

用正电子湮没方法研究快离子导体

王蕴玉

潘孝良

(中国科学院高能物理研究所)(山东建筑材料学院)

雷振玺

杨巨华

(北京市建筑材料科学研究所)(中国科学院高能物理研究所)

1986年3月28日收到

提 要

本文用正电子湮没方法研究了作为快离子导体的 $\text{LiF-LiCl-B}_2\text{O}_3$, $\text{LiF-B}_2\text{O}_3$ 新体系。发现正电子湮没的中间成分的强度 I_1 与材料的电导率 $\log \sigma$ 之间有直线关系。配合湮没线形参数的测定结果,表明在微晶态三元体系 $\text{LiF-LiCl-B}_2\text{O}_3$ 中,微晶与网络之间的晶界空位为锂离子传导提供了更多的导电通道。致使这类材料具有更好的导电性。

引 言

快离子导体是近年发展起来的一种新型固体材料。其特点是在固态时具有熔盐或液体电解质的离子电导率。这种固液两相性引起固态物理和材料科学方面的极大兴趣。快离子导体的储能密度可达 $500\text{W} \cdot \text{h/kg}$ 。用它做高能电池,体积小,效率高和无污染。用这种材料可制成具有记忆作用的模拟元件和电显色元件,在断电后仍能记忆图象。制成寿命低能量微型电池可用作计算器、电子表、心脏起搏器的能源^[1]。

当前研究快离子导体的主要任务是:尽快形成统一的快离子传导理论;制备更好的快离子导体材料。

材料中微晶的形成对其电学性质有明显影响。研究这类材料的微观结构,以往曾采用X射线衍射、广延X射线吸收精细结构分析、中子散射、电子自旋共振、核磁共振以及中红外光谱、喇曼光谱等测试手段。然而,对微晶与玻璃网络之间的疏松区和晶界效应的观测,用电子显微镜也只能达到微米级。透射电子显微镜虽然能观察更小的微区形貌,但制样受到很大限制。因此,寻找一种对原子尺度缺陷敏感的测试手段,对阐明这类材料微观结构与导电性能之间的联系是十分必要的。Desenecllette 等人^[2]曾用正电子湮没方法研究快离子导体的相变。本文为了了解快离子导体的微观结构对其导电性能的影响,阐明晶界空位与离子迁移之间的关联,有控制地制备了一批微晶态的 $\text{LiF-LiCl-B}_2\text{O}_3$ 和非晶态的 $\text{LiF-LiCl-B}_2\text{O}_3$, 以及非晶态的 $\text{LiF-B}_2\text{O}_3$ 快离子导体材料。观测了在这些材料中正电子湮没寿命和线形参数 s 的变化。实验结果表明,在不同晶态和不同组分的快离子导体材料中,正电子湮没特征与材料的电导率 σ 之间有明显关联。从寿命谱分解得出的 I_1 与 $\log \sigma$ 之间有直线关系。配合线形参数的测定结果,对微晶态具有良好的导电性做出

了解释。

实 验 和 结 果

样品制备 原料放在铂坩埚中,在密封炉内熔炼。在 N_2 保护下,950—1000℃ 保温 3 小时,急冷淬火。成形后在 260—320℃ 退火 10 小时,随炉缓冷。制成透明玻璃状样品。

用 X 射线衍射法证实二元体系 $LiF-B_2O_3$ 全部为非晶态,未经退火的三元体系 $LiF-LiCl-B_2O_3$ 也是非晶态,而退火处理可以得到微晶样品。

用带信号发生器和电平仪的 R227 型阻抗电桥测定材料在室温下的交流电导率 σ 。最高电导率 σ_{max} 是在 400—650K 范围内测得的。样品成分和性能见表 1。

表 1 试样的组成、性状及电导率

试样编号	试样组成 (mol %)			结构特性	电导率 σ ($\Omega \cdot cm$) ⁻¹	最大电导率 $\sigma_{max}(\Omega \cdot cm)^{-1}$
	LiF	LiCl	B ₂ O ₃			
A	40.69	11.32	47.99	非晶态	7.6×10^{-6}	8.8×10^{-3}
B	22.59	14.36	63.05	微晶态	5.4×10^{-6}	4.1×10^{-4}
C	24.48	15.12	60.40	同上	1.3×10^{-3}	9.7×10^{-4}
D	27.63	17.68	54.68	同上	7.6×10^{-3}	7.9×10^{-3}
E	40.16		59.84	非晶态	4.4×10^{-1}	7.6×10^{-3}
F	50.80		49.20	同上	5.6×10^{-6}	4.4×10^{-4}

正电子湮没寿命和线形参数 s 的测定 寿命谱仪的时间分辨为 260ps,单谱累积计数近 1×10^6 。用最小二乘法拟合的计算程序将寿命谱分解成三个组分。结果列于表 2。

线形参数 s 反映湮没辐射的多普勒增宽效应,而该效应来源于与正电子发生湮没的电子的动量。根据比较样品的 s 参数,可以了解电子的动量分布和缺陷的产生。本实验用高纯锗探测器测量 511keV 的湮没辐射率,其能量分辨为 1keV。结果列于表 2。

表 2 正电子湮没寿命和 s 参数的测量结果

样品编号	寿命测量结果					s 参数
	$\tau_1(ps)$	$\tau_2(ps)$	$\tau_3(ps)$	$I_1(\%)$	$I_3(\%)$	
A	214	421	1101	36.1	8.0	2.814
B	238	471	1229	40.3	10.8	2.925
C	235	436	1163	43.1	10.3	2.922
D	178	405	1129	53.9	10.5	2.944
E	292	546	1123	24.4	12.6	2.519
F	242	479	1093	36.6	10.1	

s 参数的标准偏差小于 1%。 τ_2 的标准偏差为 2% 左右。

讨 论

正电子湮没寿命的测定结果表明,在所研究的六种材料中,无论是微晶态还是非晶

态,其中间成分的强度 I_2 与材料电导率 σ 之间均有明显的关联。 σ 大的样品 I_2 值就高。

以测试的六个样品的 $-\log \sigma$ 对 I_2 作图得一直线(见图 1)。根据最小二乘法求得

$$\log \sigma = -8.011 + 7.282I_2$$

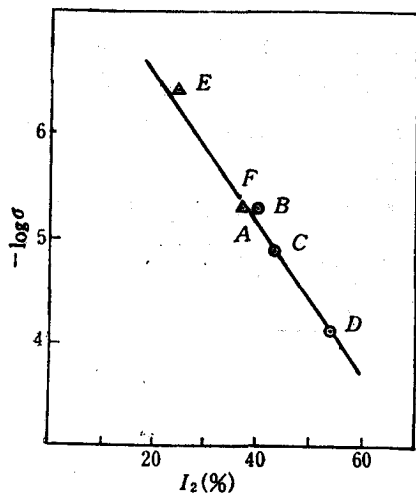


图 1 六种样品的 $-\log \sigma - I_2$ 图

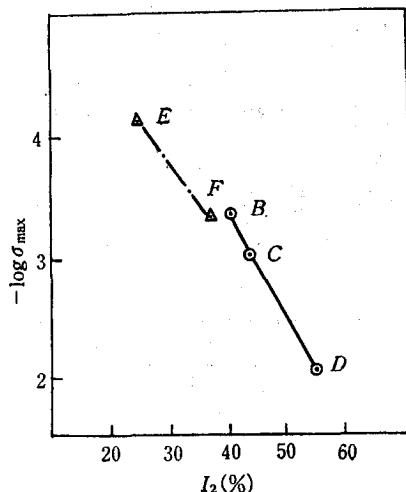


图 2 不同体系样品的 $-\log \sigma_{\max} - I_2$ 图

图 2 是按照不同的体系和晶态分别作 $-\log \sigma_{\max} - I_2$ 图。由此看出,非晶态二元体系与微晶态三元体系各自联成的直线其斜率基本相同。表明这两种体系的最高电导率也与中间寿命成分有相同的关联,在室温与 400—650K 同样受 I_2 的控制。非晶态三元试样 A 具有很高的最高电导率 $\sigma_{\max}$,为了对此做出解释,有待于测定在相应的高温(400—650K)下正电子的湮没特征,观察 I_2 及 s 参数的值及变化。

s 参数的测量结果表明,不同晶态的三种体系,其 s 参数与 σ 之间均有正向联系。 σ 越大的, s 值越大。比较不同晶态的 s 参数,看出微晶态体系的 s 参数明显地大。寿命测量结果也显示了微晶体系的 I_2 大。表明微晶态体系由于大量微晶界的产生而使导电通道增加,从而具有好的导电性能。扫描电子显微镜观测的结果证实了我们测试的微晶态三元体系确有微晶 LiBO_2 生成和存在偏聚效应。因此,应该致力于合成具有尽可能多的微晶界缺陷的体系,以期获得好的该类快离子导体。

微晶态三元体系的 s 参数很大,但它随 σ 的变化却很小。这可能是由于 I_2 的增加是随着 τ_2 的缩短同时发生的。即通道数目增加是由于通道尺度变小。最后综合效果是 s 参数变化不大。

寿命谱中的长寿命成分 τ_3 长于 1ns, 约占 10%。它们与电导率 σ 之间无明显联系。从长于 1ns 来看,主要应来源于在这些体系中形成的正子素原子。这不同于在单纯的卤化碱中不能形成正子素^[3]和不易观察到正子素^[4]。

结 语

用正电子湮没方法研究本文所制备的快离子导体,结果表明,寿命谱的中间成分 I_2 与

电导率 $\log \sigma$ 之间有直线关系。这表明导致正电子湮没贡献中间寿命成分的结构微区是锂离子迁移的通道。

根据正电子湮没寿命和 s 参数的测定结果, 配合扫描电子显微镜的观测, 表明微晶态体系具有良好的导电性能是由于在微晶与玻璃网络之间有大量晶界空位。为锂离子迁移提供了更多的通道。

参 考 文 献

- [1] 林祖纘等编著, 快离子导体, 上海科学技术出版社, (1983).
- [2] S. Desenecllette, H. Riching, *Phys. Rev.*, **B8**(9) (1973), 4125.
- [3] R. A. Ferrell, *Rev. Mod. Phys.*, **28**(1956), 308.
- [4] Y. Takakusa, T. Hyodo, *J. Phys. Soc. Japan*, **45**(1978), 353.

STUDY OF FAST IONIC CONDUCTOR BY POSITRON ANNIHILATION

WANG YUN-YU YANG JU-HUA

(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica*)

PAN XIAO-LIANG

(*Shandong Institute of Building Materials, Zibo*)

LEI ZHEN-XI

(*Beijing Building Material Institute, Beijing*)

ABSTRACT

The fast ionic conductor, $\text{LiCl-LiF-B}_2\text{O}_3$, $\text{LiF-B}_2\text{O}_3$ in microcrystalline and non-crystalline forms were studied by positron annihilation. It was found in all cases, the intensity of the mid-lifetime component I_2 depends directly on the electrical conductivity σ . Additional measurement of Doppler broadening on the same systems indicated that voids between the microcrystal and network phases provide more transfer path for Li ions, thus lead to higher conductivity in the microcrystalline form of $\text{LiCl-LiF-B}_2\text{O}_3$ system.