

快离子导体 Lisicon (锗酸锌锂) 晶体中 ^7Li 的 NMR 研究¹⁾

李子荣 薛荣坚 陈立泉

(中国科学院物理研究所)

1981 年 1 月 8 日收到

提 要

本文在 124—480K 温度范围内,研究了 Lisicon (锗酸锌锂) 晶体不同成分不同取向 ^7Li NMR 线宽依赖于温度的关系,发现了 Li^+ 离子运动状态具有转变点温度为 273K, 350K (多晶 320K), 400K; 观察到该晶体电四极效应有着与一般晶体不同的行为,并进行了讨论。

自 1978 年 Hong 报道了一种新的快离子导体——Lisicon^[1] 以来, Alpen, 陈立泉^[2], Bagard^[3] 和 Bruce^[4] 等人分别作了室温以上多晶和单晶电学性能以及相图的研究。我们在 124—480K 温度范围内,对单晶和多晶样品进行了 ^7Li NMR 线宽与温度关系的研究。为了与低温 ^7Li NMR 现象比较,还对其单晶测量了低温离子电导。

实 验

所用单晶样品是 $\text{Li}_{12.4}\text{Zn}_{1.8}(\text{GeO}_4)_4(1)$, $\text{Li}_{12.4}\text{Zn}_{1.8}(\text{GeO}_4)_4(2)$, 多晶样品是 $\text{Li}_{14}\text{Zn} \cdot (\text{GeO}_4)_4$ 。单晶样品呈矩形²⁾,经光学和 X 射线衍射定向,误差 $< 0.5^\circ$ 。

实验是在西德 Bruker 公司生产的 SXP4-100 脉冲核磁共振谱仪上进行的。 ^7Li 共振频率为 35 MHz。

此外,还用西德生产的 R 277 阻抗电桥,在 500kHz 下测量了单晶 $\text{Li}_{14.3}\text{Zn}_{0.85}(\text{GeO}_4)_4$ 低温离子的交流电导。涂银电极的端面的法线与 c 轴成 100° ,样品室真空度达 $\sim 10^{-2}\text{torr}$ 。

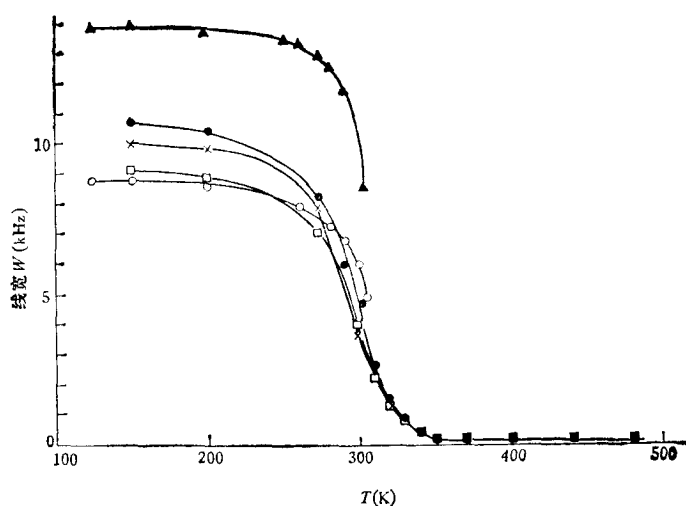
结 果 与 讨 论

1. 运动致窄现象和离子运动的各向异性

Lisicon 晶体结构是由具有刚性三维骨架的 $[\text{Li}_{11}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4]^{3-}$ 与处在骨架间隙可扩散的三个 Li^+ 离子组成^[1,2]。随着温度的升高,间隙的 Li^+ 离子扩散运动增强,使得离子的核间偶极-偶极相互作用减弱,从而使 ^7Li NMR 线宽变窄,出现所谓“运动致窄现

1) 本文曾在 1980 年 9 月第一届全国快离子导体学术讨论会上宣读。

2) 实验样品由文献 [2] 的作者提供,晶体加工由陈希敏和王胜利协助完成。

图1 $\text{Li}_{12.4}\text{Zn}_{1.6}(\text{GeO}_4)_4$ 晶体 ^7Li NMR 线宽依赖温度的关系

样品(1) ab 面上 b 与 H_0 夹角 $\square$ 为 0° ; $\bullet$ 为 40° ; $\times$ 为 90° ;
 样品(2) bc 面上 c 与 H_0 夹角 $\circ$ 为 100° ; $\blacktriangle$ 为 140°

象”^[6].

图1表示 Lisicon 晶体不同取向 ^7Li NMR 线宽随温度上升而变窄的情形.

利用 Hendrickson 和 Bray 的固体中 NMR 运动致窄的唯象方程^[7]

$$\ln\left(\frac{1}{W-D} - \frac{1}{A}\right) = -E_a/kT + \ln\left(\frac{1}{B} - \frac{1}{A}\right), \quad (1)$$

其中 A 是刚性晶格线宽, B 是热激活离子对线宽的贡献, W 是温度 T 处测量的线宽, D 是磁场非均匀引起的线宽, E_a 是激活能, T 是绝对温度, k 是玻耳兹曼常数. 由图1, 以 $1000/T(\text{K})$ 为横坐标, $\left(\frac{1}{W-D} - \frac{1}{A}\right)$ 的对数为纵坐标作图, 或用最小二乘法拟合计算得到 Li^+ 离子运动的激活能 E_a . 如图2和表1.

由图1, 2和表1看到, 273K 以下, ^7Li NMR 线宽随温度变化很小, Li^+ 离子运动的激活能为 0.1eV 左右, 这与我们在 273—200K 由离子电导求出的激活能为 0.15eV 相接近(这时电导较低, $\sigma \sim 10^{-7}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, (1)式的 B 值也在短程运动范围). 这表明晶体

表1 Lisicon 晶体不同取向的 Li^+ 离子运动的激活能 E_a .

样 品	晶 体 取 向 ($^\circ$)	温 度 范 围 (K)	E_a (eV)
样品 (1) ab 面上 b 与 H_0 夹角	0	273—340	0.63
	40		0.53
	50		0.54
	90		0.59
样品 (2) bc 面上 c 与 H_0 夹角	100	150—273	0.12
	140		0.08

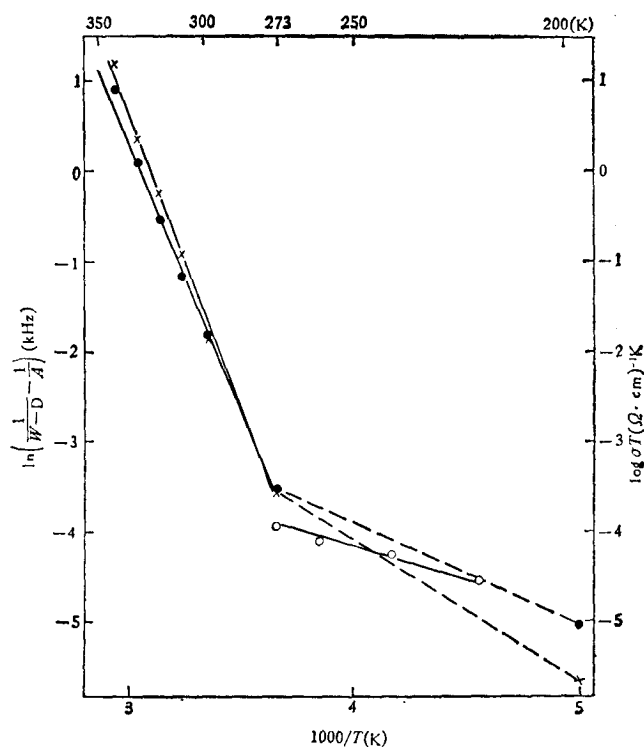


图2 样品(1)晶体 ab 面上不同取向 ^7Li NMR 线宽依赖温度关系
 $\times$ 为 90° ; $\bullet$ 为 40° ; $\circ$ 为 $\text{Li}_{1.4}\text{Zn}_{0.85}(\text{GeO}_4)_4$ 电导依赖温度的关系

内间隙的 Li^+ 离子是经由空隙或空位迁移的一系列短程运动而达到长程的离子运动, 因此离子运动的激活能较小. 273—340K 下 Li^+ 离子运动的激活能为 0.5—0.6eV. 这跟离子电导所测量 298—353K 的激活能为 0.50—0.58eV 相一致. 这表明晶体内间隙的 Li^+ 离子克服较高的势垒进行长程扩散运动^[7,8], 标志晶体较大程度地由有序向无序相变. 晶体 ab 面 40° , 50° 方位激活能较小, 说明 Li^+ 离子在 40° , 50° 方位容易迁移. 但 40° , 50° 与 0° , 90° 相比, 激活能相差不多, 说明 Li^+ 离子扩散运动各向异性不强, 因此表现为宏观电导各向异性不明显. 这一结果, 能使我们理解陈立泉等人测得电导 $\sigma_{(110)} > \sigma_c > \sigma_a \approx \sigma_b$ 的关系^[1].

2. Lisicon 的电四极效应

Lisicon 晶体与其它晶体在电四极分裂效应上有三个不同的特点:

(1) 只有在 350K (多晶 320K) 以上, 才出现一级电四极分裂. 四极耦合常数 $\frac{e^2qQ}{h}$ 基本上不随温度变化. $\frac{e^2qQ}{h}$ 为 39kHz, 得到电场梯度 $eq = 3.75 \times 10^{19} \text{Vm}^{-2}$ ^[6].

(2) 四极伴线与中心线强度比随温度增加而变大, 向理论值 (3:4:3) 靠近, 但偏离理论值较大. 如图 3 表示, $\text{Li}_{1.4}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ (多晶) 四极伴线与中心线峰强度比由 320K 时 0.3:4:0.3 变为 420K 时 0.6:4:0.6.

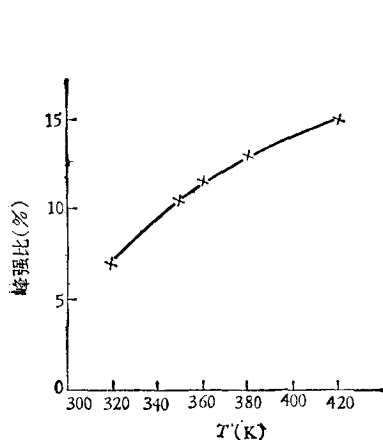


图3 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ (多晶) 四极分裂伴线
与中心线峰强比依赖温度的关系

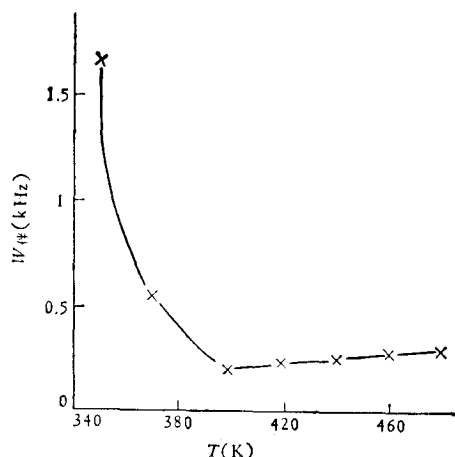


图4 $\text{Li}_{12.4}\text{Zn}_{1.6}(\text{GeO}_4)_4$ 单晶 bc 面上 c 与 H_0 夹角为 140° ^7Li NMR 四极伴线线宽依赖温度的关系

(3) 四极分裂以后, 中心线线宽随温度变化很小而且很窄(约 $< 200\text{Hz}$), 而伴线线宽大于中心线线宽且随温度而变化。如图4表示, 350K 时伴线最宽, 400K 时伴线最窄, 此后又随温度增加而稍有变宽。

Lisicon 晶体 350K (多晶 320K) 以下观察不到四极分裂, 这显然不是偶极-偶极加宽所掩盖, 因为 350K 时四极分裂伴线远大于中心线线宽。

原因可能来自下列两方面: (1) 晶体缺陷的影响。化学和差热分析以及 ^1H NMR 谱表明, 晶体含有微量水分^[2,4]。极性的水分子相当于有效的介质, 插入到 ^7Li 核和周围电荷之间, 减弱了共振核所受到的电场梯度^[9], 同时这些晶体缺陷的存在, 也会造成电场梯度的非均匀性, 使得不同范围的 Li^+ 离子的四极分裂出现一个宽的分布, 因而影响四极伴线的观测。温度上升, 水分含量减少, 失水后水分的影响将被消除。(2) 晶体结构的变化。如果我们假定 Li^+ 离子的电场梯度主要来源于近邻的 GeO_4 四面体^[10], 那么随着温度的增加, 离子运动的增强, GeO_4 四面体的对称性可能有所改变, 从而影响电四极分裂。但目前这方面尚需进一步探索。

当晶体内部电场梯度出现且不随温度变化时, 也会导致由于间隙 Li^+ 离子缺位而形成的电矩产生转动, 与此伴随着间隙 Li^+ 离子从一个平衡位置向另一个平衡位置过渡, 从而进一步加强了长程的扩散运动, 而使伴线线宽变窄。400K 的转折点似乎可用这种机构说明, 它表明离子从一个无序态向另一个无序态跃变。

实验中得到郭全中、钟晓春、姜维诚、曹琪娟和王刚等同志的帮助。本工作还与冯克安、李从周和范海福等同志进行了讨论, 这里一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] H. Y.-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, **13**(1978), 117.
- [2] 陈立泉、王昌庆、王连忠、肖超亮、毕建清, *物理学报*, **29**(1980), 661.
- [3] M. Bayard, "Program and Abstracts for the International Conference on Fast Ion Transport in Solids-Electrolytes and Electrodes", May 21-25, (1979), PA-21.

- [4] P. G. Bruce, and A. R. West, *Mat. Res. Bull.*, **15**(1980), 379.
- [5] R. Zeyher, *Z. Physik. B*, **31**(1978), 127.
- [6] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, (1961).
- [7] J. R. Hendrickson and P. J. Bray, *J. Mag. Res.*, **9**(1973), 341.
- [8] T. K. Halstead, *J. Chem. Phys.*, **53**(1970), 3427.
- [9] D. Kline and H. S. Story, *J. Chem. Phys.*, **57**(1972), 5180.
- [10] J. A. S. Smith, *Advances in Nuclear Quadrupole Resonance*, vol. 1(1972).

NMR STUDIES ON FAST IONIC CONDUCTOR LISICON CRYSTALS

LI ZI-RONG XUE RONG-JIAN CHEN LI-QUAN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The temperature dependence of the linewidth of the ^7Li NMR spectrum line of LISICON crystals with different compositions and orientations has been investigated from 124 to 480 K. It was found that there are three transition points of Li^+ ion motion at ~ 273 K, ~ 350 K (for polycrystal ~ 320 K) and ~ 400 K respectively. The special behaviour of the electric quadrupole effects has been observed and discussed.