

快离子导体中的钠沉积

郭 祝 崑 李 香 庭

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1982 年 5 月 23 日收到

提 要

采用电子探针 (EPMA) 定点轰击法研究了 β -, β' - Al_2O_3 和 Nasicon ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) 的钠沉积效应. 按照递减离子源的离子迁移和电解沉积机理导出了钠沉积动力学方程式, 可以较好地说明快离子导体在电子束轰击下钠计数率随时间的变化. 在 β - Al_2O_3 单晶内有丰富的可迁移钠离子源, 曲线上升的延续时间较长; 而对于 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 多晶体, 晶粒小于 $10\mu\text{m}$, 由于晶界的阻碍作用, 使轰击点上的钠离子源枯竭, 钠计数率曲线迅速达到极限值.

快离子导体晶格内的可动阳离子在直流电场作用下向电子注入电极迁移, 并获得电子转变为金属原子. 如果这些析出原子的传输过程受到阻碍, 则可能在固体表面积累或向体内蔓生(金属沉积作用), 从而引起离子导体的退化, 例如出现电子电导、着色和断裂^[1-5].

近年来, 我们发展了用电子探针 (EPMA) 研究快离子导体钠沉积的方法^[6,7]. 由探针注入的电子可同时诱发钠沉积和探测钠含量变化, 有利于观察动态过程和微区内所发生的钠沉积现象. 本文从快离子导体中离子的传输作用出发, 导出了钠沉积的动力学方程式, 从而可以较好地说明在 EPMA 电子注入条件下钠的沉积和积累过程.

一、电子注入的金属沉积机理

EPMA 的高能电子束 (10—30keV) 入射到固体试样表面时, 产生一系列物理过程, 包括激发 X 射线、发射俄歇电子和二次电子、阴极发光和激发晶格振动等. 当入射电子及二次电子经过多次非弹性散射而能量耗尽时, 最后成为吸收电子. 如果被轰击试样是快离子导体, 则在注入电子所形成的电场作用下, 其中的可动阳离子向轰击区聚集, 俘获电子后转变为原子, 即发生了电解沉积作用. 在钠原子的沉积过程中, 从试样所发生的 NaK_α X 射线可以直接测出钠的积累量及其随时间的变化速率.

在金属沉积时间不长和原子的传输过程未受到阻碍的情况下, 沉积作用主要在试样表层内发生, 因而可以用钠计数率表征钠沉积量, 其动力学方程式推导如下:

当试样轰击点达到温度平衡时, 金属的析出速率为

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 n Z_c \mu E, \quad (1)$$

式中 Q ——金属沉积量; t ——时间; k_1 ——与注入电子的密度、能量衰减和作用面积有

关的常数; n ——多数载流子浓度; Z_c ——多数载流子电荷; μ ——多数载流子迁移率; E ——入射电子所形成的电场强度. 对于离子导体, 多数载流子为离子, 其中

$$nZ_c\mu = \sigma. \quad (2)$$

σ 为离子电导率.

在 EPMA 试样中, 除固体电解质本身所含有的载流离子外, 无外加离子源, 因此在沉积金属时, 必将导致快离子导体晶格内的载流子浓度下降. 设载流子初始浓度为 n_0 , 当金属沉积量为 Q 时, 载流子的减少为 k_2Q , k_2 为比例常数, 则

$$n = n_0 - k_2Q. \quad (3)$$

将(2)和(3)式代入(1)式得

$$\frac{dQ}{dt} = k_1n_0Z_c\mu E - k_1k_2Z_c\mu EQ = k_1\sigma_0E - k_1k_2\sigma EQ/n, \quad (4)$$

式中 σ_0 为初始电导率. 当金属沉积量不大时, 电场强度可取作恒定值, 对(4)式积分得

$$\ln(k_1\sigma_0E - k_1k_2\sigma EQ/n) = -k_1k_2\sigma Et/n + c. \quad (5)$$

代入初始条件: $t = 0$, $Q = Q_0$, 化简后得

$$Q = a[1 - \exp(-bt)] + Q_0\exp(-bt), \quad (6)$$

$$a = n_0/k_2,$$

$$b = k_1k_2\sigma E/n = k_1k_2Z_c\mu E.$$

(6)式表征金属沉积量与时间的指数依赖关系.

二、实验方法

对于以下三种试样进行了钠沉积实验.

β - Al_2O_3 单晶——薄片状, 对角线长度约 5mm, 电子束沿 c 轴方向注入.

β'' - Al_2O_3 烧结圆片——选取烧结片中的孤立大晶体(长度约 $100\mu\text{m}$)为轰击点, 电子注入方向与 c 轴垂直或斜交.

Nasicon ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) 烧结圆片——电子束沿烧结片的磨光面方向注入, 试样中的晶粒尺寸小于 $10\mu\text{m}$.

电子轰击实验在 JCXA-733 型电子探针仪上进行. 电子束的加速电压为 15kV, 束流为 $1-5 \times 10^{-8}\text{A}$. 在轰击进程中, 由计算机设定的程序, 按给定时间间隔 (4—10sec) 自动记录钠计数率, 并同时描绘钠计数率变化曲线.

三、结果和讨论

1. β - 和 β'' - Al_2O_3 晶体的钠沉积

β - 和 β'' - Al_2O_3 为二维离子导体, 具有层状结构, 钠离子仅能在垂直于 c 轴的钠氧面内迁移. 图 1 和图 2 列出 β - 和 β'' - Al_2O_3 晶体经电子束定点轰击时的钠计数率变化曲线. 可以看出, 在轰击的起始阶段计数率上升较快, 随后缓慢增加, 并趋于一极限值. 这是与(6)式所预期的结果一致的. 按照(6)式对实验曲线作了拟合计算, 以求得参数 a , b

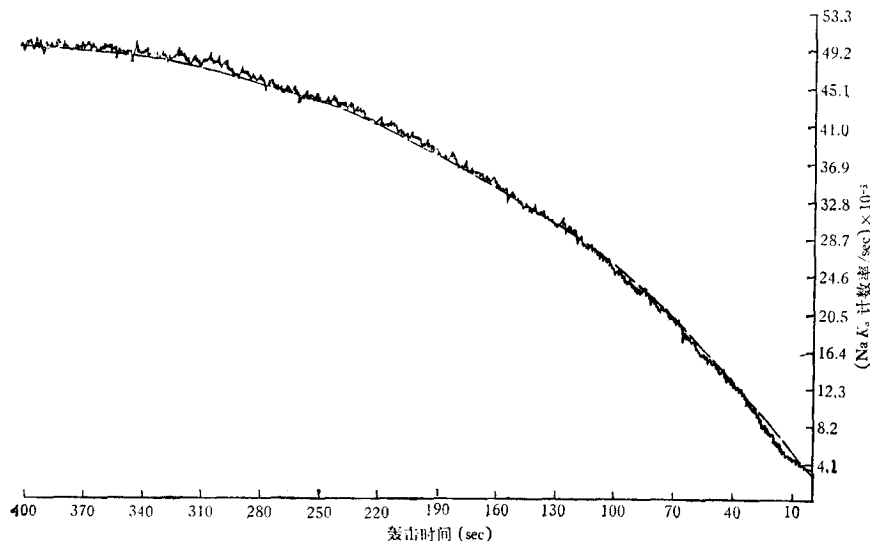


图1 β - Al_2O_3 单晶的钠沉积 电子束电流为 $2.5 \times 10^{-8}\text{A}$; 虚线为计算曲线

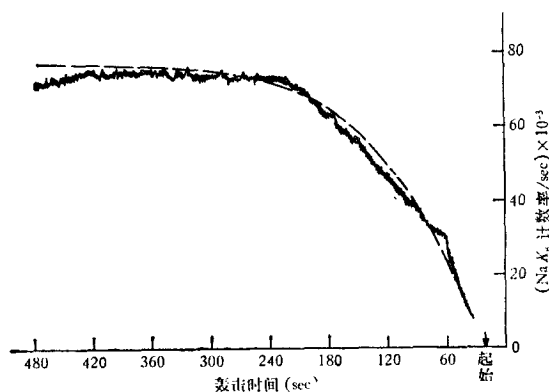


图2 β'' - Al_2O_3 晶体的钠沉积 电子束电流为 $5 \times 10^{-8}\text{A}$; 虚线为计算曲线

和 Q_0 , 计算步骤如下:

1) 由给定时间间隔 (4sec 或 10sec) 的 $\text{NaK}\alpha$ 计数率表征沉积量 Q ; 2) 设定沉积极限值 a ; 3) 采用最小二乘方数值逼近法对 (6) 式作拟合计算; 4) 改变 a 值, 重复步骤 3), 直到获得计算与实验点之间的最佳拟合.

计算曲线绘于图 1 和图 2, 计算获得 (6) 式的各参数值列于表 1. 在 (6) 式中, Q_0 和 a 分别为初始 ($t = 0$) 和极限 ($t \rightarrow \infty$) 钠计数率. 在给定条件下, a 与离子导体内的传导离子的初始浓度成正比; b 值与曲线上升陡度有关, 对于 β - Al_2O_3 单晶, 由于无晶界的阻碍作用, 有较丰富的钠离子源, 计数率曲线上升陡度小, 具有较小的 b 值. 当传导离子足够多, 或沉积速度很小时, $n^0 - k_2 Q \approx n_0$, 对 (4) 式的积分结果为

$$Q = k_1 \sigma_0 E t + Q_0,$$

则钠沉积量随时间呈线性增加.

在实验中, 有时发现, 试样经电子束较长时间轰击后 (例如数十分钟), 会出现钠计数

表 1 拟合计算的常数因子

	电子束电流 (A)	a	$b \times 10^3$	Q_0	拟合相关因子
β - Al_2O_3 单晶	2.5×10^{-8}	56500	5.537	2890	0.996
β'' - Al_2O_3 晶体	5×10^{-8}	78100	11.93	7727	0.99
Nasicon 多晶体	1.6×10^{-8}	25900	28.9	13035	0.985

率缓慢下降的现象,而逐渐与计算曲线相偏离.其原因可能是,固体试样内的可动离子因持续消耗而含量降低,不足以与注入的电子相中和,引起表面电荷积累,对入射电子产生排斥作用,从而引起计数率下降.此外,沉积钠的蒸发作用也将使钠含量降低,特别是在沉积后期,计数率上升变慢,蒸发作用的影响则较为明显.

2. Nasicon 多晶体的钠沉积

Nasicon 为较近发现的一种快离子导体^[8,9],具有骨架状晶体结构,钠离子的传输通道分布于由 SiO_4 , PO_4 和 ZrO_6 配位多面体所组成的三维网络内,因而属于三维离子导体.本实验所用试样的烧结密度为 98% 理论密度^[10].

EPMA 的钠沉积实验曲线和计算拟合曲线绘于图 3,参数见表 1. 与 β - Al_2O_3 和 β'' - Al_2O_3 晶体相比,虽然在束流较小的情况下, Nasicon 多晶体仍有较大的 b 值,钠计数率曲线上升迅速.这可以从 Nasicon 的多晶习性来说明,如上所述, Nasicon 晶粒尺寸在 $10\mu\text{m}$ 以下,当受电子束轰击时,其钠沉积作用必须借助于钠离子穿越晶界的传递过程,由于局部晶界的阻碍作用,可能导致电子轰击区内 Na^+ 离子源枯竭,因而较快达到沉积极限.

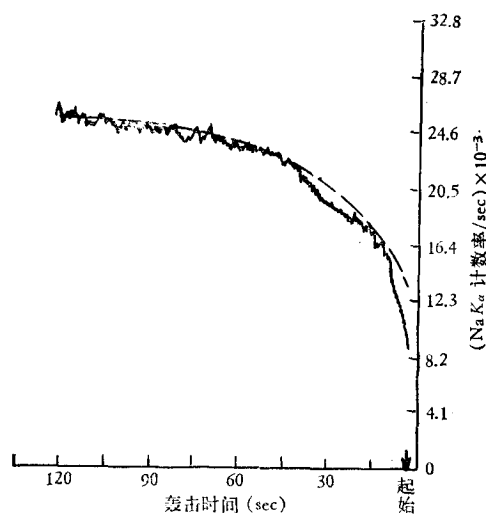


图 3 Nasicon 多晶体的钠沉积
电子束电流为 $1.6 \times 10^{-8}\text{A}$; 虚线为计算曲线

四、结 语

由离子迁移与电解作用出发,导出了快离子导体在 EPMA 注入电子作用下的金属沉积方程式,并对 β - Al_2O_3 , β'' - Al_2O_3 晶体和 Nasicon 多晶体的钠沉积实验数据作了计算拟合,实验与计算的钠计数率变化曲线符合较好.

参 考 文 献

- [1] R. D. Armstrong, T. Dickinson and J. Turner, *Electrochim. Acta*, **19**(1974), 187.
- [2] R. H. Richman and G. J. Tennenhouse, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **58**(1975), 63.
- [3] D. K. Shetty, A. V. Virkar and R. S. Gordon, *Electrolytic Degradation of Lithia-Stabilized Polycrystalline Beta-Alumina, Fracture Mechanics of Ceramics 4*, Edited by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. F. Lang, Plenum Press, (1978), 651.
- [4] 李香庭、郭祝崑, *硅酸盐学报*, **7** (1979), 271.
- [5] J. C. DeJonghe, L. Feldman and P. Millett, *Mater. Res. Bull.*, **14**(1979), 589.
- [6] 李香庭、郭祝崑, 全国电子显微镜学术交流会议论文报告摘要汇编(三), 1980年10月.
- [7] 李香庭、郭祝崑, *硅酸盐学报*, **9** (1981), 276.
- [8] J. B. Goodenough, H. Y-P. Hong and J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.*, **11**(1976), 203.
- [9] H. Y-P. Hong, *Mater. Res. Bull.*, **11**(1976), 173.
- [10] 林祖壤、俞慧君, *硅酸盐学报*, **9** (1981), 439.

SODIUM DEPOSITION IN FAST ION CONDUCTORS

GUO ZHU-KUN LI XIANG-TING

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Sodium deposition in beta-, beta''- Al_2O_3 and Nasicon ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) was studied by using EPMA. Based on the mechanism of ion transportation and electrolytic deposition with a diminished carrier concentration, a kinetic equation for sodium deposition has been derived, which can fit well the time dependence of the sodium counts during electron bombardment. Since an abundant source of mobile Na^+ ions exists in the large single crystal, the rise of the curve of beta- Al_2O_3 extends over a long period of time. However, the crystallites in the Nasicon polycrystal are small ($< 10 \mu\text{m}$), the Na^+ ion therefore may be provided insufficiently at the electron bombarded point for a prolonged deposition due to the hindrance of the grain boundaries in the ion transport process. The deposition attains its saturation limit rapidly.