

硫酸锂钾的室温相和低温相 的锂离子位置

孟庆安 曹琪娟

(中国科学院物理研究所)

1982 年 7 月 9 日收到

提 要

核磁共振实验表明, LiKSO_4 在 $T_c=195\text{K}$ 发生结构相变^[1]. 本文报道了温度低于 T_c 时, Li 位电场梯度张量的温度依赖关系. 结合理想离子晶体模型, 讨论了该晶体的结构, 指出室温相 Li 的位置并不像 Bradley^[4] 所推测的, 在 $(2/3, 1/3, 0.849)$ 的位置, 而应在 $(2/3, 1/3, 0.706)$ 的位置; 195 K 的相变是由于 Li 离子的位移造成; 低温相的空间群可能为 $R\bar{3}$.

一、引 言

1979 年以来, 人们对 LiKSO_4 单晶, 在低于室温条件下进行了多方面的研究. Sharma^[1] 测量了 -120°C 至 500°C 间 a 向和 c 向的热膨胀系数, 在 $-95^\circ\text{C}(178\text{K})$ 观测到明显的反常, a 向膨胀系数在 60°C 有一个极小点, 在 -9°C 出现一个小峰. Brezewski^[2] 等人测量了 $100-300\text{K}$ 间的热电系数 P_3^s 和介电常数 ϵ , 发现 P_3^s 在 196K 反号, 在 193K 其绝对值达极大, 在 250K 附近也发现异常. Bansal 等人^[3] 用喇曼散射方法发现, 降温时在 201K 发生一级相变, 而升温时相变温度为 242K , 并推测出低温相的空间群为 $P31c$. Holuj 等人^[4] 观测了单晶中 SO_4^{2-} 的顺磁共振谱, 发现在 $-90^\circ\text{C}(183\text{K})$ 及 $-20^\circ\text{C}(253\text{K})$ 的两个相变, 并认为在两个相变温度之间可能是一种无公约相. 我们观测了 100K 至 300K 间的 ^7Li 核磁共振谱^[5], 肯定了在 195K 发生的结构相变, 测得了 181K 的 Li 位电场梯度张量, 并得出结论每个单胞至少含有六个分子式, 且对称性低于 $P31c$, 否定了无公约相的存在. -20°C 附近的相变在核磁共振谱上没有反映.

本文报道了低温相 Li 位电场梯度张量的温度依赖关系, 讨论了低温相的晶体结构.

二、实 验

实验所用样品、仪器、测试条件及数据处理方法同文献[5]. 仍按晶体的室温结构(空间群 $P6_3$) 选取直角坐标系, $[0001]$ (c 轴) 为 Z 轴, $[10\bar{1}0]$ (a 轴) 为 Y 轴, $[12\bar{3}0]$ 为 X 轴. 而 Li 位电场梯度主轴坐标系为 xyz .

如前所述^[5], 温度低于 195K 时, 在一般方向上可以观测到有六组卫星峰的 ^7Li 核磁

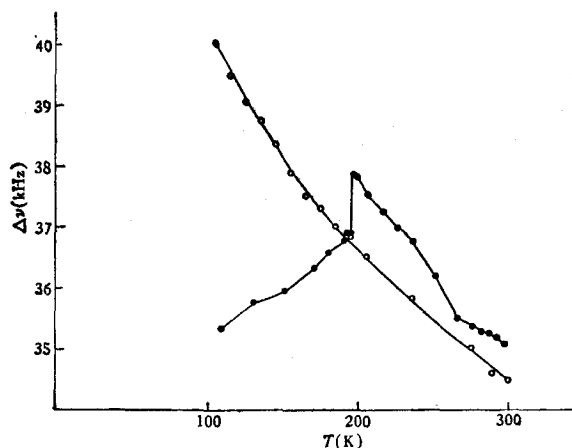


图 1

● 为正常单晶；○ 为无相变自发结晶单晶

表 1

温度 (K)	四极耦合常数 $\frac{e^2qQ}{h}(\text{KHz})$	不对称因子 η	电场梯度主轴方向余弦				
			α_{xx}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yx}	α_{yy}
191	38.7	0.46	0.160	-0.063	0.985	0.987	0.997
181	38.9	0.46	0.189	-0.067	0.979	0.981	0.997
171	39.7	0.50	0.219	-0.071	0.973	0.975	0.996
151	41.0	0.53	0.276	-0.079	0.958	0.960	0.994
131	42.2	0.63	0.331	-0.086	0.940	0.942	0.992
111	44.2	0.62	0.386	-0.092	0.918	0.920	0.989

共振谱。当磁场 H_0 平行于 Z 轴时, ^7Li 核磁共振谱与相变前一样, 仍只有一组卫星峰。图

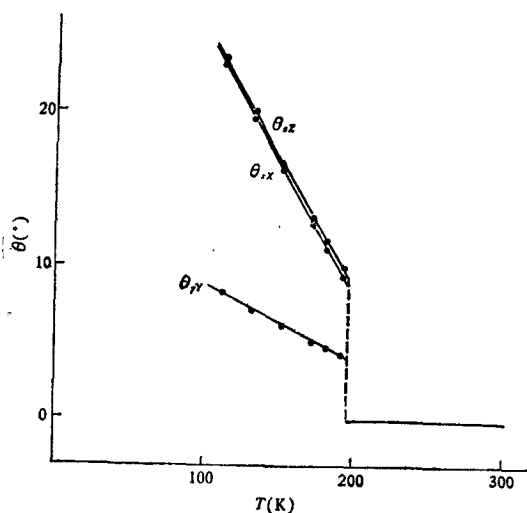


图 2

的温度关系如图 2 所示。可见具有很好的线性关系。

1 即为 $H_0 \parallel Z$ 时, 卫星峰间距与温度的关系。由图 1 可见, 温度由 300 K 降至 200 K 时, V_{xx} 增加 $\sim 12\%$, 在相变点附近达极大值, 过相变点后随着温度降低而单调下降。我们观测不到相变的自发结晶单晶^[5], 其卫星峰间距与温度的关系亦在图 1 示出, 在整个观测温度区间, 其裂距随温度的降低而单调地增大。

表 1 列出了低温相 Li 位电场梯度张量的参数。其中场梯度主轴的方向余弦是六个不同取向张量中的一个, 其余五个可以通过 c 向的 6 次对称轴的转动操作得到。用这些方向余弦数据得到的坐标轴与主轴间的夹角 θ_{xx} , θ_{yy} , θ_{zz}

三、讨 论

早在 1925 年, Bradley^[6] 用 X 射线衍射法基本上定出了该晶体的结构, 其空间群为 $P6_3$, 但不能确定 Li 的准确位置, 只能定出它位于 EL 线上 (图 3). 他认为氧原子 δ_3 的上方空间较大, 因而设定 $L\beta_1 = 3.0 \text{ \AA}$. 用原子坐标表示, 若选取钾离子的位置为 $(0, 0, 0)$, 则该锂离子 β_1 的位置为 $(2/3, 1/3, 0.849)$.

用理想离子晶体点电荷模型, 选取 Li 周围最近邻的 31 个离子 (5 个 SO_4 基团, 6 个钾离子), 引入指数型斥力项^[7], 用电子计算机对这些离子所包围的空间的位能分布进行了计算. 结果表明, 位能极小点出现在 $(2/3, 1/3, 0.706)$ 的位置. 这一结果与 Bradley 的猜测不同, 但却更为合理. 实际上由结构看, 该晶体是磷石英的衍生结构. 磷石英是由 SiO_4 四面体网格构成. 一些含 Li 硫酸复盐如 NH_4LiSO_4 ^[8], LiRbSO_4 ^[9] 亦具有类似结构, 可视为由 SO_4 和 LiO_4 两种四面体组成的网格构成. 对 LiKSO_4 来说, 只有 Li 处在 $(2/3, 1/3, 0.706)$ 的位置时, 才能与最近的四个

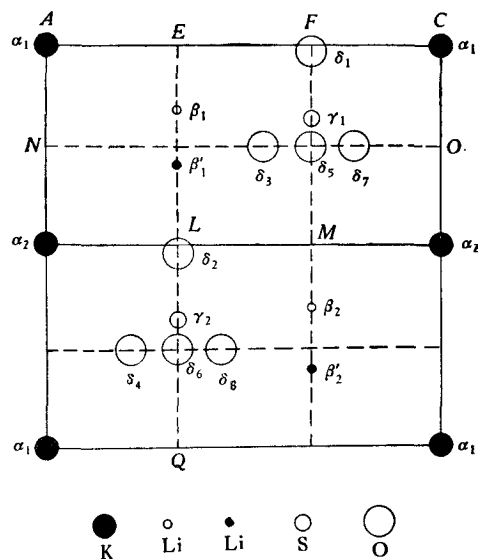


图 3 LiKSO_4 晶体室温结构的 $[10T0]$ 投影

$\beta_1\beta_2$ 是 Bradley 推测的 Li 位;

$\beta'_1\beta'_2$ 是本文推测的 Li 位

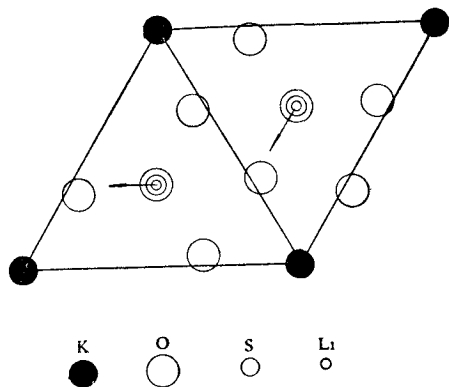


图 4 $T_c = 196 \text{ K}$ 的相变过程中 Li 离子位移示意图

(箭头指示位移方向)

氧构成 LiO_4 四面体. 用 Bradley 的氧坐标可算出 LiO_4 四面体的 Li—O 平均距离为 $r = 1.92 \text{ \AA}$, 这与 NH_4LiSO_4 的 $r = 1.91 \text{ \AA}$ 和 LiRbSO_4 的 $r = 1.92 \text{ \AA}$ 的实验数据完全吻合.

位能分布的计算结果表明在 $(0.73, 0.11, 0.64)$ 处有一个次极小 (应该说有三个这样位置, 因原 Li 位有 3 次对称轴), 这可能就是低温相变后 Li 所处的位置. 据热膨胀系数的结果在 191 K 以上, 温度降低时 a 向收缩比 c 向大得多, 由此可设想, 到某一温度时, 原 LiO_4 四面体的四个氧围成的空间收缩得再也容不下 Li 离子了, 它就会被挤出来, 向次极小的位置移动, 当然这时也会引起周围离子的微小位移. 对

这一次极小位能位置, 选取最近邻的 12 个离子 (两个 SO_4 基团两个钾离子), 用理想点电荷模型, 可以算出该处电场梯度张量的主轴方向 z 的三个方向余弦为 $\alpha_{zz} = 0.90$, $\alpha_{zy} = 0.11$, $\alpha_{zx} = -0.27$. 这与 111 K 的实验数据是相近的.

根据低温核磁共振实验,可以推测低温相 LiKSO_4 的空间群为 $R3(C_3')$,与室温相比,单胞沿 c 向扩大了三倍.相变主要是 Li 离子位移造成的.某一层的 Li 离子位移的方向如图 4 所示,而相邻的三层中 Li 离子的位移方向互成 120° ,使原通过硫处的 3 次轴变成 3_1 螺旋轴.用上述 Li 位移引起低温相变的观点可以定性地解释热膨胀系数以及介电性质的实验结果.室温相,晶体以 SO_4 及 LiO_4 两种四面体组成坚固的网格,使沿 c 向没有伸缩余地,因而介电常数也小.低温相, LiO_4 四面体不再存在, c 向有较大的伸缩余地, c 向介电常数也大大增加.

以 $P31c$ 空间群^[3]给出的原子坐标,重复了上述位能分布及电场梯度张量的计算,其结果与用 Bradley 的原子坐标计算的结果相同.如果在 -20°C 附近的相变是该晶体的空间群 $P6_3$ 至 $P31c$ 的转变,那么上述计算结果的一致性正说明了 ^7Li 核磁共振观测不到这一细微的结构相变的可能原因.

有趣的是,由图 2 可以看出,随着温度的降低, Li 位的电场梯度张量的取向在不断地转动,似乎还没有到达稳定的位置.在更低温度进一步测量该晶体的性质将是有益的.

李荫远教授自始至终对本工作给予了关心和指导,作者与古元新、张道范同志进行了有益的讨论,在此一并表示感谢.

后记 最近古元新同志的单晶分析工作实测出 LiKSO_4 室温相晶体中 Li^+ 的位置,其结果与本文估算的十分接近,证明了 Bradley 的推断与事实不符.

参 考 文 献

- [1] D. P. Sharma, *Pramana (India)*, **13**(1979), 223.
- [2] T. Brezewski *et al.*, *Ferroelectrics*, **33**(1981), 9.
- [3] M. L. Bansal *et al.*, *Solid State Commun.*, **36**(1980), 1047.
- [4] F. Holuj and M. Drozdowski, *Ferroelectrics*, **36**(1981), 379.
- [5] 孟庆安、曹琪娟, *物理学报*, **31**, (1982), 1405.
- [6] A. J. Bradley, *Phil. Mag.*, **49**(1925), 1225.
- [7] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, p. 88 John Wiley & Sons, Inc., 5th edition, (1976).
- [8] W. A. Dollase, *Acta Cryst. B*, **25**(1969), 2298.
- [9] А. И. Круглик и др., *Кристаллография*, **24** (1979), 582.

THE Li SITES IN THE RT AND LOW TEMPERATURE PHASES OF LiKSO_4 CRYSTALS

Meng Qing-an Cao Qi-juan

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A structural phase transition in crystal LiKSO_4 at $T_c = 195$ K was confirmed by NMR experiment previously ^[5]. In this article, the temperature dependence of the electric field gradient tensor at lithium site in the range of 110—300 K is reported, and combined with a simplified ion crystal model the crystal structure is discussed. It is shown that even in the room temperature phase, the lithium position should be at $(2/3, 1/3, 0.706)$ instead of the position at $(2/3, 1/3, 0.849)$ suggested previously by Bradley ^[6]. The phase transition is attributed to the displacement of lithium ions. The space group of the low temperature phase may be $R\bar{3}$.