

# La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 系新型氧离子导体中氧空位扩散的内耗与介电弛豫研究 \*

方前锋 王先平 易志国 张国光

(中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室, 合肥 230031)

**摘 要** 报道了用内耗和介电弛豫方法研究新型氧离子导体 La<sub>2-x</sub>A<sub>x</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (其中, A= Ca, Bi, K; x=0—0.3) 的最新结果. 结果表明, 在内耗—温度谱和介电损耗—温度谱上出现了两个与氧空位短程扩散有关的内耗峰和介电弛豫峰, 说明氧空位扩散至少有两个不等价的弛豫过程. 掺杂后, 两弛豫峰都移向高温, 氧空位的扩散激活能增加, 高温弛豫峰高度降低而低温弛豫峰略有升高. 在适当的掺杂条件下 (30%Ca, 5%Bi 或 5%K), 低温下的电导率都有不同程度的提高. 根据实验结果和晶体结构提出了氧空位 (或离子) 扩散的物理图像.

**关键词** 氧离子导体, 固体氧化物燃料电池, 钨酸钼, 内耗, 介电弛豫

**中图分类号** TG113.22, O483 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)11-1133-06

## INTERNAL FRICTION AND DIELECTRIC RELAXATION STUDIES ON THE OXYGEN VACANCY DIFFUSION IN THE NOVEL La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-BASED OXIDE-ION CONDUCTORS

FANG Qianfeng, WANG Xianping, YI Zhiguo, ZHANG Guoguang

Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031

Correspondent: FANG Qianfeng, professor, Tel: (0551)5591459, E-mail: qffang@issp.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.10174083 and 50202012)

Manuscript received 2003-07-09

**ABSTRACT** Both internal friction and dielectric relaxation techniques were applied to investigate the novel oxide-ion conductors La<sub>2-x</sub>A<sub>x</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (A=Ca, Bi, K; x=0—0.3). Two relaxation peaks associated with the short-distance diffusion of oxygen ions were observed on the curves of internal friction and dielectric loss versus temperature, indicating that there are at least two relaxation processes for oxygen ion diffusion. After doping La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> with different elements, both relaxation peaks shift toward higher temperature and the activation energy of oxygen ion diffusion increases, the height of the higher-temperature peak decreases while that of the lower-temperature peak increases slightly. After properly doping (e.g. 30%Ca, 5%Bi, or 5%K doping), the conductivity of doped La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> at low temperature increases in different degrees. Based on the experimental results and the crystalline structure, a physical picture for oxygen vacancy diffusion in La<sub>2-x</sub>A<sub>x</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> samples is suggested.

**KEY WORDS** oxide-ion conductor, SOFC, La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, internal friction, dielectric relaxation

具有高离子电导率的氧离子导体, 因其在固体氧化物燃料电池 (SOFC)、氧传感器以及固态离子器件等方面的广阔应用前景而倍受关注<sup>[1-4]</sup>. 在上述大多数应用之中, 如果采用传统的氧离子导体, 则其工作温度要足够高才能得到较高的工作效率. 传统的氧离子导体一般是指:

掺杂的钙钛矿型离子氧化物<sup>[1, 5]</sup>、氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ)<sup>[4, 6-8]</sup> 以及焦绿石化合物<sup>[9]</sup> 等. 例如, 以 YSZ 为电解质的 SOFC 必须在 1000 °C (1273 K) 工作. 从实际应用的角度来看, 研究在较低温度下具有较高氧离子电导率的新材料有着重要的意义. 因此, 对具有中等工作温度 (550—800 °C (823—1073 K)) 和高离子电导率的新型高性能氧离子导体材料的探索也一直是固态离子学领域的一个重要研究方向. 掺杂的氧化铈<sup>[10]</sup> 和掺杂的镓酸钼<sup>[11]</sup> 具有这些性质, 可以作为中温 SOFC 电解质的候

\* 国家自然科学基金 10174083 和 50202012 资助项目

收到初稿日期: 2003-07-09

作者简介: 方前锋, 男, 1962 年生, 研究员, 博士

选材料. 最近, 文献 [12, 13] 报道了一种新型氧离子导体材料钼酸镧,  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , 其在 800 °C (1073 K) 的氧离子电导率达到了 0.06 S/cm. 这为中温 SOFC 电解质提供了新的候选材料.

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  的结构特点可以同  $\text{SnWO}_4$  相比较来说明: 两种化合物在晶体结构上有相同的空间群  $P2_13$ . 对  $\text{Sn}^{2+}$  而言, 其  $5s^2$  电子是孤对电子, 用 e 表示, 占据的空间体积可以和氧离子  $\text{O}^{2-}$  相比拟. 这样  $\text{SnWO}_4$  可以表示为  $\text{SnMO}_4\text{e}$ , 或  $\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_8\text{e}_2$ . 由于  $\text{La}^{3+}$  没有孤对电子且其离子半径与  $\text{Sn}^{2+}$  的相近, 用  $\text{La}^{3+}$  替代  $\text{Sn}^{2+}$  将产生两个空位, 其中一个被为保证电荷平衡而引进的氧离子所占据, 即  $\text{e}_2 \rightarrow \text{O} + \text{V}$  (此处 V 代表空位). 所以新的化学式变成  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8+1}\text{V}$ , 这样  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  便形成了固有的晶格氧空位. 可以按照这种孤对电子替换原理来理解已知传统氧离子导体的高离子电导率, 也可以在已知含孤对电子离子的陶瓷材料的基础上设计构造新型的氧离子导体 [14].

用内耗和介电谱方法研究氧离子导体的缺陷特点和缺陷扩散运动机理是一种有效的方法, 本课题组已经进行了一些初步的工作 [15-18], 在纯的、掺 Ca 和掺 Bi 的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样中观察到了与氧空位扩散有关的两个内耗峰和介电弛豫峰. 本文对本课题组采用内耗和介电谱方法研究  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样 (其中,  $\text{A}=\text{Ca}, \text{Bi}, \text{K}$  等;  $x=0-0.3$ ) 的最新结果进行了总结和讨论, 提出了氧离子扩散的物理模型.

### 1 掺杂对电导率的影响

和大多数传统的氧离子导体类似,  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  材料在 853 K 左右有一个氧离子有序-无序转变过程, 使得低温相的电导率比高温相的电导率约低两个数量级. 因此, 抑制该相变过程对提高  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  材料的低温电导率尤为重要, 这可以通过掺杂来实现. 本工作表明, 在 La 位 (或 Mo 位) 掺杂低价或同价的元素, 可以有效地抑制该相变过程. 图 1 显示了本工作得到的在最佳掺杂方案下 (30%Ca, 5%Bi 或 5%K 掺杂) 的电导率与温度倒数的变化关系. 未掺杂时, 由于相变过程, 电导率在 853 K 左右有一个大的弯折. 30%Ca 和 5%K 的掺杂能够完全抑制相变, 而 5%Bi 掺杂能够大部分地抑制相变. 结果使得掺杂的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  材料在低于 853 K 的温度区域电导率大幅度提高; 在高温端, 掺杂后电导率有所降低.

在上述掺杂方案中,  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径 (0.098 nm) 比  $\text{La}^{3+}$  的离子半径 (0.136 nm) 小,  $\text{K}^{1+}$  的离子半径 (0.164 nm) 比  $\text{La}^{3+}$  的大, 而  $\text{Bi}^{3+}$  的离子半径与  $\text{La}^{3+}$  的相当, 但  $\text{Bi}^{3+}$  离子有一孤对电子 ( $6s^2$ ) [19]. 因此, 掺杂的结果使得晶格常数以及氧空位浓度发生变化 (孤对电子占据氧空位位置且有一与氧离子体积相当的空间). 从图 1 的结果可知, 用较大离子半径或含孤对电子的离子在 La 位掺杂从而使晶格发生膨胀的掺杂方案 (K 和 Bi 掺

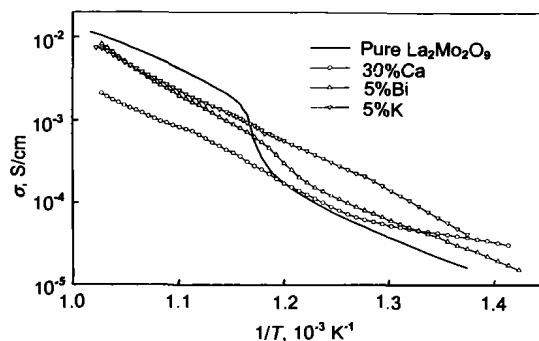


图 1 未掺杂以及分别掺杂了 30%Ca, 5%Bi 和 5%K 的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样的直流电导率 (对数坐标) 与温度倒数的关系曲线

Fig.1 The relationships of the dc conductivity (in logarithm scale) and the reciprocal of temperature for the un-doped, and 30%Ca, 5%Bi, 5%K doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  samples

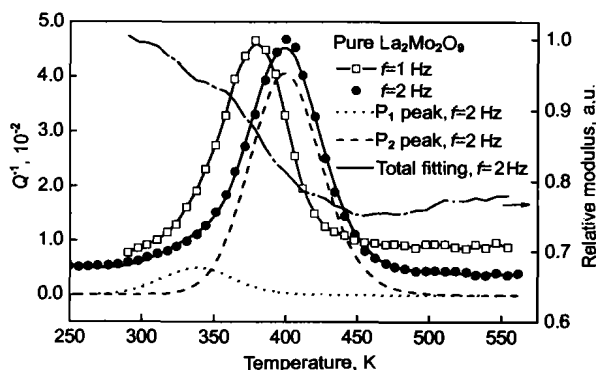


图 2 未掺杂的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样在两个测量频率下的内耗及  $f=1$  Hz 下的相对模量随温度的变化曲线

Fig.2 Temperature dependences of the internal friction at two frequencies and the relative modulus at  $f=1$  Hz for a pure  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  sample. Decomposition of the internal friction spectrum at  $f=2$  Hz into two peaks (dot line —  $P_1$ , dash line —  $P_2$ ) and the total fitting (real line) are also shown

杂) 对抑制相变过程和提提高低温电导率的效果更好.

### 2 两个弛豫内耗峰

图 2 为纯的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  多晶试样在两个测量频率下的内耗-温度曲线和  $f=1$  Hz 时的相对模量-温度曲线. 可见, 在 373 K 附近出现了一个非常明显的内耗峰, 峰高随频率增加向高温移动, 在模量-温度曲线上也有对应的模量亏损, 表现出弛豫的特征, 其本质对应于氧空位的短程扩散. 对该内耗峰的仔细分析表明 [15], 该峰由两个峰迭加而成 (图 2 中给出了采用非线性拟合方法得到的较低温度的  $P_1$  峰和较高温度的  $P_2$  峰), 可见,  $P_2$  峰大大高于  $P_1$  峰.

图 3 为分别掺杂了 10%Ca, 10%Bi 以及 15%K 的

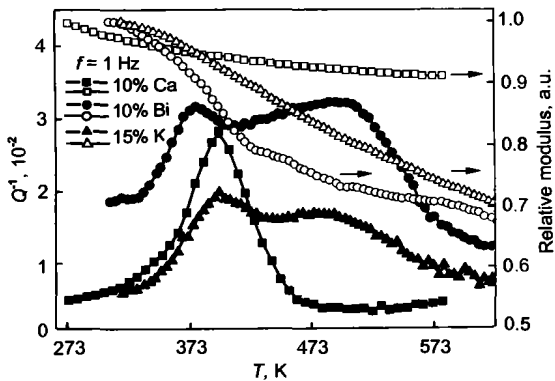


图3 分别掺杂 10%Ca, 10%Bi 和 15%K 的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样的内耗及相对模量的温度谱  
Fig.3 Temperature spectra of internal friction and relative modulus at 1 Hz for the 10%Ca, 10%Bi, and 15%K doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  samples

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  多晶试样的内耗 - 温度和相对模量 - 温度曲线. 从图可见, 掺杂 10%Ca 的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样与纯  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样类似, 也在 373 K 附近出现了一个明显的内耗峰. 分析表明<sup>[16]</sup>, 该峰也由  $P_1$  峰和  $P_2$  峰迭加而成; 10%Bi 掺杂后,  $P_2$  峰降低且更多地移向高温,  $P_1$  峰升高, 使得  $P_1$  峰和  $P_2$  峰明显分开; 15% K 掺杂后,  $P_2$  峰明显降低且更多地移向高温, 此时  $P_1$  峰高于  $P_2$  峰, 两内耗峰明显分开.

在不同的频率下测量, 根据 Arrhenius 关系算出了弛豫激活能  $E$  值, 将它们与内耗峰高  $Q_{\max}^{-1}$  一起列于表 1 中. 由表可见, 随 Ca 掺杂量的增加,  $P_1$  峰和  $P_2$  峰的峰高均降低, 它们的激活能先增后降. 在 Ca 掺杂量为 30% 时, 两峰的激活能分别为 0.80 和 1.08 eV, 比未掺杂时还低, 这可能与大量 Ca 掺杂后晶格的反常膨胀有关<sup>[16]</sup>. 随 Bi 掺杂量的增加,  $P_1$  峰的峰高先增后降, 而  $P_2$  峰单调降低, 它们的激活能均在误差范围内单调增加. 15%K 掺杂后,  $P_1$  峰的峰高增高而  $P_2$  峰的峰高降低, 它们的激活能均大幅度增加. 通常掺杂后, 总的弛豫强度 ( $P_1$  和  $P_2$  峰的峰高之和) 降低, 而弛豫激活能增加.

### 3 两个介电弛豫峰

图 4 为分别掺杂 10% 的 Ca, K 和 Bi 的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  多晶试样的介电损耗 - 温度以及介电常数 - 温度曲线. 可

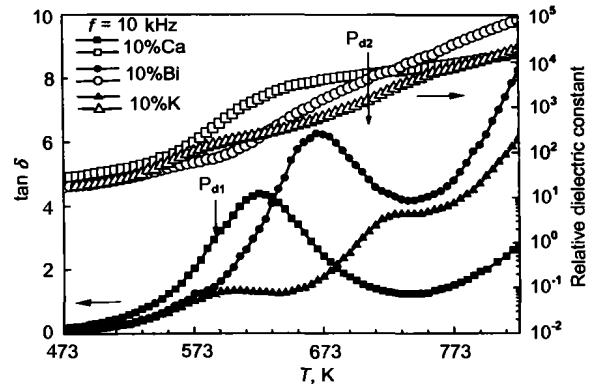


图4 未掺杂及分别掺杂 10% 的 K, Bi, Ca 的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样的介电损耗及相对介电常数的温度谱  
Fig.4 Temperature spectra of dielectric loss and relative dielectric constant at 10 kHz for the undoped and 10% K, Bi, Ca doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  samples

见, 掺杂了 10% 的 K 以及 Bi 的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  多晶试样, 在介电损耗 - 温度曲线上出现了两个较明显的介电弛豫峰, 对应的介电常数也出现相应的变化. 但由于介电测量的频率为 10 kHz, 远高于内耗测量的 1 Hz, 故峰位处于 573—773 K 之间. 所以, 尽管位于较高的温度, 这两个介电弛豫峰的本质应该与前述的两个内耗峰一样, 与氧空位的短程扩散有关. 为了区别内耗与介电弛豫的结果, 本文另加一个下标 d 来表示介电弛豫峰 (即用  $P_{d2}$  和  $P_{d1}$  分别表示较高、较低温度的介电弛豫峰). 掺杂 10%Bi 时,  $P_{d2}$  峰较高, 而  $P_{d1}$  峰较小, 但还是可以从图中曲线上分辨出来 (573 K 左右的小突起); 掺杂 10%K 时,  $P_{d2}$  峰比  $P_{d1}$  峰更多地移向高温, 且峰高大幅度降低, 此时  $P_{d2}$  峰和  $P_{d1}$  峰的高度相差不大; 掺 10%Ca 的试样 (与纯的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样类似), 只出现了一个明显的介电弛豫峰, 与在纯的及掺 Ca 的试样中只观察到一个明显的内耗峰相一致. 所不同的是, 一个明显的内耗峰可以分解为两个内耗峰, 即用两个弛豫时间有分布的 Debye 峰和一个指数背景很好地拟合, 但用同样的非线性拟合方法<sup>[20]</sup>, 该明显的介电弛豫峰却只能由一个弛豫时间有分布的 Debye 峰和一个指数背景来很好地拟合, 如图 5 所示. 图 5 中还给出了另外两个不同频率下的结果, 一方面说明用一个弛豫时间有分布的 Debye 峰和一个指数背底可以很好地拟合 (双峰拟合时不能收敛), 另一方面也说明介电弛

表 1  $\text{La}_{2-x}A_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样的  $P_1$  峰和  $P_2$  峰 (括号内) 的峰高 ( $Q_{\max}^{-1}$ ) 和激活能 ( $E$ )

Table 1 The peak height ( $Q_{\max}^{-1}$ ) and the activation energy ( $E$ ) in  $\text{La}_{2-x}A_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  for  $P_1$  peak and  $P_2$  peak (in brackets)

$x$	$\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$		$\text{La}_{2-x}\text{K}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$		$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$	
	$E, \text{eV}$	$Q_{\max}^{-1}, 10^{-2}$	$E, \text{eV}$	$Q_{\max}^{-1}, 10^{-2}$	$E, \text{eV}$	$Q_{\max}^{-1}, 10^{-2}$
0.00	1.00(1.20)	0.53(4.01)	1.00(1.20)	0.53(4.01)	1.00(1.20)	0.53(4.01)
0.05	1.10(1.11)	1.13(2.35)	-	-	1.17(1.44)	0.50(2.16)
0.10	1.19(1.47)	1.45(1.92)	-	-	1.29(1.31)	0.40(1.30)
0.15	1.20(1.57)	1.14(1.11)	1.23(1.60)	1.17(0.93)	0.80(1.08)	0.30(1.50)

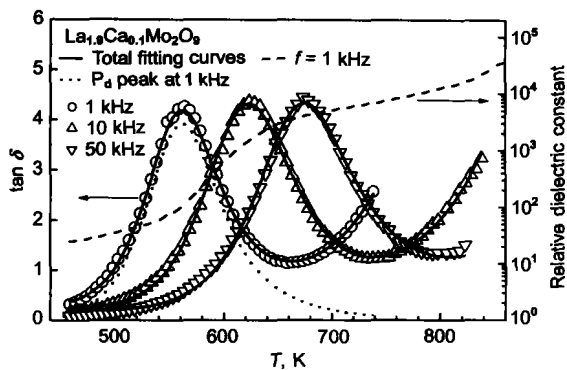


图 5 不同测试频率下  $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样的介电损耗及相对介电常数的温度谱  
 Fig.5 Temperature spectra of dielectric loss and relative dielectric constant at different frequencies for the  $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  sample

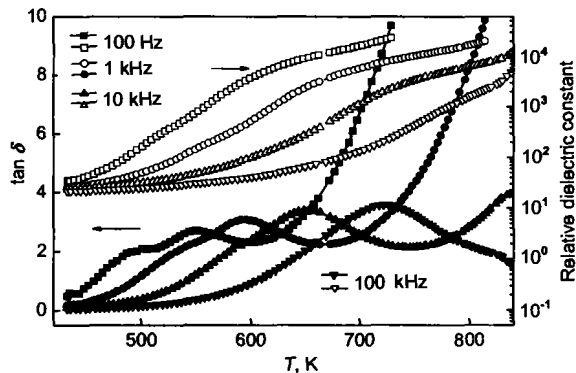


图 6 不同测试频率下亚微米晶  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样的介电损耗及相对介电常数的温度谱  
 Fig.6 Temperature spectra of dielectric loss and relative dielectric constant at different frequencies for the sub-micron crystalline  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  sample

豫峰随频率增加向高温移动的弛豫性质。只出现单个介电弛豫峰的可能原因是，在介电测量条件下， $P_{d1}$  峰和  $P_{d2}$  峰位置基本重合或  $P_{d1}$  峰很小而无法分辨出来<sup>[17]</sup>。

但是，在采用溶胶 - 凝胶法并结合相变辅助烧结法制备的亚微米晶（晶粒尺寸为  $0.3 \mu\text{m}$ ）纯  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样中，却观察到了两个明显的介电弛豫峰（ $P_{d1}$  峰和  $P_{d2}$  峰），如图 6 所示。在弛豫峰位附近，对应的相对介电常数

也发生明显的变化。随着测量频率的增加， $P_{d1}$  峰和  $P_{d2}$  峰都向高温移动。由于激活能不同，所以峰温随频率的移动量也不同，随频率的增加， $P_{d1}$  峰和  $P_{d2}$  峰越来越靠近，在频率为  $100 \text{ kHz}$  时  $P_{d1}$  峰已不能直观地从介电损耗 - 温度曲线上分离出来。介电损耗谱的特点之一是可以方便地在大范围内改变频率，因此可以在不同温度下得到从  $50 \text{ Hz}$  到  $5 \text{ MHz}$  的频率谱。在亚微米晶  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样的频率谱上也观察到了两个介电弛豫峰<sup>[21]</sup>。

通过在不同温度下测量频率谱和在不同频率下测量温度谱，考察弛豫峰的移动，可以准确地测量出弛豫激活能。表 2 给出了未掺杂试样和 3 种分别掺杂 10% 的 Ca, Bi 和 K 试样中  $P_{d1}$  峰和  $P_{d2}$  峰的激活能以及峰高的值（测量频率为  $10 \text{ kHz}$ ），亚微米晶  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样的  $P_{d1}$  峰和  $P_{d2}$  峰的值也在表 2 中第 1 行的括号内 (sub) 给出。可见， $P_{d1}$  峰和  $P_{d2}$  峰的激活能与  $P_1$  峰和  $P_2$  峰的基本相同（未掺杂和 Ca 掺杂的试样中未探测到  $P_{d1}$  峰），也与其它氧化物中氧空位的扩散激活能<sup>[6,22,23]</sup> 相当。按照未掺杂、Ca, Bi, K 掺杂顺序， $P_{d1}$  峰和  $P_{d2}$  峰的激活能依次增加，而且  $P_{d2}$  峰的激活能增加得更加显著。 $P_{d1}$  峰的峰高略有增加，而除  $10\% \text{ Bi}$  掺杂的试样中  $P_{d2}$  峰较高外， $P_{d2}$  峰的峰高降低。在亚微米晶  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样中， $P_{d2}$  峰的激活能较粗晶  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样的大，这与其较小的晶格常数<sup>[21]</sup> 相一致。

由图 1 中的数据 ( $\ln \sigma$  对  $1/T$  作图的直线斜率)，可求出电导率的激活能约为  $1.2\text{--}1.4 \text{ eV}$ ，与内耗峰和介电弛豫峰的激活能在同一数值范围。该激活能是氧离子长程漂移所要克服的平均势垒，而内耗峰和介电弛豫峰的激活能是氧离子短程扩散所要克服的势垒，两者有一定联系，但不可直接比较。所以，在内耗谱和介电弛豫谱上可以观察到两个弛豫峰，表明存在两个氧离子短程扩散过程，而在直流电导率随温度的变化曲线上却无此信息。

4 讨论

4.1 新型氧离子导体  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  中氧离子扩散的可能机制

根据弛豫理论，每一个弛豫内耗峰或介电弛豫峰对应于一个弛豫过程。两个与氧扩散有关的弛豫峰的出现，说明在  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  新型氧离子导体中，氧离子的扩散至少

表 2 不同掺杂的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样中两个介电弛豫峰的激活能和峰高

Table 2 Activation energies ( $E$ ) and peak heights ( $\tan \delta_{\text{max}}$ ) of the two dielectric relaxation peaks for  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , sub-micron crystalline  $\text{La}_2\text{Mn}_2\text{O}_9$  (in brackets) and doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  samples ( $f=10 \text{ kHz}$ )

Sample	$E, \text{ eV}$		$\tan \delta_{\text{max}}$	
	$P_{d1}$ peak	$P_{d2}$ peak	$P_{d1}$ peak	$P_{d2}$ peak
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (sub)	- (1.08)	1.10(1.33)	- (1.28)	4.70(2.48)
$\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$	-	1.15	-	2.93
$\text{La}_{1.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$	1.19	1.47	0.92	4.71
$\text{La}_{1.9}\text{K}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$	1.30	1.52	1.03	2.06

有两个微观过程. 为了说明这两个微观过程, 本文作者在图 7 中给出了立方  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  晶体的单胞示意图 (晶格常数  $a = 0.7149 \text{ nm}$ , 空间群  $P2_13$ ). 4 个 La 离子和 4 个 Mo 离子位于 8 个顶角附近, 而 18 个氧离子和 10 个氧空位分布其间. 可见, 在体心和面心附近有较大的自由空间, 为氧离子扩散提供通道. 因为在空间群  $P2_13$  中,  $4a$  和  $12b$  是仅有的可占据位置, 如果 La, Mo 和 O(1) 离子分别占据  $4a$  位置而 O(2) 离子占据  $12b$  位置, 则必须引入另一个  $12b$  位置来安排剩下的氧离子. 因此, 18 个氧离子在 28 个可能的位置中分布, 导致 36% 的氧空位率. X 射线和中子衍射实验结果表明, O(1) 位置几乎是完全占据的, 而 O(2) 和 O(3) 位置是部分占据的 (例如占有率分别为 87% 和 29%)<sup>[13]</sup>.

根据点缺陷弛豫理论, 每个点缺陷 (如氧空位) 作为一个弹性或电偶极子, 其弛豫强度将正比于缺陷浓度和偶极子形状因子的平方<sup>[24]</sup>. 考虑到 O(2) 和 O(3) 位置的高氧空位率, 氧空位在 O(1), O(2) 和 O(3) 位置之间的可能迁移将足以产生强度为 0.01 的内耗峰 (或对应的介电弛豫峰). 根据选择定则, 这样的弛豫过程只有在点缺陷的对称性低于晶体点阵的对称性时才可能发生. 在立方  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  晶体中, 所有氧的位置都有这样的低对称性, 所以, 如果只考虑最近邻的跳动, 氧空位 (或氧离子) 在下列位置间的跳动将产生一个内耗峰 (或介电弛豫峰):  $\text{O}(1) \leftrightarrow \text{O}(2)$ ;  $\text{O}(1) \leftrightarrow \text{O}(3)$ ;  $\text{O}(2) \leftrightarrow \text{O}(3)$ .

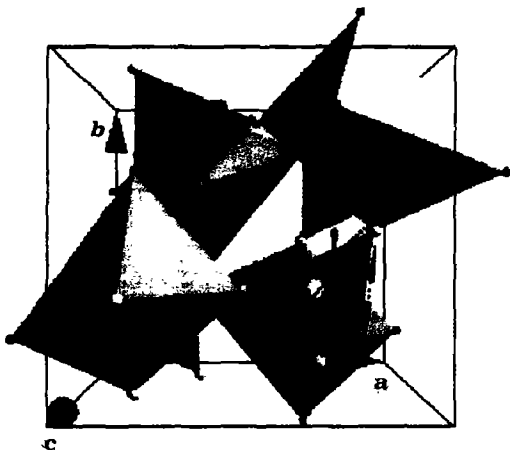


图 7 立方  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  的晶体结构示意图 (其中给出了  $\text{LaO}_6$  八面体和  $\text{MoO}_4$  四面体)

Fig.7 The crystal structure of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  oxygen ion conductor, where the  $\text{LaO}_6$  octahedra and the  $\text{MoO}_4$  tetrahedra are shown. The large and small black balls are O(3) and O(1) ions, the large and small white balls are Mo and O(2) ions respectively. The O(2) and O(3) sites are partially occupied. The O(3) ions are not included to form  $\text{MoO}_7$  decahedron for clarity

如图 7 中的虚线箭头所示, O(1) 和 O(2) 间的最短距离是沿  $\text{MoO}_4$  四面体的棱边, 为  $0.2555 \text{ nm}$ ; 而 O(1) 和 O(3) 间的最短距离是在位于  $\text{LaO}_6$  八面体顶角上的 O(1) 离子与其最近邻的 O(3) 离子之间, 为  $0.2617 \text{ nm}$ ; O(2) 和 O(3) 间的最短距离只有  $0.1734 \text{ nm}$ , 表明分隔它们的位垒可能较小. 因此, 如果氧空位在 O(2) 和 O(3) 间的跳动能够产生一个弛豫过程, 该弛豫过程也只在更低温度或更高频率下出现, 不会在本工作所采用的温度和频率范围内被探测到. 由于 O(3) 位置的空位率远大于 O(2) 位置的, 因此可以合理地假设具有较大弛豫强度的  $P_2$  峰 (或  $P_{d2}$  峰) 对应于氧空位在 O(1) 和 O(3) 间的短程扩散, 而  $P_1$  峰 (或  $P_{d1}$  峰) 对应于氧空位在 O(1) 和 O(2) 间的短程扩散. 氧离子的长程扩散将通过下列可能途径来实现:  $\text{O}(1) \leftrightarrow \text{O}(2) \leftrightarrow \text{O}(3) \leftrightarrow \text{O}(1)$ .

#### 4.2 在 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中内耗峰和介电弛豫峰的机制

由上述结果可见,  $P_2$  峰和  $P_1$  峰 (或  $P_{d2}$  峰和  $P_{d1}$  峰) 的峰高或弛豫强度几乎不随温度变化. 为了更清楚地说明这一点, 图 8 中给出了纯的 (亚微米晶粒) 和 Bi, K 掺杂的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样的  $P_{d2}$  峰和  $P_{d1}$  峰的峰高倒数与温度的关系曲线, 而关于  $P_2$  峰的情况可参见文献 [25]. 可见, 在实验误差范围内,  $P_{d2}$  峰和  $P_{d1}$  峰的峰高倒数随温度变化无明显规律, 可以认为其不随温度变化. 尽管  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样中的氧空位可以看作弹性和电偶极子, 但  $P_{d2}$  峰和  $P_{d1}$  峰的这一特性不同于传统点缺陷弛豫理论的结果. 值得指出的是, 在文献 [21] 中只采用低温下的 3 个点, 而得出了亚微米晶粒纯  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样中  $P_{d1}$  峰的峰高倒数与温度成线性关系的结论. 从更大的温度范围来看 (图 8 中空圈), 该结论似有误.

$P_{d2}$  峰和  $P_{d1}$  峰的峰高与温度无关, 表明它们来源于氧空位 (或氧离子) 的无序短程扩散. 这种现象也在铜氧化物中被观察到<sup>[26]</sup>. 此处采用 "无序" 一词主要是为

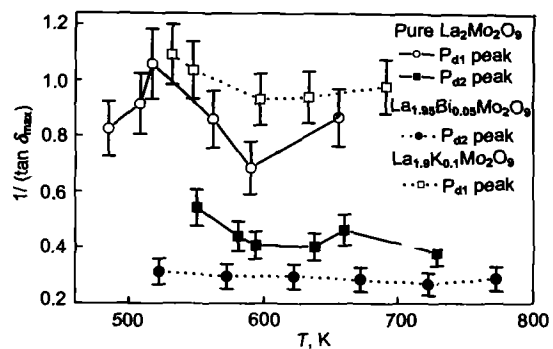


图 8 纯的和 Bi, K 掺杂的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样中  $P_{d1}$  峰和  $P_{d2}$  峰的峰高倒数与温度的变化关系

Fig.8 The temperature dependences of the reciprocals of  $P_{d1}$  and  $P_{d2}$  peak heights in pure and Bi, K doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  samples

了与应力感生有序的扩散现象相区别. 根据点缺陷弛豫理论, 由于点缺陷之间的相互作用, 弛豫强度与温度的关系应遵从 Curie-Weiss 定律, 即  $\Delta \propto (T - T_c)^{-1}$ , 此处  $T_c$  代表“自感生有序”的临界温度. 但  $P_{d2}$  峰和  $P_{d1}$  峰的峰高 (或弛豫强度) 不遵守该关系, 因此不存在一个正的有意义的  $T_c$ . 这表明, 弛豫元 (在此为氧空位) 在任何温度下都不能达到一个有序的状态. 换言之, 与  $P_{d2}$  峰和  $P_{d1}$  峰相联系的氧空位是无序分布的. 当然, 要更深入地理解  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样中的氧空位扩散机理, 还需要进行更多的理论和实验研究.

### 4.3 掺杂效应

在氧离子导体中, 单胞的自由体积大小对氧离子的扩散起决定作用<sup>[27,28]</sup>. 通常点阵单胞的自由体积越大, 氧离子越容易扩散. 另一方面, 因为氧离子通过空位扩散, 所以氧空位浓度对氧离子扩散也起很大作用. 但在  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样中, 由于本征氧空位浓度较大, 掺杂所引起的氧空位浓度的变化影响相对较小.  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径小于  $\text{La}^{3+}$  的,  $\text{Ca}$  掺杂后, 一方面晶格收缩, 另一方面氧空位浓度增加, 两个效应对氧离子扩散的影响相反, 故少量  $\text{Ca}$  掺杂对氧离子扩散激活能影响不大. 而且需要较大的  $\text{Ca}$  掺杂量 (30%) 才能完全抑制相变.

在  $\text{Bi}$  掺杂的情况下,  $\text{Bi}^{3+}$  的离子半径与  $\text{La}^{3+}$  的相当, 且不会引进额外的氧空位. 但  $\text{Bi}^{3+}$  的孤对电子 (6s) 将占据本征氧空位的位置, 从而减小点阵单胞的自由体积, 阻碍氧离子的扩散, 因此扩散激活能增加. 而且较小的掺杂量 (10%) 就可完全抑制相变. 从表 1 可看出,  $\text{Bi}$  掺杂对  $P_{d2}$  峰的激活能比对  $P_{d1}$  峰的影响更大. 这表明  $\text{Bi}$  掺杂对两个不同的跳跃路径:  $\text{O}(1) \leftrightarrow \text{O}(2)$  和  $\text{O}(1) \leftrightarrow \text{O}(3)$ , 其影响是不同的. 因为孤对电子占据  $\text{O}(3)$  的位置, 所以可以确定,  $P_{d2}$  峰 (或  $P_2$  峰) 对应于  $\text{O}(1) \leftrightarrow \text{O}(3)$  间的氧空位跳动.

在  $\text{K}$  掺杂的情况下,  $\text{K}^{1+}$  具有较大的离子半径. 与  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Bi}^{3+}$  离子比较,  $\text{K}^{1+}$  离子与氧离子有较强的亲和性 (或与氧空位有较强的排斥性), 其对氧离子的束缚将更强. 所有这些因素都将增加氧离子通过  $\text{K}^{1+}$  离子周围而扩散的难度, 从而导致  $\text{K}$  掺杂后较大的氧离子扩散激活能, 而且较小的掺杂量 (5%) 就可完全抑制相变. 虽然  $\text{K}$  掺杂可提高氧空位浓度, 但如前所述, 该影响将相对较小.

## 5 结论

对  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  试样的氧离子扩散过程的内耗和介电谱方法研究表明, 氧离子扩散至少有两个不等价的弛豫过程, 根据测量频率的不同而在不同的温度呈现两个内耗峰 ( $P_2$  峰和  $P_1$  峰) 和两个介电弛豫峰 ( $P_{d2}$  峰

和  $P_{d1}$  峰). 它们分别对应于氧空位在  $\text{O}(1) \leftrightarrow \text{O}(3)$  和  $\text{O}(1) \leftrightarrow \text{O}(2)$  间的短程扩散.  $\text{Ca}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{K}$  等元素掺杂使弛豫峰移向高温, 使氧离子扩散激活能增加. 掺杂后  $P_2$  峰 (或  $P_{d2}$  峰) 降低而  $P_1$  峰 (或  $P_{d1}$  峰) 略有升高. 对  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  的适当掺杂可以抑制高温相变的发生, 从而提高低温下的电导率.

### 参考文献

- [1] Kendall K R, Navas C, Thomas J K, Loye H C Z. *Solid State Ionics*, 1995; 82: 215
- [2] Minh N Q. *J Am Ceram Soc*, 1993; 76: 563
- [3] Lane J A, Benson S J, Waller D, Kilner J A. *Solid State Ionics*, 1999; 121: 201
- [4] Pimenov A, Ullrich J, Lunkenheimer P, Loial A, Rüscher C H. *Solid State Ionics*, 1998; 109: 111
- [5] Cook R L, Sammells A F. *Solid State Ionics*, 1991; 45: 311
- [6] Weller M, Schubert H. *J Am Ceram Soc*, 1986; 69: 573
- [7] Wang D Y, Nowick A S. *J Phys Chem Solids*, 1983; 44: 639
- [8] Sammells A F, Cook R L, White J H, Osborne J H, Machuffm R C. *Solid State Ionics*, 1992; 52: 111
- [9] Kramer S A, Tuller H L. *Solid State Ionics*, 1995; 82: 15
- [10] Hibino T, Hashimoto A, Inoue T, Tokuno J, Yoshida S, Sano M. *Science*, 2000; 288: 2031
- [11] Huang K, Tichy R S, Goodenough J B. *J Am Ceram Soc*, 1998; 81: 2565
- [12] Lacorre P, Goutenoire F, Bohnke O, Reloux R, Laligant Y. *Nature*, 2000; 404: 856
- [13] Goutenoire F, Isnard O, Lacorre P. *Chem Matter*, 2000; 12: 2575
- [14] Lacorre P. *Solid State Sci*, 2000; 2: 755
- [15] Wang X P, Fang Q F. *J Phys: Condens Matter*, 2001; 13: 1641
- [16] Wang X P, Fang Q F. *Solid State Ionics*, 2002; 146: 185
- [17] Wang X P, Fang Q F. *Phys Rev*, 2002; 65B: 06304
- [18] Wang X P, Fang Q F. *Appl Phys Lett*, 2002; 81: 3434
- [19] Shannon R D. *Acta Crystallogr*, 1976; 32A: 751
- [20] Yuan L X, Fang Q F. *Acta Metall Sin*, 1998; 34: 1016  
(袁立曦, 方前锋. 金属学报, 1998; 34: 1016)
- [21] Yi Z G, Fang Q F, Wang X P, Zhang G G. *Solid State Ionics*, 2003; 160: 117
- [22] Xie X M, Chen T G, Wu Z L. *Phys Rev*, 1989; 40B: 4549
- [23] Rothman S J, Roubtort J L, Baker J E. *Phys Rev*, 1989; 40B: 852
- [24] Nowick A S, Berry B S. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. New York: Academic Press, 1972: 94
- [25] Fang Q F, Wang X P, Zhang G G, Yi Z G. *J Alloys Compd*, 2003; 355: 177
- [26] Zhang J X, Lin G M, Zeng W G, Liang K F, Lin Z C, Siu G G, Stokes M J, Fung P C W. *Supercond Sci Technol*, 1990; 3: 113, 163
- [27] Ishihara T, Masuda H, Takita Y. *J Am Chem Soc*, 1994; 116: 3801
- [28] Yamamura H, Matsui K, Kakinuma K, Mori T. *Solid State Ionics*, 1999; 123: 279