet hierbei nahezu vollständig.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Sachmittel, die diese Forschungen möglich machten. — Herrn Prof. Dr. Herbert Schäfer sind wir für die Ermöglichung des Zugangs zur Einkristallziehanlage in Darmstadt sehr zu Dank verpflichtet.

- [1] J. N. Bradley u. P. D. Greene, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 424 (1967).
- [2] J. N. Bradley u. P. D. Greene, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 2516 (1967).
- [3] B. B. Owens u. G. R. Argue, *Science* **157**, 308 (1967).
- [4] S. Geller, *Science* **157**, 310 (1967).
- [5] K. Funke, AgI-Type Solid Electrolytes, in "Progress in Solid State Chemistry" 1976, Vol. II, Pergamon Press, London, pp. 345–402.
- [6] R. D. Armstrong u. K. Taylor, *J. Electroanal. Chem.* **63**, 9 (1975).
- [7] K. Funke, Measurement of High-loss Solid Dielectrics, in "High Frequency Dielectric Measurements", J. Chamberlain und G. W. Chantry Eds., IPS Science and Technology Press, Guildford 1973.
- [8] R. A. Huggins, Very Rapid Ionic Transport in Solids, in: Diffusion in Solids, A. S. Nowick und J. J. Burton Eds., Academic Press, New York 1975, p. 445.
- [9] P. Vashishta u. A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1337 (1978).
- [10] L. D. Fullmer u. M. A. Hiller, *J. Crystal Growth* **5**, 395 (1969).
- [11] M. R. Manning, C. J. Venuto u. D. P. Boden, *J. Electrochem. Soc.* **118** (12), 2031 (1971).
- [12] G. Schön, Habilitationsschrift, Darmstadt 1975.
- [13] U. Staudt, Dissertation, Essen 1978.
- [14] W. van Gool, Structure and Anomalously Fast Ion Diffusion, in: "Fast Ion Transport in Solids", W. van Gool Ed., North Holland, Amsterdam 1973, p. 201.
- [15] W. von Goool, *J. Solid State Chem.* **7**, 55 (1973).
- [16] W. van Gool u. P. H. Bottelberghs, *J. Solid State Chem.* **7**, 59 (1973).
- [17] W. van Gool, Domain Model for Superionic Conductors, in: "Superionic Conductors", G. D. Mahan u. W. L. Roth, Eds., Plenum Press, New York/London, pp. 143–150 (1976).
- [18] G. G. Bentle, *J. Appl. Phys.* **39**, 4036 (1968).
- [19] P. Jordan u. M. Pochon, *Helv. Phys. Acta* **30**, 33 (1957).
- [20] A. Kvist u. R. Tärneberg, *Z. Naturforsch.* **25a**, 257 (1970).