

氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中与 氧离子扩散有关的弛豫内耗*

王先平, 方前锋, 王 灿

(中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷开放研究实验室, 合肥 230031)

摘 要: 用多功能内耗仪测量了氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的低频内耗-温度谱, 发现在 400 K 附近出现一显著内耗峰. 对该峰进行非线性拟合后, 发现它是由两个典型的 Debye 型弛豫内耗峰叠加而成, 对应模量的两个变化过程, 其高温峰的弛豫强度明显大于低温峰的弛豫强度. 根据 Arrhenius 关系, 测得低温峰和高温峰的激活能分别为 1.0 eV 和 1.2 eV, 对应的弛豫时间指数前因子分别为 1.4×10^{-16} s 和 0.8×10^{-16} s. 对于内耗峰的形成机制, 我们认为是起因于氧离子在应力作用下的短程扩散. 在 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 晶格内部有两种不同的氧位置: O(1) 和 O(2), 由于其点阵位置不等效, 它们所对应的弛豫过程具有不同的激活能.

关键词: 氧离子导体; 扩散; 弛豫内耗

中图分类号: TG115.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) S1-0248-03

氧离子导体因其在燃料电池、氧传感器、固态离子器件等方面的广阔应用前景而倍受关注^[1,2]. 从应用的角度来考虑, 氧离子导体材料要求氧离子在高温时有很高的可动性, 从而保证其有较高的高温电导率, 而实际满足此条件的晶体结构类型并不太多. 一般而言, 研究较多的有以下几种结构类型: 萤石结构 (如 ZrO_2 、 CeO_2 等)、钙钛矿结构 (如 LaGaO_3 、 NdAlO_3 等) 和烧绿石结构 (如 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 等)^[2~4]. La-corre 等最近报道了一种新型氧离子导体材料 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ^[5], 其晶体结构不属于以上任何一种类型, 且有导电温度低、电导率高等优点, 潜在应用前景广阔. 同其它氧离子导体类似, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的导电机理亦与氧离子经空位在晶格中的扩散有关, 但不同的是其它氧离子导体的空位是由掺杂低价阳离子、靠电荷补偿而引入, 而 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 离子导体的空位是其晶体结构所固有的^[5,6]. 由于内耗对于材料的微观缺陷结构和微观过程极为敏感, 因此, 用内耗来研究氧离子导体的缺陷特点和导电机理是一种非常有效的方法.

1 实验方法

本文采用传统的陶瓷烧结工艺, 在 950 °C 的烧结温度下制备了 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 多晶陶瓷样品, 试样尺寸大小为 60 mm × 4 mm × 1.5 mm. 用低频扭摆研究了 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中与氧离子扩散有关的弛豫

内耗峰, 发现位于 400 K 附近的内耗峰由两个子峰组成, 分别对应于两种不等价氧离子的扩散过程, 这些结果为氧扩散具有三维性的设想提供了实验证据.

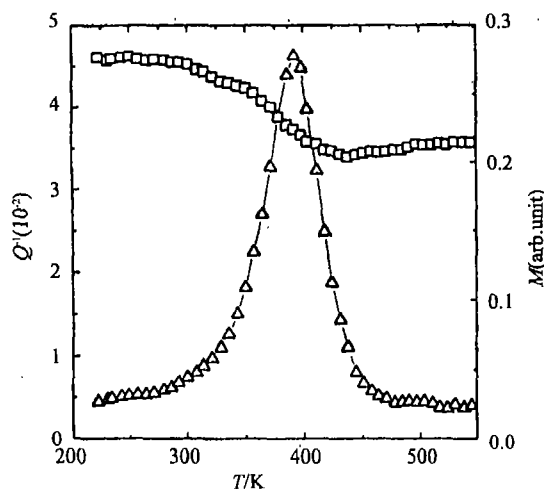


图 1 升温过程中的内耗与模量随温度的变化关系

2 实验结果

图 1 给出的是 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 多晶样品的内耗 Q^{-1} 和相对模量 M 随温度变化的关系曲线, 测量时的升温速率为 3 K/min, 振动频率为 1 Hz. 从内耗-温度曲线可以观察到: 在 400 K 附近有一较大的内耗峰出现, 且相应位置模量出现明显的变化. 对同一样品进行升温、降温测量时, 发现峰高与峰温基本保持不变, 采用不同的应变振

* 收稿日期: 2000-12-30; 作者简介: 王先平 (1972-), 男, 博士研究生; E-mail: qffang@mail.issp.ac.cn.

幅测量后, 发现亦无振幅效应出现. 在强迫振动的模式下分别用 0.5、1.0、2.0 和 4.0 Hz 的不同振动频率同时测量样品的温度 - 内耗谱, 结果显示峰温随频率的增加明显移向高温, 表现出典型的弛豫型特征. 对该峰进行非线性拟合后发现: 如果是单峰拟合 (图 2a), 无论是用标准的 Deybe 峰拟合还是用弛豫时间有分布的 Deybe 峰拟合, 拟合效果都不好, 差别主要在峰的低温侧; 改用双峰拟合 (图 2b) 后, 发现该峰是由两个弛豫时间有分布的 Deybe 型弛豫内耗峰相互

叠加而成, 拟合曲线与实验所测的数据曲线基本重合, 误差很小, 其中低温峰温约为 340 K, 高温峰温约为 400 K. 拟合结果还表明: 这两个内耗峰都不对应于单一弛豫时间过程, 而是在激活能上有一分布, 分布参量 $\beta_H = 0.08$ eV. 另外, 从图 1 的模量 - 温度曲线上也看出分别在 340 和 400 K 附近有两个较大的变化过程, 因此, 认为在 400 K 附近所测到的内耗峰是由两个不同的弛豫过程引起的. 从图 2b 还可以看出: 高温峰的弛豫强度较低温峰的弛豫强度大许多.

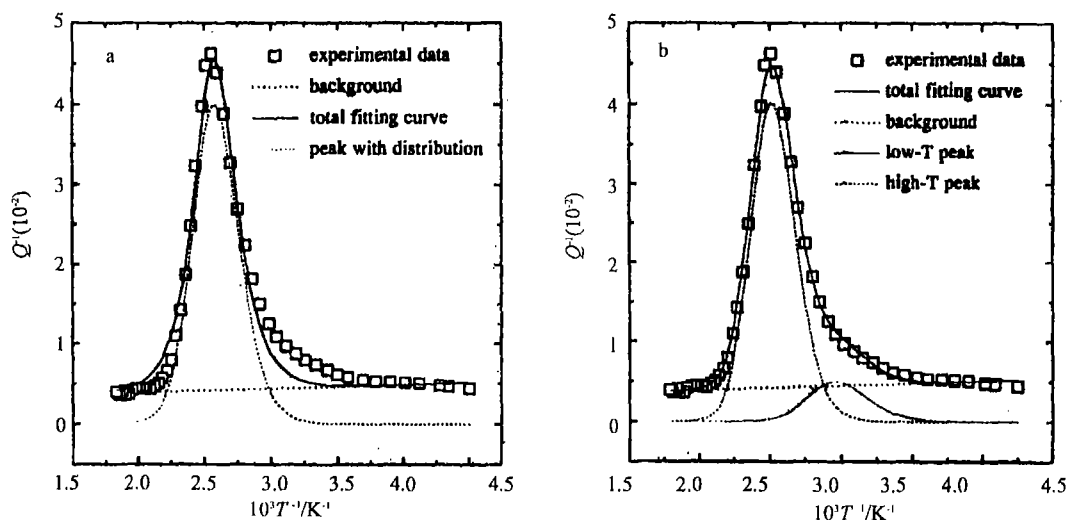


图 2 内耗峰的非线性拟合结果

a 单峰拟合; b 双峰拟合

图 3 给出的是 4 个不同测量频率的内耗 - 温度谱经非线性拟合后的结果, 其中, 实线为拟合曲线. 为进一步研究这两个内耗峰的弛豫特点, 可以通过 Arrhenius 关系

$$\tau = \tau_0 e^{H/kT}$$

其中, τ 为弛豫时间, τ_0 为弛豫时间指数前因子, H 为激活能, k 、 T 具有通常的物理含义, 根据峰温处 $\omega\tau = 1$ 的条件, 求出它们各自的激活能和弛豫时间指数前因子.

图 4 显示的是 $\ln(\omega) - 1/T_p$ 之间的关系, 两直线分别表示是低温峰和高温峰的拟合结果, 从图 4 可以看出低温峰和高温峰的 $\ln(\omega)$ 和 $1/T_p$ 都呈良好的线性关系, 由直线的斜率求出的低温、高温弛豫峰的激活能分别为 1.0 eV 和 1.2 eV, 它们对应的弛豫时间指数前因子分别为 1.4×10^{-16} s 和 0.8×10^{-16} s.

3 讨论

对于氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 而言, 由于其自

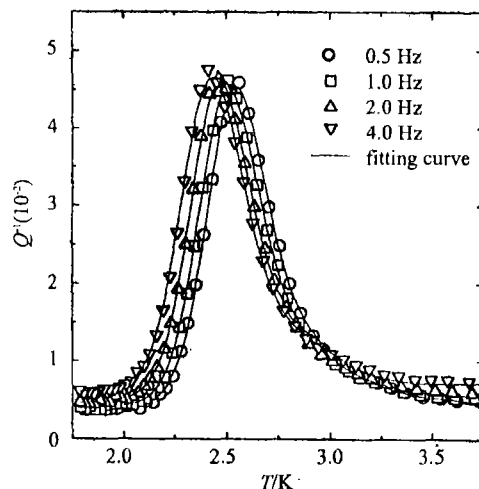


图 3 非线性拟合后的 4 个不同测量频率下的内耗随温度变化关系

身晶体结构的原因, 无需掺杂, 本身便固有氧空位, Lacorre 等^[6]认为 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的结构特点可以同 SnWO_4 相比较来说明 (如图 5). 两种化合物在晶体结构上有相同的空间群 P_{213} , 对 Sn 而言, 其 $5s^2$ 电子是一对孤对电子, 用 E 表示, 占据的

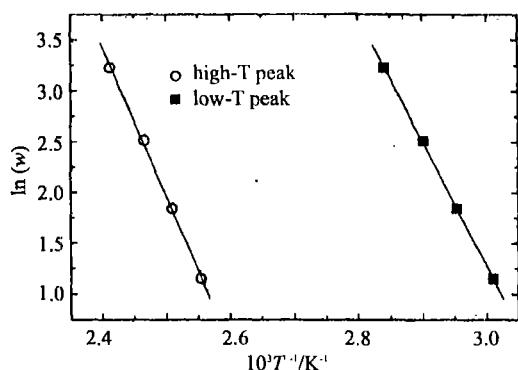


图4 升温测量过程中的两内耗峰的 Arrhenius 关系图

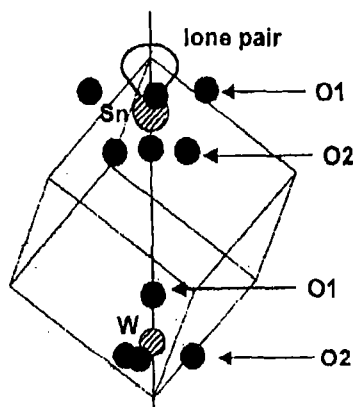


图5 SnWO_4 的结构示意图

空间体积可以和氧离子 O^{2-} 相比拟, 这样 SnWO_4 可以表示为 SnWO_4E (其中 E 表示孤对电子 5S^2), 若将 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 写成 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8+1}$, 同 $\text{Sn}_2\text{W}_2\text{O}_82\text{E}$ 相比较, 可视 $\text{Sn}_2\text{W}_2\text{O}_82\text{E}$ 中的 Sn 被 La 取代, W 被 Mo 取代, 而 2E 中的一个被 O 占据, 另一个则为空位, 这样 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 便形成了固有的晶格空位。很显然, 这种方式形成的固有晶格空位浓度很高 (每个晶胞一个), 通过空位, 氧离子便能够较容易的进行扩散运动, 从而实现氧离子导电, 这一晶体结构使 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 在导电方面具有导电温度低、电导率高的特点, 使其成为良好的氧离子导体。在 SnWO_4 中^[7], 有两种氧原子: O(1)和 O(2), 其晶格位置不等效, 化学配比关系为 1:3, 由于 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 SnWO_4 空间结构类似, 相应地, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中也应该有两种氧原子: O(1)和 O(2), 其晶格位置不等效, 且化学配比 O(2)多于 O(1), 这一结果也可由 X 射线的谱线分析所证实。考虑到氧离子在陶瓷氧化物 (如超导材料、固态电解质材料) 中经空位扩散引起的内耗具有典型的弛豫特征, 对应的扩散激活能范围

约为 $1.0 \sim 1.5 \text{ eV}$ ^[8,9], 同我们所测的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 离子导体的弛豫激活能 1.0 eV 和 1.2 eV 相近, 且出现的温区范围大体相一致。因此, 我们认为 400 K 附近出现的弛豫型内耗峰起因于应力作用下氧离子经空位在晶格中的短程扩散, O(1)和 O(2), 因其晶格点阵位置不等效, 因而, 分别对应不同的扩散过程, 其中, 低温峰是由 O(1)的短程扩散所引起, 而 O(2)的短程扩散则导致高温峰的形成, 它们所对应的弛豫过程相应具有不同的激活能。在弛豫强度方面, 高温峰的弛豫强度较低温峰大许多, 这可能起决于两个方面的原因: 一方面, 在 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 离子导体中, 化学配比 O(2)多于 O(1), 而弛豫强度正比于扩散元素的浓度; 另一方面, 由于晶格本身的原因, 对 O(1)的束缚作用力较强, X 射线的谱线分析所证实 O(1)位置的占有率高于 O(2)位置的占有率, 从而支持了这一假设, 因此可以认为: 在外界应力的作用下 O(2)的扩散几率大于 O(1)。

氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 因晶格内部本身固有空位结构, 通过空位氧离子能够在其中扩散从而实现离子导电, Lacorre 等通过对电导率的测量, 测出其扩散低温、高温激活能分别为 0.9 eV 和 1.2 eV ^[5], 与我们用内耗的方法测出的激活能 1.0 eV 和 1.2 eV 的结果基本一致, 这也进一步说明了我们在 400 K 附近测出的内耗峰是起因于氧离子在应力作用下的短程扩散。我们的实验结果表明: 在 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 晶格存在两种不同的氧离子, 其晶格位置不等效, 分别对应两种不同的弛豫过程, 需要不同的激活能。这些结果也支持了 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 晶体的氧离子的扩散运动是三维的 (或多弛豫过程) 的假说。

参考文献:

- [1] KENDLL K R, NAVAS C, et al. Solid State Ionics, 1995, 82:215.
- [2] MINH N Q. J Am Ceram Soc, 1993, 76: 563.
- [3] ISHIHARA T, et al. J Am Chem Oc, 1994, 116:3081.
- [4] KRAMER S A, TULLER H L. Solid State Ionics, 1995, 82:15.
- [5] LACORRE P, et al. Nature, 2000, 404: 856.
- [6] GOUTENOIRE F, et al. Chem Mater, 2000, 12:2575.
- [7] JEITSCHKO W, SLEIGHT A W. Acta Cryst, 1972, B28: 3174.
- [8] ROTHMAN S J, ROUTBORT J L, et al. Phys Rev, 1989, B40: 8852.
- [9] WELLER M, SCHUBERT H. J Am Ceram Soc, 1986, 69: 516.