

## Mouvement du lithium dans deux nouvelles familles d'électrolytes solides: Les boracites $\text{Li}_{4+x}\text{B}_7\text{O}_{12+x/2}\text{Cl}$ et les halogénoborates de lithium vitreux

G. VILLENEUVE, P. ECHEGUT, J. M. REAU, A. LEVASSEUR, ET J. C. BRETHOUS

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France*

Received June 27, 1978, in revised form December 7, 1978

Les boracites  $\text{Li}_{4+x}\text{B}_7\text{O}_{12+x/2}\text{Cl}$  et les verres de composition  $\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_2\text{O}-y\text{LiCl}$  ont été étudiés par RMN continue et pulsée entre 130 et 500°K. Au-dessus de 160°K le spectre de  $^7\text{Li}$  est constitué de deux raies: l'une large due aux ions  $\text{Li}^+$  rigides et l'autre étroite due aux ions  $\text{Li}^+$  diffusant avec une fréquence de saut plus grande que la fréquence dipolaire. L'énergie d'activation déduite des mesures de temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  est inférieure à celle donnée par la variation de la conductivité du lithium avec la température. A basse température le comportement de  $T_1$  en fonction de la fréquence est en désaccord avec le modèle de BPP. Le processus de diffusion peut être expliqué par l'existence d'une distribution des barrières d'énergie entre deux sites voisins.

The boracites  $\text{Li}_{4+x}\text{B}_7\text{O}_{12+x/2}\text{Cl}$  and the related  $\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_2\text{O}-y\text{LiCl}$  glasses have been studied by cw and pulsed NMR between 130 and 500°K. Above 160°K the  $^7\text{Li}$  spectrum is composed of two lines: a broad one due to nonmobile  $\text{Li}^+$  ions and a narrow one due to diffusing  $\text{Li}^+$  with a hopping frequency greater than the dipolar frequency. The activation energy deduced from spin-lattice relaxation time measurements ( $T_1$ ) is lower than that given by variation of conductivity with temperature. At low temperature  $T_1$  disagrees with the BPP prediction ( $T_1 \sim \omega_c^2$ ). The diffusion process may be explained by the existence of a distribution of the local energy barriers.

### I. Introduction

L'étude des propriétés de transport du lithium dans la boracite  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  et les halogénoborates vitreux de composition  $\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_2\text{O}-y\text{LiCl}$  a montré que ces matériaux possédaient une conductivité ionique élevée (1, 2). Leurs performances électriques les placent parmi les meilleurs conducteurs du lithium actuellement connus.

Parallèlement aux mesures de conductivité, la RMN est une technique de choix pour l'étude des mouvements atomiques. En l'absence d'impuretés magnétiques, pour un isolant électronique, les principales inter-

actions sont les interactions magnétiques dipolaires entre noyaux: l'influence de tous les spins nucléaires entourant un spin donné se traduit par un champ local  $H_L$  différent pour chacun et dont la répartition statistique est à l'origine de la largeur de la raie de résonance  $\nu_D$  et de sa forme sensiblement gaussienne. La grandeur correspondante "en impulsions" est le temps de relaxation spin-spin  $T_2$  qui est d'autant plus court que ces interactions sont plus fortes.

Si nous admettons que les ions considérés sont animés de mouvements caractérisés par un temps de corrélation  $\tau_c$  ( $\tau_c$  est de l'ordre de la durée moyenne de saut d'un atome), le

champ local  $H_L$  va fluctuer rapidement, puisqu'au bout de  $\tau_c$  un spin se trouve sur un site voisin où il voit un champ local différent. Dans l'hypothèse où les sauts sont thermiquement activés,  $\tau_c$  est donné par la relation:

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/kT),$$

dans laquelle  $E_a$  représente l'énergie d'activation du mouvement.

Lorsque la température augmente, le temps de saut diminue donc. Il en résultera une modification de la largeur de raie et des temps de relaxation spin-réseau ( $T_1$ ) et spin-spin ( $T_2$ ). Le mouvement entraîne un rétrécissement de la raie (ou ce qui revient au même une augmentation de  $T_2$ ) lorsque  $1/\tau_c$  devient supérieur à  $\omega_D = 2\pi\nu_D$ , et un minimum pour  $T_1$  lorsque  $1/\tau_c$  est de l'ordre de  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ . Ces deux effets se manifesteront donc pour des valeurs de  $\tau_c$  très différentes ( $\tau_c \approx 10^{-4}$  à  $10^{-5}$  sec dans le premier cas,  $\tau_c \approx 10^{-7}$  à  $10^{-8}$  sec dans le second) et par conséquent à des températures différentes.

Les valeurs précises de  $\tau_c$  dépendront du modèle qui sert de base à l'interprétation du mouvement. Le plus simple est celui de Bloembergen *et al.* (3) ou BPP, basé sur la théorie des liquides visqueux. On suppose que le mouvement est isotrope et qu'il n'existe qu'un processus de diffusion défini par un seul temps de corrélation et une seule barrière d'énergie entre deux positions d'équilibre. Dans ce modèle le temps de relaxation spin-réseau varie suivant la relation:

$$\frac{1}{T_1} = C \left( \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right),$$

où  $C$  est une constante qui dépend de la structure. Cette fonction comporte un maximum (c'est-à-dire un minimum pour  $T_1$ ) lorsque  $\omega_0 \tau_c = 0,62$ . De part et d'autre de cette valeur, deux cas limites peuvent être envisagés:

—aux basses températures: mouvements lents ( $\omega_0^2 \tau_c^2 \gg 1$ )

$$T_1 = \frac{\omega_0^2}{2C} \tau_c = \frac{\omega_0^2}{2C} \tau_0 \exp(E_a/kT)$$

—aux températures élevées: mouvements rapides ( $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$ )

$$T_1 = \frac{1}{5C\tau_c} = \frac{1}{5C\tau_0} \exp(-E_a/kT).$$

De part et d'autre du minimum de  $T_1$ , la variation du logarithme de  $T_1$  avec l'inverse de la température absolue est constituée dans ces conditions de deux branches rectilignes symétriques dont la pente donne l'énergie d'activation du mouvement.

## II. Matériaux

La boracite de lithium  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  est caractérisée par une structure comportant un réseau d'hôte covalent ( $\text{B}_7\text{O}_{12}$ ) à tunnels tridimensionnels (4). Trois atomes de lithium occupent des sites octaédriques (taux d'occupation 100%), le quatrième occupe un site tétraédrique (taux d'occupation 25%). Comme cette structure le laissait prévoir, la conductivité du lithium est élevée. Dans les solutions solides  $\text{Li}_{4+x}\text{B}_7\text{O}_{12+x/2}\text{Cl}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), la conductivité isotherme diminue lorsque le taux en lithium augmente au fur et à mesure que diminue le nombre de lacunes tétraédriques disponibles.

Le système  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-LiCl}$  présente un vaste domaine vitreux de formule générale  $\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_2\text{O-yLiCl}$  ( $0 \leq x \leq 0,85$  et  $0 \leq y \leq 0,85$ ) (2) (Fig. 1). Pour certaines valeurs du couple  $x-y$  ces matériaux sont également des conducteurs du lithium de performances élevées. Levasseur *et al.* (5) ont montré que la conductivité était d'autant plus forte que le taux de  $\text{Li}_2\text{O}$  présent, mais surtout celui de  $\text{LiCl}$  étaient plus importants (Fig. 2).

## III. Techniques expérimentales

Les spectres RMN à onde continue ont été obtenus à 30 MHz avec un spectromètre à

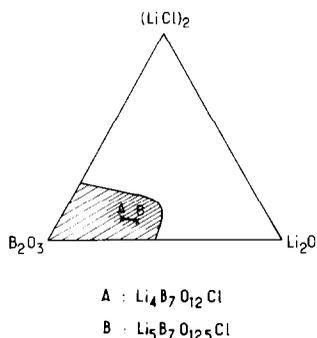


FIG. 1. Domaine d'existence des verres dans le système  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{LiCl}$ .

fréquence variable Bruker SWL 100 associé à un électroaimant Drusch qui donne une homogénéité de champ magnétique dans le volume occupé par l'échantillon de  $\Delta H/H \approx 10^{-5}$ .

Les mesures de temps de relaxation ont été effectuées sur un spectromètre à impulsions Bruker SXP 100. Les temps de relaxation spin-spin ont été déterminés à partir du signal de précession libre suivant une impulsion de  $90^\circ$ .

Les valeurs de  $T_1$  ont été obtenues à partir des séquences d'impulsions classiques donnant l'évolution de la précession libre après deux impulsions séparées par un temps  $t$  ( $90^\circ-t-90^\circ$  ou  $180^\circ-t-90^\circ$ ). Nous avons vérifié que les deux séquences donnaient le même résultat.

L'appareillage est constitué de telle sorte que la durée d'une impulsion de  $90^\circ$  est pour le noyau  $^7\text{Li}$  de  $2,5 \mu\text{sec}$  à 20 MHz. La valeur de  $H_1$  est alors de 60 G. Dans ces conditions le temps mort de l'électronique est de l'ordre de  $20 \mu\text{sec}$ .

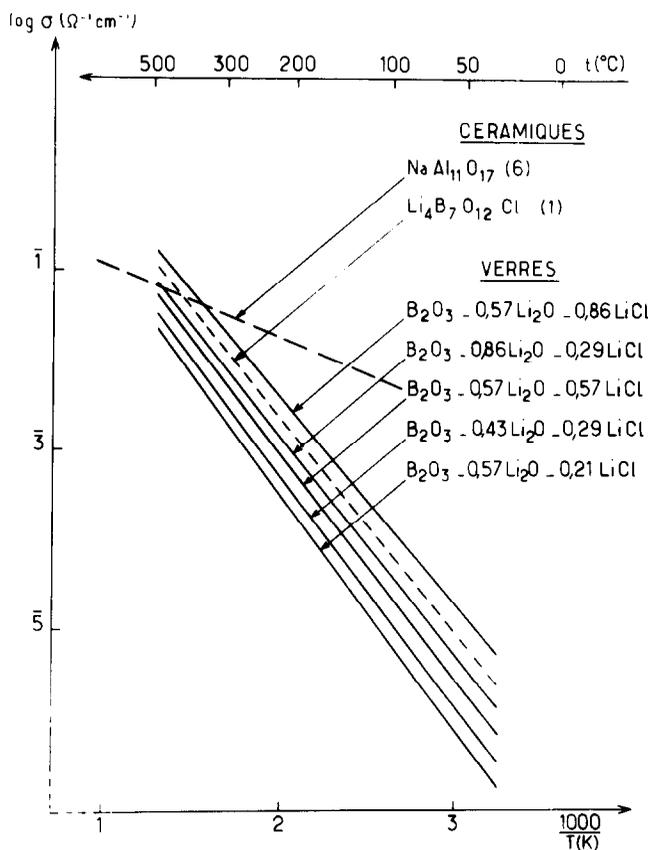


FIG. 2. Conductivité des verres pour quelques compositions.

Un dispositif de variation thermique à circulation d'azote gazeux, construit au laboratoire par l'un d'entre nous (P.E.), permet de travailler entre 100 et 500°K.

Les échantillons utilisés sont ceux qui ont servi aux mesures de conductivité. Les boracites de lithium  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  et  $\text{Li}_5\text{B}_7\text{O}_{12,5}\text{Cl}$  ont été préparées par synthèse directe à 800°C à partir des oxydes  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  et du chlorure  $\text{LiCl}$  en proportions convenables (1). Les verres ont été préparés à partir des mêmes constituants portés à fusion vers 900°C et trempés (2).

#### IV. Résultats obtenus

Les mesures de largeurs de raie, de  $T_2$  et de  $T_1$  ont été effectuées sur les boracites cristallisées  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  et  $\text{Li}_5\text{B}_7\text{O}_{12,5}\text{Cl}$  et sur les verres  $\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_2\text{O}-y\text{LiCl}$  pour  $x = 0,46$ ,  $y = 0,08$  et  $x = 0,56$ ,  $y = 0,56$  (bon conducteur).

##### 1. Largeurs de raies

Le spectre de  $^7\text{Li}$  dans  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  est constitué en dessous de 140°K d'une raie large unique de forme proche d'une gaussienne (Fig. 3a). Au fur et à mesure que la température augmente, la raie fine se développe au détriment de la précédente (Figs. 3b à 3f).

Ce phénomène traduit le fait que l'échange n'est pas complet entre les noyaux de lithium, certains occupent un site donné du réseau pendant un temps supérieur à  $1/2\pi\nu_D = 2,5 \times 10^{-5}$  sec, les autres étant animés au contraire de mouvements plus rapides. La Fig. 4 semble montrer que la proportion de ces derniers augmente avec la température sans que l'on puisse l'évaluer quantitativement. Cependant, ce comportement pourrait également être attribué à la relaxation croisée entre lithiums lents et lithiums rapides qui entraînerait une augmentation de l'intensité de la raie fine avec la température sans pour autant que les proportions d'ions fixes et d'ions mobiles soient

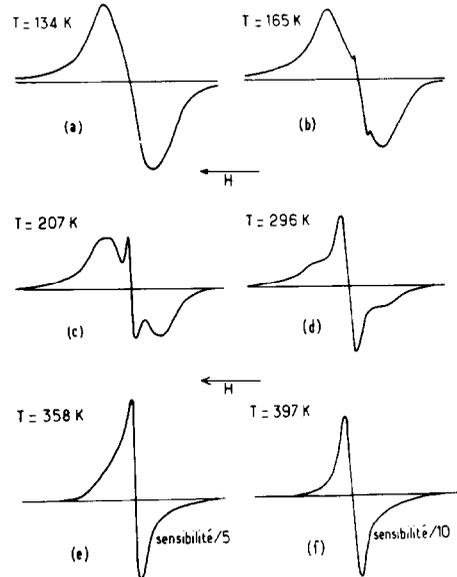


FIG. 3. Dérivées du signal d'absorption de  $^7\text{Li}$  dans  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  en fonction du champ à température croissante.

modifiés. Ce phénomène a été mis en évidence dans  $\text{LaF}_3$  par Goldman et Shen (6), mais en raison du rapport signal sur bruit insuffisant les expériences de relaxation croisée n'ont pas pu être réalisées sur nos échantillons.

La boracite  $\text{Li}_5\text{B}_7\text{O}_{12,5}\text{Cl}$ , terme limite de la solution solide a un comportement

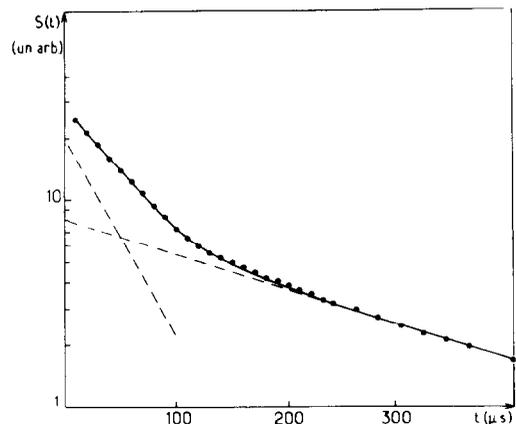


FIG. 4. Signal de précession libre de la boracite  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  à 356°K (les pointillés représentent sa décomposition).

différent dans la gamme de température explorée. La largeur de raie en réseau rigide ( $\nu_D = 8$  kHz) est supérieure à celle observée pour  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ , phénomène lié à l'augmentation des interactions dipolaires lithium-lithium. D'autre part, ce n'est qu'à partir de  $440^\circ\text{K}$  qu'apparaît la raie fine observée dès  $160^\circ\text{K}$  pour  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ . Ce dernier résultat est tout à fait en accord avec les mesures de conductivité (1).

La résonance de  $^7\text{Li}$  a été étudiée par ailleurs entre  $120$  et  $440^\circ\text{K}$  pour des verres de composition  $\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_2\text{O}-y\text{LiCl}$  dans le domaine d'existence desquels se trouve le segment  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}-\text{Li}_5\text{B}_7\text{O}_{12,5}\text{Cl}$ . Ces verres ont un comportement analogue à celui des boracites cristallisées: raie large unique à basse température ( $\nu_D \approx 6$  kHz) disparaissant progressivement à température croissante au profit d'une seconde raie de plus en plus fine. L'apparition de la raie fine pour un même taux en  $\text{Li}_2\text{O}$  s'effectue à une température d'autant plus basse que la quantité de  $\text{LiCl}$  présent est plus élevée. Ces résultats sont en tout point conformes aux mesures de conductivité effectuées sur les mêmes échantillons (Fig. 2).

Pour aller plus avant dans l'interprétation des mouvements nous avons étudié l'évolution des temps de relaxation.

## 2. Temps de relaxation

(a) *Relaxation spin-spin* ( $T_2$ ). La précession libre suivant une impulsion de  $90^\circ$  a été déterminée en fonction de la température pour la boracite  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  et pour un verre de composition  $1\text{B}_2\text{O}_3-0,56\text{Li}_2\text{O}-0,56\text{LiCl}$  (que nous appellerons  $1-0,56-0,56$ ).

La décroissance de la précession libre correspondant à une raie gaussienne n'étant pas exponentielle, il faut trouver une définition pour  $T_2$  qui ne corresponde plus à la constante de temps de la décroissance. On peut relier  $T_2$  à la largeur de raie observée en "onde continue" par les relations de cor-

respondance suivantes:

$$\text{raie gaussienne: } \nu_D \approx \frac{1}{T_2(2\pi)^{1/2}},$$

$$\text{raie lorentzienne: } \nu_D = \frac{1}{T_2\pi^{3/2}}.$$

Tant pour les boracites que pour les verres, le signal de précession libre observé laisse apparaître deux temps de relaxation à toutes les températures étudiées (Fig. 4). Il est possible de séparer les deux contributions (au moins d'une manière approximative) dans la mesure où l'on admet que la décroissance relative aux atomes de lithium mobiles est exponentielle. Le signal global est alors dû à la superposition d'un temps  $T_2$  court ( $\approx 50$   $\mu\text{sec}$ , ce qui correspond à  $\nu_D \approx 8$  kHz) sensiblement constant avec la température, qui traduit la contribution des lithiums "fixes," et d'un temps  $T_2$  plus long relatif aux lithiums "mobiles" qui augmente avec la température. La séparation à température donnée des deux contributions est effectuée à titre d'exemple à la Fig. 4 pour la boracite  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  à  $356^\circ\text{K}$ .

Compte tenu de l'influence de l'inhomogénéité du champ  $H_0$  qui n'est plus négligeable aux hautes températures, une estimation de l'énergie d'activation à partir de l'évolution des largeurs de raies (ou du temps  $T_2$  "long") serait illusoire.

(b) *Relaxation spin-réseau*. L'évolution des temps de relaxation spin-réseau avec la température est représentée à la Fig. 5 à titre d'exemple pour deux compositions d'halogénoborates vitreux. Le minimum qui caractérise  $T_1$  (d'après le modèle BPP) lorsque le temps de saut devient de l'ordre de  $1/2\pi\nu_0$  n'est pas atteint à  $T = 500^\circ\text{K}$  lorsque  $\nu_0 = 20$  MHz ( $\tau_c = 0,5 \times 10^{-8}$  sec). Toutefois lorsqu'on opère à plus faible fréquence ( $\nu_0 = 4,5$  MHz) il semble que l'on tende vers le minimum de  $T_1$  à cette température, sans qu'apparaisse cependant la branche de haute température. Le temps de corrélation du mouvement à  $500^\circ\text{K}$  (temps moyen de

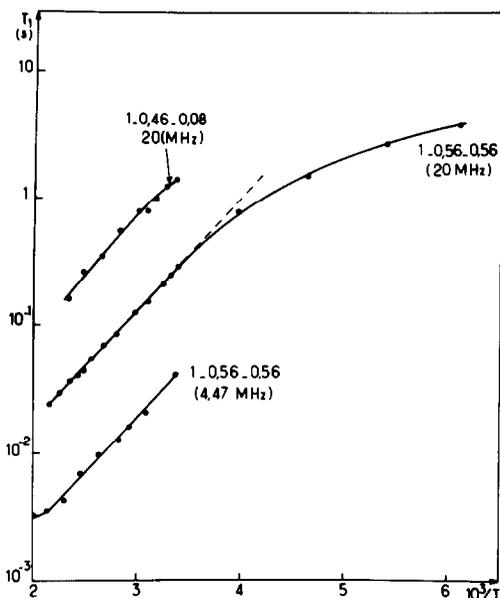


FIG. 5. Variation du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  avec la température pour des verres de diverses compositions.

saut) peut alors être estimé à  $\tau_c \approx 2 \times 10^{-8}$  sec.

Les énergies d'activation obtenues à l'aide du modèle BPP à partir de la branche de basse température sont représentées au Tableau I et comparées aux énergies déterminées par conductivité.

Elles sont nettement inférieures à celles obtenues par mesures de conductivité.

## V. Discussion

L'écart observé entre les énergies d'activation déterminées à partir de nos hypothèses relatives à  $T_1$  et les droites de conductivité est un phénomène relativement

TABLEAU I

Matériau	$E_a(T_1)$	$E_a$ (conductivité)
$\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$	0,28 eV	0,49 eV
Verre $x = 0,46; y = 0,08$	0,22 eV	
Verre $x = 0,56; y = 0,56$	0,17 eV	0,47 eV

fréquent qui peut avoir plusieurs explications:

—La RMN et la conductivité ne sont pas toujours sensibles aux mêmes types de mouvements; alors que la RMN "voit" des mouvements à courte distance (c'est-à-dire ne mettant en jeu que quelques sites), pourvu que le temps de saut soit suffisamment rapide, la conductivité implique des mouvements à longue distance. Dans ces conditions la barrière d'énergie est plus faible pour les mouvements à courte distance.

—Il est possible également que le modèle élémentaire de type BPP ne puisse s'appliquer à nos matériaux (cette raison n'excluant pas la précédente). Il faut noter cependant que les modèles plus élaborés, mais qui ne mettent en jeu qu'un seul processus de diffusion (donc un temps de corrélation unique) conduisent tous à la même valeur de l'énergie d'activation liée à  $T_1$ . On peut alors envisager des mécanismes faisant intervenir plusieurs temps de corrélation. Dans ce cas les branches de basse et de haute températures situées de part et d'autre du minimum de  $T_1$  ne seraient plus symétriques. Un tel phénomène a été mis en évidence pour l'alumine  $\beta$  au sodium où l'énergie d'activation obtenue en appliquant le modèle BPP à la branche de basse température est pratiquement trois fois plus faible que celle déterminée par conductivité ( $E_a \approx 0,17$  eV) (7, 8). Walstedt *et al.* (8) ont interprété ces résultats sur la base d'un modèle faisant intervenir une distribution d'énergies pour les barrières de potentiel et non plus une barrière unique comme dans le modèle BPP. Il est parfaitement possible que nous nous trouvions dans un cas analogue.

On peut tester en fait la validité du modèle BPP en s'appuyant sur l'évolution de  $T_1$  dans la branche de basse température. Le modèle BPP prévoit que dans ce domaine de température  $T_1$  varie comme le carré de la

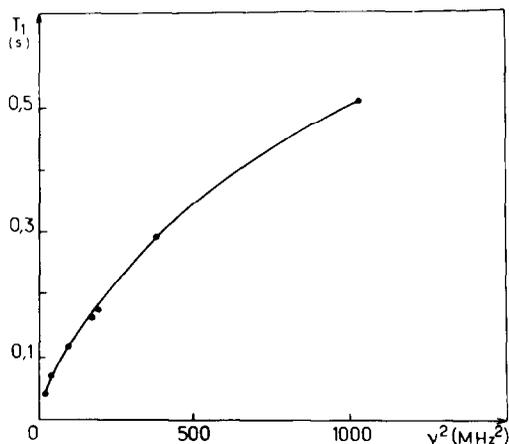


FIG. 6. Variations du temps de relaxation spin-réseau pour le verre  $1\text{B}_2\text{O}_3-0,56\text{Li}_2\text{O}-0,56\text{LiCl}$  avec la fréquence à  $300^\circ\text{K}$ .

fréquence. Comme:

$$\frac{1}{T_1} = C \left( \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right)$$

et qu'à basse température  $\omega_0^2 \tau_c^2 \gg 1$ , on peut écrire en effet:

$$T_1 = \frac{\tau_c \omega_0^2}{2C}$$

La Fig. 6 montre clairement que la variation de  $T_1$  n'est pas linéaire avec le carré de la fréquence. Le modèle BPP n'est donc pas valable et il faudrait recourir pour nos

matériaux à un modèle plus élaboré, faisant sans doute intervenir plusieurs temps de corrélations. Pour le moment malheureusement nous n'avons pas pour la branche de haute température de données qui permettraient d'énoncer des hypothèses précises.

### Remerciement

Nous remercions la DGRST pour l'aide matérielle qu'elle nous a apportée.

### Références

1. B. CALES, A. LEVASSEUR, C. FOUASSIER, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Commun.* **24**, 323 (1977).
2. A. LEVASSEUR, B. CALES, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **285**, 471 (1977).
3. N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL, ET R. V. POUND, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
4. A. LEVASSEUR, D. J. LLOYD, C. FOUASSIER, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **8**, 318 (1973).
5. A. LEVASSEUR, B. CALES, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **13**, 205 (1978).
6. M. GOLDMAN ET L. SHEN, *Phys. Rev.* **144**, 321 (1966).
7. D. JEROME ET J. P. BOILOT, *J. Phys.* **35**, L-129 (1974).
8. R. E. WALSTEDT, R. DUPREE, J. P. REMEIK, ET A. RODRIGUEZ, *Phys. Rev. B* **15**, 3442 (1977).