



高等专科学校 规划教材
工科电子类

快离子导体 及器件

陈艾 邓宏 编著



电子工业出版社

TM26
C35

363815

快离子导体及器件

陈 艾 邓 宏 编著



电子工业出版社

(京)新登字055号

内 容 提 要

本书扼要地介绍了固体中的快离子传输机理,其中涉及近年来国内外学者提出的比较成熟、易于接受的主要模型的梗概及相变理论,快离子导体器件的电极电化学,即电极过程和界面特性,以及目前开发应用成效较大的储能器件、电积分器件、电致变色器件和电化学器件等。最后介绍了快离子导体材料和器件主要特性的测试技术。

本书可作为高等学校电子材料与元件、固体器件等有关专业的教材,也可作为相关专业的科研和工程技术人员的参考书。

快离子导体及器件

陈 艾 邓 宏 编著

责任编辑 连潮东

*

电子工业出版社出版(北京市万寿路)

电子工业出版社发行 各地新华书店经销

山东电子工业印刷厂印刷

*

开本: 787×1092毫米1/16 印张: 10.625 字数: 272千字

1993年4月第1版 1993年4月第1次印刷

印数: 1500册 定价: 5.00元

ISBN7-5053-1883-7/TN·565

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作的规定，我公司承担了全国高等学校和中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师的共同努力，有关出版社的紧密配合，从1978~1990年，已编审、出版了三个轮次教材，及时供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要，贯彻国家教委《高等教育“八五”期间教材建设规划纲要》的精神，“以全面提高教材质量水平为中心，保证重点教材，保持教材相对稳定，适当扩大教材品种，逐步完善教材配套”，作为“八五”期间工科电子类专业教材建设工作的指导思想，组织我公司所属的八个高等学校教材编审委员会和四个中等专业学校专业教学指导委员会，在总结前三轮教材工作的基础上，根据教育形势的发展和教学改革的需要，制订了1991~1995年的“八五”（第四轮）教材编审出版规划。列入规划的，以主要专业主干课程教材及其辅助教材为主的教材约300余种。这批教材的评选推荐和编审工作，由各编委会或教学指导委员会组织进行。

这批教材的书稿，其一是从通过教学实践、师生反应较好的讲义中经院校推荐，由编审委员会（小组）评选择优产生出来的，其二是在认真遴选主编人的条件下进行约编的，其三是经过质量调查在前几轮组织编写出版的教材中修编的。广大编审者、各编审委员会（小组）、教学指导委员会和有关出版社，为保证教材的出版和提高教材的质量，作出了不懈的努力。

限于水平和经验，这批教材的编审、出版工作还可能有缺点和不足之处，希望使用教材的单位，广大教师和同学积极提出批评和建议，共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

中国电子工业总公司教材办公室

前 言

本教材系按中国电子工业总公司的工科电子类专业教材1991~1995年编审出版规划,由《电子材料与固体器件》教材编审委员会电子材料与元件编审小组征稿并推荐出版,责任编委为恽正中。

本教材由电子科技大学陈 艾教授任主编,西安电子科技大学徐毓龙教授及电子科技大学恽正中教授担任主审。

本课程的参考学时数为40学时,其主要内容包括固体中的快离子传输机理,分别介绍了近年来国内外学者提出的比较成熟、易为接受的主要模型的梗概及相变理论。快离子导体器件的电极电化学,即电极过程和界面特性。在此基础上介绍了目前开发应用成效较大的储能器件、电积分器件、电致变色器件和电化学器件等。由于目前已为人们提出的快离子导体材料不下百余种,本书实无法一览无余,只是选择其中最主要的材料,结合器件各章分述。即 β - Al_2O_3 等碱金属离子导体, $\text{Ag}_5\text{I}_4\text{WO}_4$ 等银离子导体, $\text{Cu}_{16}\text{Rb}_4\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ 等铜离子导体, ZrO_2 等氧离子导体和 WO_3 等质子导体。最后一章介绍了快离子导体材料和器件主要特性的测试技术。书中包括了近十年来我们在这方面进行的研究工作的一些体会。

由快离子导体材料及器件的研究工作引导而形成的一门新兴学科——“固态离子学”正处于发展阶段,本书只提供了入门知识,在使用本教材时应特别注意该学科的近期发展。学生在学习本课程之前,应具备固体物理和电化学方面的基础知识。

本教材由陈 艾编写绪论、第一章至第六章,邓 宏编写第七章、陈 艾统校全稿。美国伯克利加州大学D. C. Hitchcock博士曾于1986年~1988年应邀在我教研室进行快离子导体方面的教学研究,在编写此书过程中,提供了很多资料,并给予了不少有益的帮助。此外电子科技大学信息材料工程学院王有钧副教授、姜斌同志、北京真空电子技术研究所陶凤波同志等在整理资料和编写过程中做了很多工作,提出过许多宝贵意见,在此谨表示诚挚的谢意。

由于编者水平有限,疏漏、不当甚至谬误之处在所难免,恳请广大读者赐教和指正。拙作只希望作为引玉之砖,为敲开“固态离子学”之门尽一点绵薄之力。

编 者

于电子科技大学
信息材料工程学院
1990.3 初稿
1991.12 修正稿

目 录

绪 论	1
第一章 固体中的快离子传输	3
§ 1-1 快离子导体的晶体结构特征	3
§ 1-2 经典离子扩散跃迁理论	10
§ 1-3 快离子传输的亚晶格气体模型	12
§ 1-4 快离子传输的连续随机模型	16
§ 1-5 离子能带结构	21
§ 1-6 晶体的快离子导电相变	24
§ 1-7 快离子导体中的离子相关运动	26
参考文献	28
第二章 快离子导体电化学	30
§ 2-1 快离子导体热力学	30
§ 2-2 快离子导体的分解电位	38
§ 2-3 快离子导体中的离子传导及扩散	40
§ 2-4 快离子导体的电极过程和界面特性	45
§ 2-5 快离子导体的稳定性	49
参考文献	50
第三章 快离子导体贮能器件	52
§ 3-1 高能量密度Na/S电池	52
§ 3-2 钠离子导体 β - Al_2O_3 及其衰变过程	56
§ 3-3 微功耗电池	62
§ 3-4 燃料电池	69
参考文献	72
第四章 快离子导体积分器件	74
§ 4-1 积分器件的电极过程	71
§ 4-2 电位记忆管	77
§ 4-3 双电层(离子)电容器	81
§ 4-4 银离子导体	90
§ 4-5 亚铜离子导体	97
参考文献	103
第五章 快离子导体电致变色材料和电色显示器	105
§ 5-1 概述	105
§ 5-2 电色显示器主要特性参数	105
§ 5-3 快离子导体电致变色机理及动力学模型	108
§ 5-4 电致变色材料及电色显示器	112
参考文献	120

第六章 快离子导体电化学器件.....	122
§ 6-1 测氧电池和传感器.....	122
§ 6-2 离子选择电极.....	128
§ 6-3 用于热力学参数测量的快离子导体电池.....	134
参考文献.....	137
第七章 快离子导体电性能测试技术.....	139
§ 7-1 直流测试技术.....	139
§ 7-2 直流测试技术.....	147
§ 7-3 暂态测试技术.....	155
参考文献.....	162

绪 论

当今是一个知识爆炸的时代,回忆一下近代科技发展的历史,不难看出材料科学的发展,常常作为新技术的起点,伴随和推动着这种新技术的发展,并作为它的一个依托和后盾的。固体物理学和固体材料学自上个世纪以来,得到了惊人的发展。由于杂质、缺陷及电子共有化概念的引入,单电子近似方法的提出,以至能带理论、自旋波理论、声子模型、声子-电子相互作用机制的建立等,使金属学、半导体物理学、电介质物理学、磁学、超导物理学等乃至整个《固体物理学》日臻完善。另一方面,固体物质中离子的长程序运动规律,由于未能获得应用方面的重大突破,直到本世纪四十年代末,尚未取得应有的发展。

近四十年来,由于AgI高温相(α -AgI)(1936年,Strock)、高复合碘银化合物(1961年,Reuter)以及 β - Al_2O_3 (1967年,Yao和Kummer)等高离子电导率物质的发现,以及其在工程技术上的应用,使之成为“快离子导体”材料发展历史上的三个里程碑。在此基础上,七十年代末至八十年代初,形成了世界范围的快离子导体研究热潮。这种以选择性的离子为主要载流子的新型固体功能材料,受到国内外的普遍重视,从而近年来发展迅速,成为材料科学与工程领域正待开发的一块处女地,具有十分诱人的前景。

“快离子导体”(Fast Ionic Conductor)也被称为“固体电解质”(Solid Electrolyte)或“超离子导体”(Super Ionic Conductor)。为免于与“电介质”、“超导”相混淆,本书建议采用“快离子导体”这一术语。所谓快离子导体,是指在固体状态下,具有某种选择性的高离子电导率($\sigma_i > 10^{-4} \text{ S/m}$),离子活化能 E_a 较低($< 0.5 \text{ eV}$)的材料,其 σ_i 值与熔盐或强电解液相当,与此同时,其电子电导率则甚低($\sigma_e < 10^{-11} \text{ S/m}$)。

由于电子具有同一性,而离子则具有特异性,所以和电子材料不同,快离子导体具有不同载流子的特征性、选择性,并且在导电过程的同时伴随着物质的迁移,呈现导电离子在电极析出的现象。

对于快离子导体的研究,引起了两方面的不同兴趣。化学界以材料的电化学研究为基础,打开了它在电化学器件应用方面的大门。着重研究离子导电过程所伴随的物质转移特性,以及电极系统对离子导电特性的控制效应。物理学界则以对导电离子传输机理的研究为基础,开辟了一个崭新的物理理论研究新领域。很多在固体电子学已经建立的效应,在快离子导体中未见完全对应的结果,或需要进行修正。例如半导体中的电磁效应(霍耳效应),超导体中的布雷恩-约瑟夫逊效应,泡利不相容原则,测不准关系,及能带理论等都需进行修正。快离子导体中,除电子自旋磁矩和核自旋磁矩外,还存在着强离子流磁矩。如果存在几种不同载流离子,还会出现“叠加传递效应”。而当离子和电子载流子同时存在,则会出现“交叉效应”。总之,一门新兴学科——《固态离子学》正在形成,这将要吸引一两代人努力进行开拓。

目前,快离子导体材料的应用开发是在以下几个特殊性质的基础上引起人们重视的:

- (1) 快离子导体是固态材料,可以制成厚膜、薄膜等体型结构器件;
- (2) 具有选择性离子电导率,适于制作特定离子传感器;

(3) 离子运动具有较大弛豫性，当外电场除去后，离子定向运动状态可保持相当长时间，从而赋予器件的存贮特性；

(4) 材料极化率较大，当使用阻塞电极系统，并施加适当电压后，由于离子迁移极化，可在电极界面上存贮大量电荷；

(5) 电子及离子电导率均较高的混合离子导体材料，恰好满足了电极材料的要求。

近年来，各国学者对于固态离子学的研究进行了大量工作，国内外期刊发表了大量散在文献，它们相互补充，正逐步对快离子导体相的本质构成一个日趋完整的图像。为了便于读者对它有一个初步的、系统的了解，笔者将近几年来对我校电子材料科学及工程专业所设相关课程的讲稿整理成此书，以期对推动这门新学科的建立，起到一点作用。

第一章 固体中的快离子传输

通常所说的固体是指其理想结构，即其中的原子或离子都占据着晶格的格点位置。实际上这是只在绝对零度时才存在的现象，常温下，晶体中总会存在缺陷，缺陷产生所需要的能量，可由系统熵的增量来补偿。一种材料的电导常由其所含载流子(电子或离子)的远程迁移而产生。对于含有多重载流子的材料，其电导率 σ 可表为

$$\sigma = \sum_i n_i e_i \mu_i \quad (1-1)$$

式中 n_i 为第 i 种载流子的浓度， e_i 为它所带的电荷量，如对于1价离子， e 为电子电荷，即 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ， μ_i 为载流子迁移率。

表1-1给出了一系列物质的典型电导率，除金属而外电导率通常都随温度上升而增加。在大多数离子键和共价键结合的固体材料中，不存在明显的离子迁移，而快离子导体材料则存在一组很容易迁移的离子。该类材料常具有颇为特殊的晶体结构。由于近期快离子导体材料在工程技术上的许多重要应用，迫使人们对其导电机理进行深入的研究。目前大量论文“提出很多理论，虽然有了不少初步结果，但很多细节尚需进一步探讨。”M. B. 沙拉蒙(Salamon)认为，“很多作者所撰写的尚不是断论，只是阐述了该领域当前所理解到的程度。”它们正使“快离子相的本质形成了一个更加完善的图像。”^[1]。

表1-1 典型材料的电导率

载流子	材 料	电导率 $\sigma(\text{S/cm})$
离子电导	离子晶体	$<10^{-18} - 10^{-4}$
	快离子导体	$10^{-3} - 10^1$
	强(液体)电解质	$10^{-3} - 10^1$
电子电导	金 属	$10^1 - 10^5$
	半 导 体	$10^{-5} - 10^2$
	绝 缘 体	$<10^{-12}$

§ 1-1 快离子导体的晶体结构特征

前面曾经提到，实际晶体都是不“完美”的。具有肖特基缺陷的晶体，如碱金属卤化物，由于空位运动引起离子迁移，具有较高的激活能和较低的离子电导率。具有弗仑克尔缺陷的晶体，如银和铜的卤化物，存在着间隙离子的迁移，所以具有较低的激活能和较高的离子电导率。快离子导体则与上述两类材料不同，其离子电导率非常高，而激活能则又异乎寻常的低，显然这是与其晶体结构的特殊性有关的。

1-1-1 离子迁移与缺陷结构

离子电导一般是由离子的定向迁移产生的，而一个离子只是在有处可去的条件下，这种

迁移才是有可能的。晶体中的缺陷既提供了较正常跃迁更为容易的高能态离子,又提供了更多可为迁移离子占据的空位,由此可见,缺陷与离子电导有着明显的内在关系。通常我们把缺陷分为四种类型。

(1) 空位型缺陷:可能是失去离子或原子的单个空位,也可能是离子格点间势垒分裂形成的双空位,甚至可能是由许多空位组合而成的微观空洞。

(2) 填隙型缺陷:可能是正常占据结点间位置的单个填隙(图1-1, A),也可能是两个填隙离子偏心地占据单个位置的“分裂填隙”(图1-1, B),或可能是在填隙附近移动了一个离子列的“挤列”(图1-1, C)。

(3) 位错和晶界。

(4) 替代型杂质缺陷及电子缺陷。

当空位迁移时,往往产生一个粒子作一个点阵距离的位移,积垒起来便是一条长程的随机迁移轨迹。填隙离子的迁移,则可能是直接位移到另一个填隙位置,或处于填隙粒子周围正常格点位置上的粒子进入相邻填隙位置,而填隙离子则占据其空位的间接填隙位置(称为“堆填子”机制)。

上述晶体中的第三类缺陷——晶界和位错对于扩散与离子电导率的影响,常常比粒子的“体”迁移大一个数量级,这可能是边界和位错附近缺陷浓度大,及引起迁移率增加造成的。为使问题简化起见,本节暂不讨论第三、四类型的缺陷的影响。

为使离子能够进行跨越势垒的跃迁,必须使其被激活到较高能级,这种激活能常来自邻近离子的势能。豪瓦德和利底亚德(Howard, Lidiard)研究指出^[2],邻近粒子常以“合作”方式,将其势能通过光频声子形式,对跃迁粒子进行“诱导”,以致在给定时间内,将自身能量用声子传导给跃迁离子。

现设有一个具有空位型缺陷的离子晶体AB,其离子电导值取决于阳离子空位数。通常空位的形成有两种途径。首先,对于纯晶体而言,加热可使处于热平衡状态的空位数量指数地增加,这个数值是本征的。其次,如果引入异价杂质,为了保持电荷平衡,则会产生离子空位,这是非本征的。低温时,由温度产生的本征空位远低于掺杂引起的非本征空位。这时离子电导率 σ 与温度的关系主要决定于掺杂浓度,曲线斜率较小(图1-2右部)。高温时,由于本征空位浓度指数性地增大,产生由非本征性向本征性电导的转变,曲线斜率增大(图1-2左部)。实验发现,固体离子导体的离子电导率与温度的关系服从阿伦缪斯(Arrhenius)方程:

$$\sigma = A \exp(-E_a/kT) = \frac{\sigma_0}{T} \exp(-E_a/kT) \quad (1-2)$$

式中, $A = \frac{\sigma_0}{T}$ ——幂前因子,其中 σ_0 是离子电荷、离子浓度、迁移距离、频率等的函数; k ——气体常数; E_a ——离子活化能; T ——绝对温度。因为A中包括温度的倒数,故(1-2)式常以 $\log \sigma T \sim T^{-1}$ 关系作图,这样便得到一组斜率为 $-E_a/kT$ 的直线(图1-2)。图中低温非本征区的平行线组中,每根线相当于不同掺杂浓度晶体的电导率, σ 与温度的关系只由阳离子的迁移率 μ 决定, μ 的温度关系也服从阿伦缪斯方程

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (1-3)$$

式中, E_m ——阳离子空位迁移的活化能。

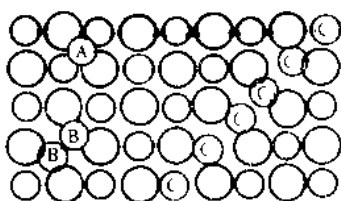


图1-1 AgCl点阵(001)面上的粒子填隙

A—正常填隙;
B—分裂填隙或堆填子;
C—挤列离子填隙。

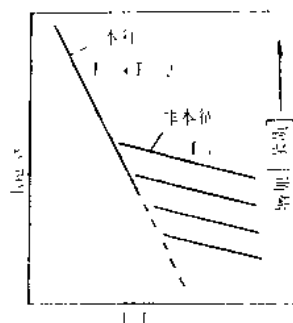


图1-2 掺杂晶体AB的阿仑缪斯曲线

图中低温非本征区平行线族对应于不同掺杂浓度。

由于非本征区的电导率取决于空位浓度与迁移率，由(1-1)、(1-3)两式合并可得

$$\sigma = ne\mu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (1-4)$$

在本征区内，受热而产生的空位浓度大于掺杂引起的空位浓度。所以空位浓度 n 与温度的关系也符合阿仑缪斯关系，

$$n = N \cdot C \cdot \exp\left(-\frac{E_t}{2kT}\right) \quad (1-5)$$

式中， C ——常数， $\frac{E_t}{2}$ ——形成1 mol阳离子空位的活化能，即为形成1 mol肖特基缺陷的需能量的一半。这样便可由(1-3)、(1-5)合并而得

$$\sigma = N \cdot C \cdot e\mu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_t}{2kT}\right) = A \exp\left(-\frac{E_m + E_t/2}{kT}\right) \quad (1-6)$$

由以上分析可知，通常本征区直线的斜率明显较非本征区为大。

图1-2中实线是完全理想化的结果，实验结果则由虚线表示。而高温区 I' 段实验结果明显向上弯曲，这可归咎于两种可能的原因。一方面因为高温时阴离子空位的迁移可能越来越大，对于 σ 的提高有贡献，另一方面还可以认为阳离子和阴离子空位间的远程德拜-霍克尔(Debye-Hückel)作用随着温度升高时空位浓度增大而变得更为明显。其所产生的吸引力抵偿了空位的生成能，即空位易于产生，空位浓度增加。实验还发现，在低温的非本征区， σ 值较理想结果为低。这可以认为这时形成了缺陷络合物(多个阴、阳离子空位的结合)，其中阳离子空位必须首先克服络合物的附加近段吸引力，才可能迁移。此外实验结果中，从非本征区至本征区，两直线的过渡处较为圆滑。

除上述第1、2类杂质的引入会引起离子电导率的变化外，其它缺陷，特别是晶界和位错对阳离子迁移也有十分明显的影响。靠近这一晶体结构区，由于受到应力并产生形变，阳离子便容易沿着所谓“位错管道”迁移，所以离子电导率 σ_i 和激活能 E_m 受位错数目和分布的影响很大。但是位错数目和分布即难以控制，也无法作精确测量，本节暂不作进一步讨论。

1-1-2 快离子导体晶体结构的实验研究

可以认为，快离子导体中的许多基本问题，实质上都是结构问题。所以结构探测实验应

成为了解这种材料的不可缺少的手段。结构研究不仅要给出固定粒子占据位置特征的重要信息,而且要求给出迁移粒子从某一位置到另一位置的运动路径、耗费时间等方面的重要信息,即了解材料的结构特征和运动特征。其实验的共同特点是用某种外来粒子轰击被研究物质。由于外来粒子的种类,入射方向,入射能量、动量及对研究对象的响应各不相同,所以能够提供出十分丰富的信息。

用于测试快离子导体物理性质的外来粒子主要是光子和中子。不同频率的光子具有不同能量,对被测材料产生不同响应,从而达到对不同性能的测试目的。一般来说,X-射线布拉格衍射谱可以研究材料结构的全貌,能量更高的扩展X-射线精细吸收谱(Extended X-Ray Absorption Fine Spectrum, EXAFS)可将原子内壳层(如K-层)电子激发到连续区,从而探测近邻原子间的相关特性。微波电磁波可进行磁共振研究,探测材料的局部特性和运动特性。可见光(包括红外光)频段光子吸收光谱及非弹性散射光喇曼光谱可研究离子电导的频率特性。由于中子质量更大,中子衍射和非弹性散射光子喇曼光谱可用于离子密度的时间图像等方面的研究。

本节所涉及对快离子导体性能的实验研究方法的论文和专著很多,有关专门知识、专用设备和深入的数学运算等不可能详作叙述,这里仅作一些简介,以期引起读者的关注。

1. X-射线衍射谱(XRS)^[3]

用X-射线衍射谱对快离子导体进行分析,可以提供离子热运动及结构无序性的信息。众所周知,晶胞尺寸可由布拉格峰的位置决定,原子的平均排列方式和热运动参数则可由峰的强度决定,而其无序状态则可由非布拉格散射决定。

被测物单胞尺寸,可由散射矢量 s 确定的倒易点阵矢量 a^* , b^* , c^* 获得。因为 $s = ha^* + kb^* + lc^*$,式中 h, k, l 为晶体的反射密勒指数。而单胞体积 $V(\text{\AA}^3)$ 、晶体密度 $\rho(\text{kg/m}^3)$ 和晶胞中原子量之和 $M(g)$ 的关系为

$$M = 0.6022 \times 10^{-3} V \rho \quad (1-7)$$

被测物的结构可这样确定,先选择与衍射对称相一致的空间群,然后根据衍射强度,再用富里哀级数及最小二乘法计算出对强度作出贡献的不对称原子的位置和热运动参数。布拉格衍射峰的强度可表为

$$I(hkl) = KA(hkl) \cdot F(hkl) \cdot F^*(hkl) \quad (1-8)$$

式中 K 为与洛伦兹场,偏振和几项和有关的常数,与物质结构无关。 A 为吸收校正系数, $F(hkl)$ 和 $F^*(hkl)$ 则是结构校正因子,二者为共轭复数。X-射线的结构因子是

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \cdot r_j \cdot s) \quad (1-9)$$

式中 f_j 为原子形状因子, r_j 为 j 原子的位矢, N 为单位晶胞中原子总数。在体积为 V 的晶胞中, xyz 点的电子密度是

$$\rho(xyz) = V^{-1} \cdot \sum_h \sum_k \sum_l F\{hkl \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]\} \quad (1-10)$$

如果可从近似结构中确定离子的位相,则可从方程(1-10)得到单胞中电子散射的密度分布。这时布拉格峰的强度可因为原子的热运动面变化,其结果相当于再乘以一个形状因子:

$$\exp[-(\hbar^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2\hbar k \beta_{12} + 2\hbar l \beta_{13} + 2kl \beta_{23})] \quad (1-11)$$

式中 β_{ii} 为描述每个原子运动的振动张量的分量。如果该振动是简谐的,则

$$\beta_{11} = 2\pi^2 \overline{U_{11}^2} \cdot a^{*2}$$

式中 $\overline{U}$ 为离子的均方位移。这样,便可以从电结构因子最小二乘法修正得到的平均结构位置占据参数和富里哀密度图中电子散射密度的过剩(或不足),得到被测晶体结构是否无序的推论。

通过X-射线衍射可以测量传导离子的位置及其热参数,从而进一步研究快离子导体的离子传输机制。这些动力学过程,即空间一时间的平均信息都包含在结构因子中。我们可用(1-9)式求得富里哀图中电子分布密度,用(1-10)式计算热振动椭球体轴尺寸。比如可以用衍射法认证和确定 Mg^{2+} 离子引入 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石单元所造成结构变化的具体图像。从 Mg^{2+} 的富里哀图谱可知, Mg^{2+} 以38%的几率占据尖晶石单元中心配位四面体中 Al^{3+} 的位置,4%的几率占据导电平面附近四面体位置,而在配位八面体中不存在 Mg^{2+} 离子。图1-3为 $\text{Ag}^+\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 (x, x, z) 平面电子密度图谱。

2. 扩展的X-射线精细吸收谱(EXAFS) [4]

EXAFS是X-射线高能光激发使被测物质电子从深核心态到连续态时在吸收截面产生的振荡形成的。它是光子能量的函数,这种振荡是终态电子效应,是电子发出的波函数与从邻近原子散射回来的一小部分波函数之间的干涉形成的,这种干涉条纹直接表示了背散射电子的净相移,与电子动量 K 和电子移动距离的乘积成正比。所以EXAFS不仅可以获得受激原子与最邻近原子的距离,尚可获得最邻近原子的类型和数目等信息。

在快离子导体的X-射线衍射分析中,衍射图比较复杂,既包括长程序骨架离子的布拉格衍射峰,又包括短程序相关运动离子的漫散射条纹。面EXAFS只测量运动离子相对于不运动离子的相关函数,所以该技术特别适用于测量传导离子的运动路径。EXAFS的测量中只是邻近原子对电子的散射有贡献,从而使问题大大简化。

α 类原子 k 壳层电子被能量为 E 的X-射线光子激发的吸收截面可表为

$$\sigma_{\alpha}(E) = \sigma_{\alpha}^0(E) [1 + \Delta_{\alpha}(k)] \quad (1-12)$$

式中 $\sigma_{\alpha}^0(E)$ 为类似原子的范围吸收背景。对于随机取向的局部环境(如对于粉末)来说,EXAFS可表为

$$k\Delta_{\alpha}(k) = \sum_{\beta} \int_0^{\infty} dr/r \cdot P_{\alpha\beta}(r) 2\text{Re}\{\exp(2ikr)A_{\alpha\beta}(k, r)\} \quad (1-13)$$

$$\text{式中 } A_{\alpha\beta}(k, r) \approx (-2i\pi^2) f_{\beta}^*(-k, k) \exp[-2\mu(k)r + 2i\phi_{\alpha}(k)] \quad (1-14)$$

(1-13)式中包括两个部分, $P(r)$ 可直接提供结构信息,而 A 则对能量的依赖关系比较复杂。 $P_{\alpha\beta}(r)$ 是 β 类原子相对于受激原 α 的径向分布函数, β 泛指除 α 以外所含其它所有类型的原子。

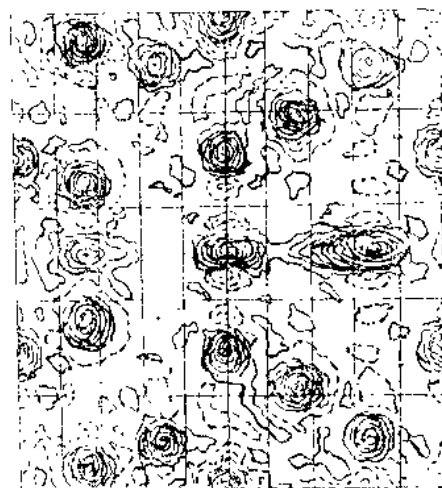


图1-3 $\text{Ag}^+\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 $\rho(x, x, z)$ 图谱
图中圆形等高线为尖晶石块中的 Al^{3+} 和 O^{2-} ,
椭圆等高线为导电平面中的 Ag^+ (右,中)和
 O^{2-} (左)。

$\int_{\Omega} P_{\alpha\beta}(r)dr$ 为样品中所有 β 类原子的总和。但除单晶及定向多晶而外,不考虑邻近原子的角分布,也不计及原子对之间的相关性,从而使问题简化。(1-14)式中, t_{β}^{α} 为散射原子的 t -矩阵, μ 为电子平均自由程, δ_{α} 为由于受激原子势产生的 $l=1$ 时的相移。

如果再考虑到所包括原子对之间的相互关联,采用高斯分布定性地表达EXAFS的各种函数关系,则(1-13)式可表为

$$k\Delta_{\alpha}(k) \approx \sum_{\beta} \frac{N_{\beta}}{R_{\alpha\beta}^2} |t_{\beta}^{\alpha}(-k, k)| \exp[-2\mu(k)R_{\alpha\beta}] \times \exp(-2k^2 e_{\alpha}^2) \sin[2kR_{\alpha\beta} + 2\delta_{\alpha}(k) + r_{\beta}(k)] \quad (1-15)$$

式中 r_{β} 是 t_{β}^{α} 的位相。

(1-15)式所表示的EXAFS分析结果有三点是值得注意的。第一,式中的德拜-瓦勒因子项 $\exp(-2k^2 e^2)$,以及 t -矩阵都因 k 的增加而增大,从而使得EXAFS幅度减小,这个效应在高温时,或无序材料中(因 e 增加)尤为重要,快离子导体便属于这个情况。第二,对于较远的原子壳层, e 值要大得多,德拜-瓦勒因子使EXAFS幅度主要对于近邻原子的影响敏感,所以对快离子导体来说这是一个重要的量,它表示了运动离子相对于固定离子的位置。第三,(1-15)式中正弦项的自变量除 $2kR$ 外,还包括了与 k 有关的相移,即EXAFS幅度在 k 空间以频率 $(2R + 2\delta_1 + r_1)$ 进行振荡。这就是说,要先根据标准样品确定相移后,才能确定振荡频率。

通常EXAFS数据是通过透射实验获得的,实验装置如图1-4所示。辐射源是用同步加速器提供的高强度X-射线,单色器是由硅晶体的两次衍射后实现的,入射强度 I_0 和透射强度 I 分别采用气体正比计数器计量,由实验可以得到样品对辐射线的吸收比 $\mu x = \ln(I_0/I)$,式中 x 为样品的厚度,当计及样品的吸收截面后,便可以得到 $\sigma_{\alpha}(E)$ 。图1-5是一种典型的EXAFS图谱,即温度为77K时CuBr的吸收比与X-射线光子能量间的关系曲线。图中示出了Cu原子的K壳层($E=8.98\text{keV}$)吸收截面的明显振荡,这可以认为是由于极高的终态密度波函数与K壳层的重迭所引起的。

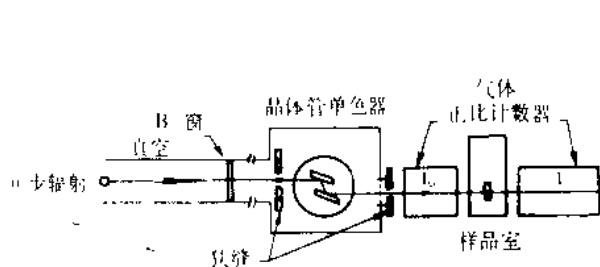


图1-4 透射型EXAFS实验装置图

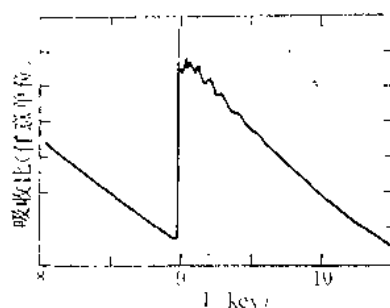


图1-5 CuBr的EXAFS图谱, $T=77\text{K}$ 。

(Cu原子K壳层的吸收边为 8.98keV)

快离子导体的EXAFS实验结果,与阳离子-阴离子硬球结构模型及离子有效传导通道的概念是吻合的。在此基础上可以对离子电导率的规律进行较为满意的分析,可以根据EXAFS的实验数据,预测相变时离子电导率的不连续增加和高子相变温度时与温度间具有很小的依从关系。

3. 中子散射谱(NSS)

由于X-射线的光子能量特别大,它又与被测物质原子中的电子存在相互作用,所以一般不能用于进行高分辨率的非弹性散射的研究。另一方面,原子对X-射线的散射能力与原子序数成正比,所以采用X-射线对轻元素的研究也相当困难。X-射线衍射的这些不足可以用中子散射来弥补。由于热中子束的动能很低,因而有可能探测周期表中几乎所有元素的位置和动态特征。中子能与晶格格点上的原子产生相干散射,从而可用相干散射图谱确定晶格的平均结构,中子还能与单个运动原子产生非相干散射,从而可以根据图谱中的附加散射谱,探测单个原子的扩散过程。

在快离子相中,均存在着长程序受到破坏的亚晶格,因之对它的研究不在于确定化合物成分的精确性,而在于获得运动离子在结构中的运动信息,这不是离子的位置和热参数所能表示的,而必须用运动离子在晶胞中的几率密度来表示。如果采用X-射线衍射分析,则只能从布拉格峰获知晶格的平均结构。采用中子散射研究,可以探测无序亚晶格中的原子间距,这样,利用中子散射图谱,根据布拉格峰之间的漫散射特性,从靠近布拉格峰的漫射强度中获得刚性亚晶格的畸变信息。中子散射常给出离子密度按时间的平均分布图像,它是解释离子输运模型的必要依据。图1-6为用中子散射获得的 α -AgI及 Ag_2S 富里哀综合截面 $\rho(xOz)$ 上的离子散射密度图。

4. 核磁共振谱(NMR)

众所周知,核磁子是量度原子核磁矩的单位,对于一个自旋电子,或任何物质的原子核自旋体系,在施加恒定外磁场并叠加射频电磁场(一般频率为 10^5Hz)后,便可以观测到核磁共振现象(nuclear magnetic resonance, NMR),一般核磁共振为质子共振,近年来利用富里哀脉冲变换对 ^{13}C 等弱脉冲信号的累加,已经得到了 ^{13}C ^{19}F 及 ^{31}P 等高灵敏度核磁共振。这对确定传导离子种类,离子结构对称性,离子跃迁时间、范围和活化能等离子动力学特性是一个重要手段,并且可以根据离子NMR响应的灵敏度确定一种材料是否属于快离子导体范畴。

NMR的研究有宽线法和暂态法两种类型。宽线法是把样品置于一个恒定磁场

及叠加连续变化的射频磁场中,由于原子核在所处晶体结构中所受作用力的不同,得到不同位置,不同宽度和形状的射频场吸收效应。暂态法则是在恒定磁场作用外,叠加一个短暂的射频强脉冲,由于它的强附加能量,使核在恒定磁场的正常运动的基础上增加了位相的相关性。当脉冲除去后,原子核便释放其多余的能量,而使相位相关性衰减。这种核磁共振弛豫过程分别用纵向弛豫时间 T_1 ——核自旋与外加静磁场平行的分量;又称“自旋-晶格弛豫时间”,和横向弛豫时间 T_2 ——核自旋与外磁场垂直时的分量,又称“自旋-自旋弛豫时间”这

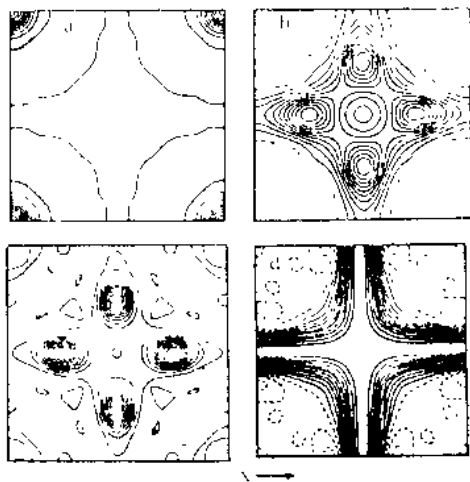


图1-6 富里哀综合截面 $\rho(xOz)$ 上的离子散射密度图 $[\text{a}^2]$

- a— α -AgI中的I密度, $T=160^\circ\text{C}$;
- b— α -AgI中的 Ag^+ 密度, $T=160^\circ\text{C}$;
- c— $\text{VD}_{0.7}$ 中的I密度, $T=127^\circ\text{C}$;
- d— Ag_2S 中的 Ag^+ 密度, $T=300^\circ\text{C}$

两个物理量来表征。 T_1 和 T_2 的值反映了核与其环境相互作用的强度。此外,还可通过施加第二个射频脉冲进行横向锁定,使NMR信号衰减。这时旋转标样的自旋-晶格弛豫时间称为 $T_{1\rho}$,一般 $T_1 < T_{1\rho} < T_2$ 。在非均匀磁场中,对原子核运动所引起的位相相关不可逆损耗进行测量后,即可得到离子的扩散数据。

离子在晶格中的迁移过程,常伴随产生自旋原子核在晶格中的迁移,可以采用相关时间 $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$ 来表征这种自旋系统的特性。如果特征线宽(或谱线的分裂数)用 $\Delta\omega$ 表示,则当 $1/\tau \ll \Delta\omega$ 时,可获得静态共振谱,而当 $1/\tau \gg \Delta\omega$ 时,共振线具有单线结构,且当温度升高时线宽减小。这样,我们便可以根据NMR谱的线宽的对数与绝对温度倒数曲线求出离子活化能。

对于快离子导体Na- β - Al_2O_3 单晶的NMR谱测量表明,在低温时($< 77\text{K}$), Na^+ 离子可能占据多种不同位置,包括高度不对称位置。当温度升高后($> 110\text{K}$), $1/\tau > \Delta\omega$,NMR谱共振线变为单线结构,其单线线宽随温度上升而减小,在单位时间间隔内($T > 10^{-5}\text{s}$),几乎所有 Na^+ 离子均参与了传导过程,所以Na- β - Al_2O_3 在高温时才具有快离子导体特性。在不同的温度下,可以分别测得表征离子慢运动的宽共振谱线,和快运动的窄共振谱线。随着温度的升高,宽线减弱而窄线增强。我们可以根据

$$E_a = kT_c \ln(\omega_0 / \Delta\omega) \quad (1-16)$$

和
$$\sigma = \frac{v}{6} \left(\frac{N}{V} \right) e^2 l^2 / k_B T \quad (1-17)$$

分别计算出离子活化能 E_a 和离子电导率 σ 。上面二式中 ω_0 为核磁共振频率, T_c 为相关时间分布的中心温度, N 为体积 V 所包含的电荷为 e 的运动离子数, v 为离子跳跃平均距离为 l 时所需的平均时间。

§ 1-2 经典离子扩散跃迁理论

快离子导体具有选择性的高离子电导率。可以认为它是由两种亚晶格组成的,其中一种是不运动的基体离子亚晶格,它无异于正常的离子晶体结构,形成了材料的骨架,另一种则是运动离子亚晶格,其中的离子几乎是呈布朗运动状态,在晶格中进行类似液体的大规模、长程序运动。为了方便起见,仍然将这种运动离子亚晶格作为“高度不完整”晶格来处理。并且认为,运动离子主要只与不运动的束缚离子间存在相互作用,而与其它运动离子间的相互作用则忽略不计。

关于离子在快离子导体中的传输过程机理,不同作者提出了不同观点,它们相互补充,在不同程度上对相应的实验结果进行了解释。在对几个有代表性的模型进行叙述之前,先回顾一下离子晶体的经典离子扩散跃迁理论——自由速率理论。

离子在晶体中的运动特征,取决于晶体的结构和化学键性质,离子的运动一般应具备下列条件^[7]:

- (1) 运动离子附近应存在可能被占据的空位,而空位数目应远较运动(填隙)离子的数目为多;
- (2) 应存在提供离子运动所需的通道,即离子运动所需克服的势垒高度应相当小;