

Etude de la diffusion du lithium dans le phosphure $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ par mesure du temps de relaxation transversal RMN de ${}^7\text{Li}$

J. P. MOTTE,* A. EL MASLOUT

Laboratoire de Chimie du Solide, Associé au C.N.R.S. N° 158, Service de Chimie Minérale A, Université de Nancy I Case Officielle N° 140, 54037, Nancy, Cedex

ET

P. GRANGER

Laboratoire de Chimie Théorique, ERA N° 22, Case Officielle N° 140, 54037, Nancy, Cedex

Received December 10, 1974

La mesure du temps de relaxation transversal T_2 de ${}^7\text{Li}$ a permis de préciser l'étude de la diffusion de ce noyau, déjà observée par Mössbauer de ${}^{119}\text{Sn}$, dans trois phosphures. L'analyse de Hendrickson et Bray a été appliquée aux résultats obtenus en fonction de la température. Une discontinuité dans le processus de diffusion est observée et une explication possible est proposée.

The measure of transverse relaxation time T_2 of ${}^7\text{Li}$ permits precise study of the diffusion of the nucleus, which has already been observed by ${}^{119}\text{Sn}$ Mössbauer spectroscopy in three phosphides. The analysis of Hendrickson and Bray has been applied to the results obtained as a function of temperature. A discontinuity in the processes of diffusion is observed, and a possible explanation has been proposed.

Introduction

L'étude par spectrométrie Mössbauer de la phase nonstoechiométrique $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ a montré que le lithium diffusait dans le réseau à partir d'une certaine température (1). En vue de préciser la nature de cette diffusion, nous avons entrepris la mesure du temps de relaxation transversal T_2 du lithium 7 par RMN en fonction de la température. Il est, en effet, bien connu (2) qu'une telle méthode permet d'atteindre le mouvement des atomes dans le réseau. Récemment, Hendrickson et Bray (3) ont proposé une méthode simple permettant d'analyser l'évolution avec la température du temps de relaxation transversal T_2 . Cette méthode leur a permis d'étudier le rétrécisse-

ment de raie du lithium 7 dans un certain nombre de composés solides par RMN large bande. Nous avons appliqué cette analyse pour interpréter les données expérimentales obtenues par des méthodes d'impulsion.

I. Partie expérimentale

La préparation des échantillons a été décrite précédemment (4).

La mesure des temps de relaxation a été effectuée sur appareil Bruker B-KR-303S fonctionnant à 14 MHz muni d'un dispositif de thermostation de la sonde permettant de réguler la température au-dessus de -110°C à $+1^\circ\text{C}$ près. Cet appareil est équipé d'un intégrateur modèle B-KR 300Z15 permettant d'enregistrer sur papier les phé-

* Nouvelle adresse: I.R.S.I.D. 57210 Maizières les Metz.

nomènes transitoires observés, ce qui permet des mesures plus précises.

Les mesures ont été faites de deux façons différentes suivant les valeurs de T_2 .

1. Pour les valeurs de T_2 inférieures à 900 μsec environ, nous avons enregistré la décroissance libre, ce qui permet d'atteindre directement T_2 après report sur papier semilogarithmique.

2. Pour les valeurs de T_2 supérieures à 900 μsec la décroissance libre ne donne plus une mesure correcte de T_2 . Nous avons employé dans ce domaine la méthode de Carr-Purcell (5) modifiée par Meiboom (6). Nous avons vérifié que les deux méthodes redonnaient bien les mêmes résultats aux erreurs d'expériences près, dans le domaine 800-900 μsec où les deux mesures étaient possibles.

Aux basses températures où le réseau de lithium est rigide, la décroissance libre n'est plus exponentielle en fonction du temps comme dans le cas d'une forme de raie lorentzienne: la raie devient gaussienne.

Le second moment $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ mesure les interactions dipolaires ressenties par le noyau résonnant. Il est déterminé par la dérivée seconde de la décroissance libre $G(t)$ au temps $t = 0$ (2). Dans la région où la décroissance libre coïncide avec une gaussienne, nous utilisons l'approximation:

$$G(t)/G(0) = \exp(-\langle \Delta\omega^2 \rangle t^2/2)$$

Etude des courbes de décroissance

A basse température, lorsque le réseau est rigide, la décroissance libre est portée en fonction du carré du temps sur un diagramme semilogarithmique. Elle s'analyse (Fig. 1) comme la superposition de deux gaussiennes centrées sur la même fréquence.

Nous obtenons

$$\frac{G(t)}{G(0)} = \alpha_1 \exp(-\langle \Delta\omega_1^2 \rangle t^2/2) + \alpha_2 \exp(-\langle \Delta\omega_2^2 \rangle t^2/2)$$

Chacune de ces gaussiennes détermine un second moment et donc un site distinct dans le réseau. Il apparaît que l'ensemble des lithiums se répartit en deux sous-réseaux inégalement peuplés.

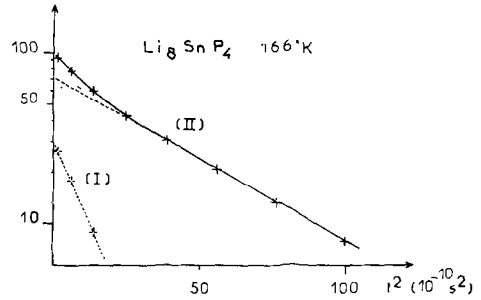


FIG. 1. Libre décroissance de la magnétisation transversale en fonction du carré du temps pour le réseau rigide. (I) $1/\Delta\omega_1 = 24 \times 10^{-6}$ s. (II) $1/\Delta\omega_2 = 48 \times 10^{-6}$ s.

Dans le domaine de diffusion, en portant le logarithme de la décroissance en fonction du temps, nous obtenons des courbes du type représenté Fig. 2 qui s'interprètent comme la superposition de deux lorentziennes centrées sur la même fréquence.

$$G(t)/G(0) = \beta_1 e^{-t/T_2^1} + \beta_2 e^{-t/T_2^2}$$

Ces deux lorentziennes se retrouvent toujours, quelles que soient la température et la méthode de mesure, décroissance libre ou Carr et Purcell.

Elles indiquent l'existence de deux types de lithium présentant des temps de relaxation différents. Il est alors possible par continuité d'affecter un type de diffusion à chaque site du réseau rigide.

Le temps de relaxation court correspond au site (I) présentant le second moment le plus élevé et inversement.

L'importance relative des populations de lithium de chaque sous-réseau se conserve

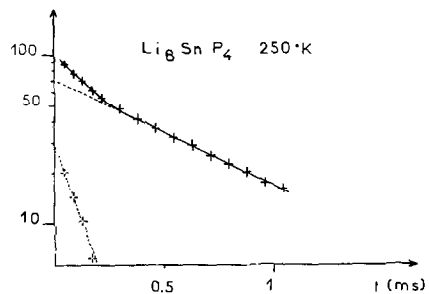


FIG. 2. Libre décroissance de la magnétisation transversale en fonction du temps dans le domaine de diffusion.

sensiblement dans le domaine de diffusion. Ainsi pour la composition Li_8SnP_4 , nous avons

$$\alpha_1 \simeq \beta_1 \simeq 0.30$$

Toutefois, cette estimation ne peut être qu'indicative, compte tenu de l'incertitude avec laquelle est faite la détermination.

Les deux types de lithium ayant des déplacements chimiques voisins, l'existence d'une relaxation croisée est possible. Il ne nous a cependant pas été possible de mettre en évidence ce mécanisme de relaxation. Comme nous le verrons par la suite, l'indépendance des deux types de lithium tendrait à montrer qu'il n'existe pas d'interactions fortes entre eux, donc que la relaxation croisée serait très faible.

II. Interprétation des résultats expérimentaux

La relaxation quadrupolaire du lithium diffusant étant faible du fait de son environnement électronique quasi sphérique, elle peut être négligée.

Nous avons admis que la relaxation était purement dipolaire et nous avons utilisé l'analyse de Hendrickson et Bray (3). Les résultats obtenus sont tels qu'ils justifient a posteriori l'emploi de cette méthode.

Ces deux auteurs partent de l'hypothèse qu'à un instant donné une proportion f_B des noyaux résonnants est activée thermiquement et diffuse dans le réseau (noyaux B), tandis que les autres (fraction f_A) restent fixés sur leurs sites. A chacun de ces deux sites correspond un temps de relaxation: T_{2B} et T_{2A} .

Un échange rapide entre les deux états conduit à observer un T_2 moyen:

$$T_2 = f_A T_{2A} + f_B T_{2B}$$

Cette équation, à la base de l'analyse, est une relation intuitive, mais elle peut être déduite des équations de Bloch dans le cas où il n'y a pas de déplacement chimique entre les noyaux A et B .

Comme la diffusion est un processus thermiquement activé, on peut écrire

$$f_B = \exp(-E/KT)$$

où E est l'énergie d'activation. Comme $f_A + f_B = 1$, on est conduit à l'équation suivante:

$$\text{Ln}(T_2 - T_{2A}) = -E/KT + \text{Ln}(T_{2B} - T_{2A}) \quad (1)$$

(equation de Hendrickson et Bray). Elle montre que la variation de $\text{Ln}(T_2 - T_{2A})$ en fonction de l'inverse de la température est linéaire. La pente de cette droite donne l'énergie d'activation thermique. L'ordonnée à l'origine $\text{Ln}(T_{2B} - T_{2A})$ conduit aux valeurs de $T_{2B} = 1/B$.

B , largeur de raie lorentzienne, représente les interactions dipolaires subies par un atome de lithium qui diffuse. La valeur de B dépend du processus de diffusion. Celle-ci sera d'autant plus faible que le chemin diffusionnel est plus long, puisqu'un parcours à longue distance tend à éliminer les interactions dipôle-dipôle.

Le temps de relaxation rigide T_{2A} n'est plus défini simplement comme la constante de temps de la décroissance exponentielle dans le domaine de diffusion. Nous avons pris:

$$T_{2A} = \frac{1}{\langle \Delta\omega \rangle}$$

qui correspond expérimentalement à la limite inférieure du temps de relaxation T_2 lorsque la diffusion est évanouissante.

La Fig. 3 donne, à chaque composition de la phase Li_8SnP_4 , les variations de $(T_2 - T_{2A})$ en fonction de $1/T$ pour chacun des sous-réseaux de lithium.

Sous-réseau I. Temps de relaxation courts

Les valeurs de E et du paramètre B de l'analyse de Hendrickson et Bray sont données dans le Tableau I. La comparaison avec les valeurs trouvées pour Li_3N ($E = 0.57$ eV, $B = 2 \times 10^{-12}$ kHz) (3) indiquent un processus diffusionnel à courte distance; les faibles énergies d'activation thermique impliquant de petites barrières de potentiel s'accordent avec les fortes valeurs de B résultant elles-mêmes de déplacements limités des atomes de lithium. Nous remarquons que la composition $\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.14}\text{P}_4$ présente des caractéristiques sensiblement différentes de celles des deux autres compositions dans le

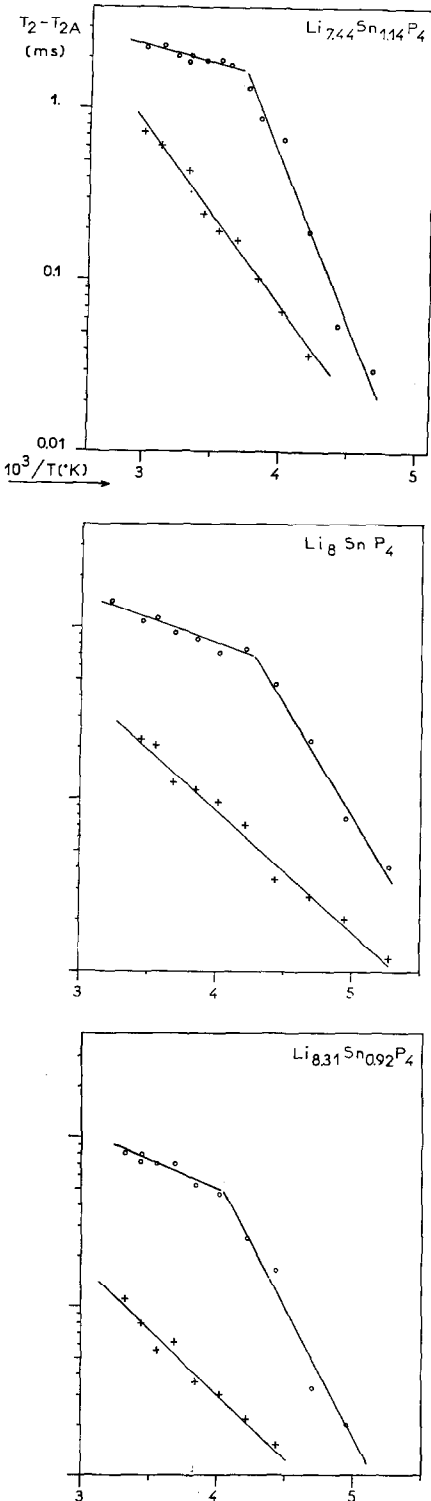


TABLEAU I

Composition	E (eV)	B (kHz)
$Li_{7.44}Sn_{1.14}P_4$	0.21	1×10^{-3}
Li_8SnP_4	0.14	2×10^{-2}
$Li_{8.31}Sn_{0.92}P_4$	0.15	2.8×10^{-2}

sens de plus grands déplacements des atomes de lithium.

Sous-réseau II. Temps de relaxation longs

Nous observons un comportement analogue quelle que soit la composition du phosphore: les variations de $(T_2 - T_{2A})$ présentent une discontinuité à des températures différentes suivant la stoechiométrie qui traduit l'existence de deux processus thermiques différents. Les résultats expérimentaux portés dans le Tableau II font apparaître que le processus diffusionnel "basses températures" s'effectue à moyenne distance, les valeurs de B observées sont notamment intermédiaires entre celles du premier sous-réseau de lithium et celles relevées par Hendrickson et Bray pour Li_3N ou les verres $(Li_2O-B_2O_3)$; un processus à plus longue distance augmentant les barrières de potentiel à franchir, nous relevons effectivement des énergies d'activation supérieures à celles du sous-réseau I. Nous remarquons également que la composition $Li_{7.44}Sn_{1.14}P_4$ diffère des deux autres dans le même sens que celui constaté pour le sous-réseau I, les déplacements du lithium y apparaissent plus importants.

TABLEAU II

Composition	Basses températures		Discontinuité θ (°K)	Hautes températures	
	E (eV)	B (kHz)		E (eV)	B (kHz)
$Li_{7.44}Sn_{1.14}P_4$	0.39	3.3×10^{-8}	268	0.04	0.11
Li_8SnP_4	0.26	4.1×10^{-6}	235	0.05 ₅	0.09
$Li_{8.31}Sn_{0.92}P_4$	0.31	1.3×10^{-6}	248	0.07	0.08

FIG. 3. Variation des temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température.

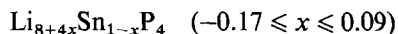
Au-dessus de la température de discontinuité θ , nous notons un processus thermique à très faible énergie d'activation, en même temps la forte valeur du paramètre B implique un processus diffusif de faible amplitude, c'est-à-dire que le libre parcours moyen des lithiums y est plus petit.

L'observation aux hautes températures du processus thermique à plus faible énergie d'activation est paradoxal du point de vue thermodynamique. Notons que Hendrickson et Bray ont rencontré ce même phénomène avec les verres (Li_2O , B_2O_3).

Le fait que nous observons une température de discontinuité pour un seul des deux sous-réseaux de lithium nous conduit à penser que les deux types de lithium sont indépendants et qu'il n'existe pas d'interaction forte entre eux. En effet, si de telles interactions existaient, nous devrions retrouver une discontinuité à la même température pour chaque type de lithium, ce qui n'est pas le cas.

III. Discussion

Structure du phosphore. Le phosphore ternaire de lithium et d'étain cristallise dans le système cubique, groupe d'espace $P\bar{4}3n$, avec un paramètre $a = 11.95 \text{ \AA}$. La maille contient huit motifs:



L'empilement des atomes consiste en une surstructure de l'antifluorine avec une répartition ordonnée des atomes d'étain sur les sites tétraédriques. Ceux-ci occupent les sites 2a) d'environnement cubique, puis les sites 6c) et 6d) d'environnement quadratique en saturant préférentiellement les sites 6c) (Fig. 4).

L'étain est lié de façon covalente au phosphore, l'ensemble Sn-P formant une matrice

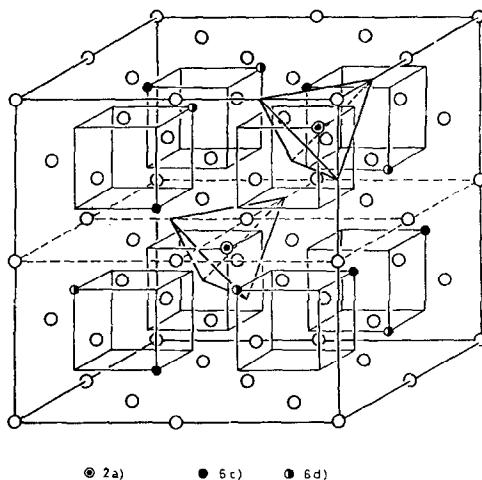


FIG. 4. Structure du phosphore: Li_8SnP_4 (l'origine des coordonnées se trouve en $-\frac{1}{8}, -\frac{1}{8}, -\frac{1}{8}$ par rapport au centre de la maille).

rigide dans laquelle le lithium peut diffuser à haute température.

La stoechiométrie impose que le lithium occupe en partie les interstices octaédriques de la structure antifluorine. La symétrie cristallographique est telle qu'il n'en existe que deux types:

- (i) les sites 8e) avec $x \sim -1/8$ entourant les sites 2a) et représentés sur la Fig. 4.
- (ii) les sites 24i) avec: $x \sim 1/8, y \sim 1/8$ et $z \sim 3/8$ entourant les sites 6c) et 6d).

La spectrométrie Mössbauer (^{119}Sn) permet de localiser à basse température (100°K) les atomes de lithium sur certains de ces sites et de proposer un modèle idéal de structure.

Le Tableau III donne pour les trois compositions étudiées les répartitions de l'étain sur les sites tétraédriques et celle du lithium sur les sites octaédriques, le reste du lithium occupant les sites tétraédriques autres que les sites 2a), 6c) et 6d).

TABLEAU III

Composition	Etain (tetra)			Lithium (octa)		Ecart à l'antifluorine $\text{Li}_2^{\text{Te}}\text{P}$
	2a)	6c)	6d)	8e)	24i)	
$\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.14}\text{P}_4$	2	6	1.1	8	1.5	$(\text{Li},\text{Sn})_{1.85}^{\text{Te}}\text{Li}_{0.30}^{\text{Oct}}\text{P}$
Li_8SnP_4	2	6	—	8	6	$(\text{Li},\text{Sn})_{1.81}^{\text{Te}}\text{Li}_{0.44}^{\text{Oct}}\text{P}$
$\text{Li}_{8.31}\text{Sn}_{0.92}\text{P}_4$	2	5.4	—	16.5		$(\text{Li},\text{Sn})_{1.79}^{\text{Te}}\text{Li}_{0.52}^{\text{Oct}}\text{P}$

Il apparaît que les 2 sous-réseaux de lithium observés en RMN correspondent respectivement aux lithiums octaédriques et aux lithiums tétraédriques.

D'une part, les populations relatives de chaque sous-réseau estimées expérimentalement correspondent à celles des deux types de lithiums. Ainsi, à la composition Li_3SnP_4 , la proportion calculée des lithiums octa est de 0.22 pour une valeur expérimentale de l'ordre de 0.3.

D'autre part, les second-moments observés s'accordent avec l'importance des interactions dipolaires que nous pouvons prévoir à partir du modèle idéal. En effet, le second moment mesure essentiellement les interactions dipolaires directes ${}^7\text{Li}-{}^7\text{Li}$, les interactions indirectes ${}^7\text{Li}-{}^{31}\text{P}$ sans être négligeables sont beaucoup plus faibles. Par ailleurs, dans le calcul du second moment, du fait de la décroissance très rapide en r^{-6} des interactions dipolaires en fonction des distances interatomiques, il suffit d'apprécier la contribution des lithiums premier-voisins. Or chaque lithium octa est au centre d'un cube formé par huit sites tétra, cependant que chaque lithium tétra est centre d'un tétraèdre formé par quatre sites octa; compte tenu des taux d'occupation respectifs de chaque site, le second moment le plus élevé correspond effectivement aux lithiums octaédriques qui ont un nombre moyen de lithiums premier-voisins de l'ordre de 6 alors qu'il n'est que de l'ordre de 2 pour les lithiums tétraédriques.

Chemins de diffusion. L'encombrement des atomes dans cette structure conditionne les chemins de diffusion. Nous évaluerons les tailles des différents atomes au milieu du domaine de stoechiométrie du phosphure, c'est-à-dire à la composition Li_3SnP_4 . Chaque atome d'étain étant lié de façon covalente à quatre atomes de phosphore et compte tenu du caractère très électropositif du lithium, nous sommes conduits au modèle: $\text{Li}_8^+\text{SnP}_4^{2-}$. La forte taille de l'anion phosphore ($r_{\text{P}^{2-}} \simeq 1.8 \text{ \AA}$) fait que les chemins de diffusion les plus probables pour le lithium ($r_{\text{Li}^+} \simeq 0.7 \text{ \AA}$) passent le long des diagonales du cube reliant un site tétra à un site octa et réciproquement (Fig. 5); les chemins directs tétra \rightarrow tétra ou octa \rightarrow octa impliquent le

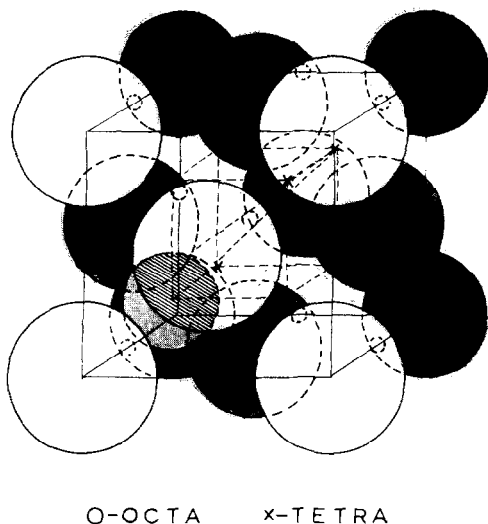


FIG. 5. Chemins de diffusion dans le réseau du phosphure.

passage exactement entre deux atomes de phosphore et ils apparaissent de ce fait très peu probables.

Ainsi chacun des sous-réseaux de lithium fournit à l'autre les interstices permettant la diffusion. Cela expliquerait pourquoi nous n'observons qu'un processus de diffusion à courte distance pour les lithiums octa. En effet, il y a peu de lacunes tétraédriques, un lithium octa diffusant par l'intermédiaire d'une première lacune tétra a une faible probabilité d'en rencontrer une autre immédiatement voisine et de poursuivre son saut. Au contraire, le plus grand nombre de lacunes octaédriques autorise, aux mêmes températures, un processus diffusionnel à moyenne distance des lithiums tétra.

Anomalie de diffusion des lithiums tétraédriques. Nous avons déjà relevé le comportement particulier des lithiums tétra. aux hautes températures; nous en avons déduit l'indépendance des processus diffusionnels affectant chaque sous-réseau de lithium. Comment peut-on expliquer cette anomalie?

Observons d'abord que le processus de plus grande énergie d'activation apparaissant le premier, cela signifie que l'énergie des lithiums est suffisante dès les basses températures pour qu'une diffusion à moyenne distance puisse s'établir. A haute tempéra-

ture, ce processus serait gêné par les vibrations du réseau cristallin de sorte que seule reste possible une diffusion à courte distance. Effectivement, la spectrométrie Mössbauer de l'étain 119 dans le phosphure Li_8SnP_4 (7) met en évidence une interaction lithium-étain à partir d'une température voisine de la température de discontinuité observée par RMN. Cette interaction se manifeste par une agitation des atomes d'étain, sur leur site cristallographique, supérieure à l'agitation thermique prévue par le modèle de Debye.

Il apparaît qu'à partir d'un certain seuil les vibrations thermiques propres de l'étain réduisent la taille des interstices diffusionnels les plus proches, à savoir les interstices octaédriques, à tel point que le passage des atomes de lithium y est perturbé. Les barrières de potentiel correspondant au processus diffusionnel initial à moyenne distance s'élèvent et ne permettent plus que des déplacements à très courte distance pour le lithium.

La constatation faite avec la seule composition Li_8SnP_4 pour laquelle l'étude Mössbauer a été détaillée se généralise aux deux autres compositions où les résultats Mössbauer, compte tenu des incertitudes expérimentales, s'accordent avec les résultats RMN plus précis.

Le Tableau IV résume pour chacune des compositions du phosphure les paramètres de la spectrométrie Mössbauer.

La température de Debye de l'étain est déterminée aux basses températures avant que ne débute la diffusion du lithium. Ce paramètre est fonction inverse de l'agitation thermique des atomes d'étain: une augmentation de l'agitation thermique entraîne une diminution de la température de Debye. La phase de composition $\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.14}\text{P}_4$ s'écarte sensiblement des deux autres, l'agitation

thermique de l'étain dans le réseau rigide y est plus importante. Ce résultat s'accorde avec le fait qu'il s'agit du réseau présentant le maximum de lacunes, c'est-à-dire que l'étain y est soumis au minimum de contraintes stériques. Inversement, dans le domaine de diffusion, l'interaction entre le lithium et l'étain ne se produira que pour des vibrations plus importantes du réseau, c'est-à-dire à plus haute température. La température de discontinuité pour cette composition (268°K) est effectivement la plus élevée de toutes celles observées.

Le paramètre $2W'o/\Delta T$, évalué en unités de $6 \text{ Er}/k\theta^2$ (1), traduit globalement l'intensité des interactions lithium-étain. La proportion des lithiums octaédriques étant faible, ce paramètre ne concerne pratiquement que la diffusion des lithiums tétraédriques. Nous remarquons que l'intensité des interactions lithium-étain est liée à la température de discontinuité: l'intensité est d'autant plus forte que la température de discontinuité est basse, c'est-à-dire que l'interaction est d'autant plus importante qu'elle se produit à plus basse température, ce qui est le cas pour la composition Li_8SnP_4 .

La RMN nous a permis une étude détaillée de la diffusion du lithium dans ces composés. L'étude Mössbauer permet de compléter cette approche. La conjonction de ces deux techniques, quand elle est possible, semble un moyen de choix pour l'étude du comportement microdynamique des atomes dans les cristaux. L'anomalie constatée dans la variation de l'énergie d'activation du processus de diffusion devrait être précisée par d'autres techniques comme l'étude de la conductibilité électrique, ce qui a déjà été fait par Hendrickson et Bray (3) sur les verres (Li_2O , B_2O_3) qui présentent la même anomalie de comportement.

TABLEAU IV

Composition	Température de Debye de l'étain (°K)	Température de début de diffusion (°K)	Température d'interaction Li-Sn (°K)	$2W'o/\Delta T$
$\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.14}\text{P}_4$	221	150 ± 10	240 ± 30	0.22
Li_8SnP_4	241	180 ± 5	240 ± 10	1
$\text{Li}_{8.31}\text{Sn}_{0.92}\text{P}_4$	238	180 ± 20	230 ± 30	0.37

Références bibliographiques

1. J. P. MOTTE ET N. N. GREENWOOD, *J. Solid State Chem.*, **13**, 41-48 (1975).
2. A. ABRAGAM, "Les principes du Magnétisme Nucléaire," chap. 5, PUF, Paris, 1961.
3. J. R. HENDRICKSON ET P. J. BRAY, *J. Mag. Res.* **9**, 341 (1973).
4. A. EL MASLOUT, J. P. MOTTE, ET C. GLEITZER, *J. Solid State Chem.* **7**, 250 (1973).
5. H. Y. CARR ET E. M. PURCELL, *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954).
6. S. MEIBOOM ET D. GILL, *Rev. Sci. Instrum.* **29**, 688 (1958).
7. J. P. MOTTE, A. EL MASLOUT, ET N. N. GREENWOOD, International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, Bendor, France, Sept. 1974.