

## 参 考 文 献

- [1] L. F. Mollenauer, D. H. Olsen, *J. Appl. Phys.*, **46**(1975), 3109.
- [2] *Physics of Color Centers*, edited by W. B. Fowler, (1968).
- [3] M. A. Aegerter, F. Lüty, *Phys. Status Solidi*, **43**(1971), 244.
- [4] N. Nishimaki, Y. Matsusaka, Y. Doi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **33**(1972), 424.
- [5] H. Ohkusa, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **46**(1970), 11.
- [6] G. Litfin, R. Beigang, H. Welling, *Appl. Phys. Letters*, **31**(1977), 381; G. Litfin, R. Beigang, *J. Phys. E*, **11**(1978), 984.
- [7] *Laser Spectr.*, III, ed. J. L. Hall, J. L. Carlota, (1977), p. 373.
- [8] Ю. Л. Гусев, С. И. Маренников, С. Ю. Ново-жилов, *Квантовая Электроника*, **5**(1979), 1685.
- [9] D. J. Jackson, J. E. Lawler, T. W. Häusch, *Optics Commun.*, **29**(1979), 357.
- [10] К. Р. Герман, *Optics Letters*, **4**(1979), 68.
- [11] В. М. Баев, В. Ф. Тамалин, Б. А. Лобанов, Е. Ф. Мартынович, Э. А. Свириденков, А. Ф. Сучков, В. М. Хулучуров, *Квантовая Электроника*, **6**(1979), 92.
- [12] R. Beigang, G. Litfin, H. Welling, *Optics Commun.*, **22**(1977), 269.

# 超 离 子 导 体

林 磊

(中国科学院物理研究所)

## 一、引 言

普通的离子晶体,例如岩盐,在室温下的电导率为  $10^{-15}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。另一方面,存在一系列的所谓超离子导体(superionic conductor),或称快离子导体(fast ionic conductor),其离子电导率  $\sigma$  可达  $1(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,与液体电解质相近。在这类超离子导体中,电子电导率只为离子电导率的  $10^{-5}$ 。

在图 1 所列出的材料中,除 AgBr 与 AgCl 为“正常”的离子导体外,其余在高温下都属于超离子导体。从图 1 可以看出下列几个特点:(1)与一般离子导体一样,  $\sigma \approx \frac{1}{T} \exp(-E/kT)$ ;(2)与一般离子导体相反,在超离子导电相情况下,  $\sigma$  随温度的变化较慢,激活能  $E$  大约为 0.1eV/粒子,是比较小的;(3)与 AgBr 和 AgCl 在熔点时的电导率相比较,超离子导体的电导率只高一、两个数量级;(4)在一些超离子导体中,  $\sigma$  在某个温度发生转折。这些相变点可以是一级的(即  $\sigma$  有跃变)或二级的(即  $\sigma$

连续改变,但斜率有突变)。有时只有一个相变点(如 AgI),但也可能有两个(如  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ )。此外,超离子导体还有一个特点,它们的输运性质对杂质并不敏感。所有这些特点,以及下文要提到的其他方面的性质,将为我们了解超离子导体的物理图象提供线索。

超离子导体的发现,已有相当长一段时间。1834 年, Faraday 首先观察到  $\text{Ag}_2\text{S}$  固体有相当高的电导率。本世纪初,人们发现了相当数目的离子导体在  $100-200^\circ\text{C}$  之间有异常高的离子电导率。在三十年代,对超离子导体  $\alpha\text{-AgI}$  和  $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$  的研究,揭示了它们结构上的特征,但一直未引起重视。正如固体物理在过去三十年的发展历史所表明的那样,实用上的需要是推动某种材料研究的最大动力。超离子导体研究的发展也不例外。

在六十年代中期,为了提高能源的利用率,设计以电力代替汽油作动力的汽车,需要寻找一种效率高、使用方便的储电方式,超离子导体的研究才真正提到日程上来。1966 年,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  及  $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  等离子导电性很高的材料相继发现,也使这些目标变得更为实际。

超离子导体的一个主要应用是用作固体电解质(solid electrolyte)。图 2 是钠-硫电池的一个模型。超离子导体  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  在这里起通透膜的作用。这个电池的工作温度是  $300^\circ\text{C}$ , 钠与硫为液体。化学反应  $2\text{Na} + 3\text{S} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}$ , 所产生的能量直接转换为电能。能量密度约为 760

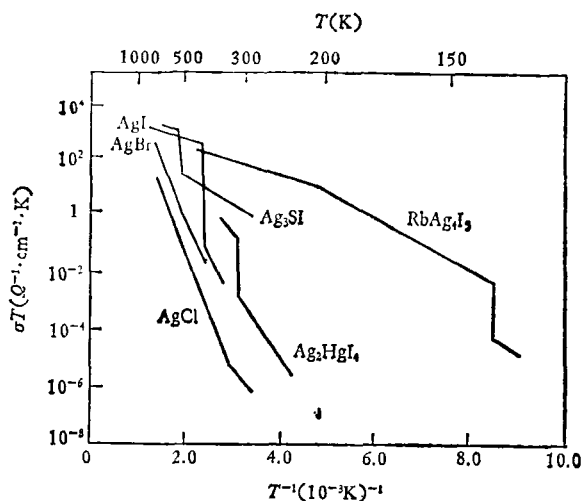


图 1 卤化银的离子电导率和温度的乘积( $\sigma T$ )与温度倒数的关系

的能量差别是很小的,  $\text{Ag}^+$  有三维的通道。

$\text{RbAg}_4\text{I}_3$  是目前在室温下最好的超离子导体 [ $\sigma \approx 0.2(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ], 它有两个相变点。在

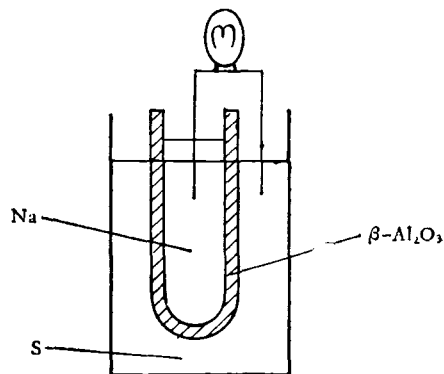


图 2 钠-硫电池

—820  $\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ , 比一般的铅酸电池高出三倍。

此外,用超离子导体作固体电化学换能器、热电器件、液体或气体探测器、离子泵、定时器、以及记忆元件等,都有广阔的应用前景。

从基础研究的角度来看,超离子导体牵涉到离子在晶格中的输运和亚点阵的熔化等问题,其相变和动力学性质都有丰富的内容。固体理论中的一些传统概念、方法等在这里都可能不再适用。这是一个极需研究和发展的领域。

另一方面,探索或合成性能较好的超离子导体材料,也是一个很有意义的课题。

## 二、材料结构

超离子导体中的导电离子可以是阳离子,也可以是阴离子。导电离子的通道可以是三维、二维或一维的。

**1. 银离子导体(三维)**  $\text{AgI}$  是有代表性的一种,结构较简单。在  $146^\circ\text{C}$  以下是纤锌矿型的六角结构— $\beta$ 相,电导率  $\sigma \approx 10^{-4}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。当温度高于  $146^\circ\text{C}$  时,转变为  $\alpha$ 相,  $\sigma$  突然增加到  $\approx 1(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,  $\text{I}^-$  组成体心立方点阵,在每一晶胞中,每一个  $\text{Ag}^+$  有三类共 21 个可能间隙位置(见图 3)。

X 射线实验表明,每个  $\text{Ag}^+$  在这 21 个间隙位置的几率大致相等,说明这三种间隙位置

122K 以下属三角晶系,122—209K 之间是菱面

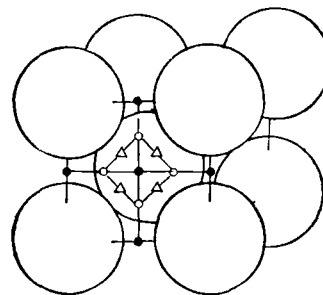


图 3  $\alpha\text{-AgI}$  结构(●,▲,○分别代表  $\text{Ag}^+$  的三类间隙位置,球为  $\text{I}^-$ )

体,209K 以上属立方晶系。在高温相中,每个晶胞中 16 个  $\text{Ag}^+$  共享有 56 个间隙位置。在 122K,  $\sigma$  有一级跃变。以往把 208K 看成二级相变点(见图 1),但 1977 年 Shapiro 等人的中子散射实验表明,这是一级相变(弹性常数  $C_{44}$  亦未见软化)。

银离子导体的系列中还有  $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_3$ ,  $\text{KAg}_5 \cdot (\text{CN})_2\text{I}_4$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{Ag}_3\text{I}$  等。后者的  $\sigma$  有一个二级跃变点。所有这些银离子导体在原则上都可用作电池,但实际应用很少,因为这些材料脆性大,温度范围窄,而银又是比较贵重的金属。所以,近年来锂离子超离子导体(比较便宜)的探索引起人们很大的注意。

**2. 碱离子导体(二维)** 高能量的化学电池要求化学反应的焓高,而分子质量较轻,碱金属正好

符合这一要求。这类材料以 $\beta$ -氧化铝为代表,其分子式为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\beta$ -氧化铝)或 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\beta''$ 氧化铝)。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 部分组成二维层状板块,以 $\text{O}^{2-}$ 作为支柱隔开, $\text{Na}^+$ 则在这些层状板块之间运动(见图4)。

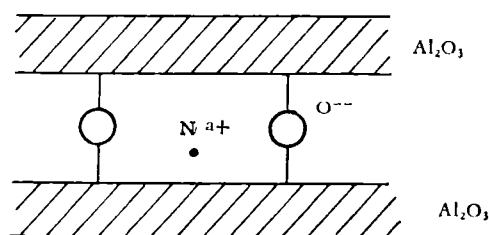


图4  $\beta$ -氧化铝结构示意图

$\beta$ -氧化铝的 $\sigma$ 随温度平缓地增加,没有相变点。若用其他离子代替 $\text{Na}^+$ ,则离子半径大小要适当,才有最佳电导率,并不是越小越好。

$\beta$ -氧化铝是目前在钠-硫电池中使用的最好的固体电解质材料,其性能与制备工艺有关,成本较高,腐蚀性强,容易破裂,所以还不是很理想的材料。

**3. 一维通道离子导体** 不少晶体都具有互不相通的一维通道,结构较简单,例如 $\text{LiAlSiO}_4$ 等。其他如碱硬锰矿型(Hollandite)结构,也是合适的超离子导体结构,其通道截面为正方格,大小适合 $\text{K}^+$ 通过,其中 $\text{K}^+$ 也可用其他离子半径较大的离子( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Pa}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 等)代换。晶体缺陷和杂质可以堵塞运动通道,因而离子运动距离短,电导率低。主晶格对运动离子的影响较小,但运动离子之间的相互作用却有决定性的影响。

**4. 阴离子导体** 在这类材料中,运动着的是阴离子,如 $\text{CaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ 等。在接近熔点时, $\text{PbF}_2$ 的 $\sigma \approx 4.7(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,是阴离子导体中电导率最高的。在 $\text{ZrO}_2$ 中,运动着的是 $\text{O}^{2-}$ , $\text{ZrO}_2$ 是较好的氧离子导体,可以做氧气的探测器,在炼钢炉或汽车发动机中,可用来自动调节燃料与空气的混合比率。

### 三、物理性质

为了研究超离子导体的物理性质,使用了

物理

喇曼散射、X射线漫散射、中子散射、核磁共振、超声衰减、电导率测量等各种手段。下面介绍几个重要的实验结果。

**1. 热学测量**  $\text{AgI}$ 的比热测量(见图5)表明,146 $^{\circ}\text{C}$ 相变点比热与 $\alpha$ 相在熔点的比热相近,同时相变时熵的变化近似等于熔化时熵的变化,说明在 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变点,有 $\text{Ag}^+$ 亚点阵的“熔化”。

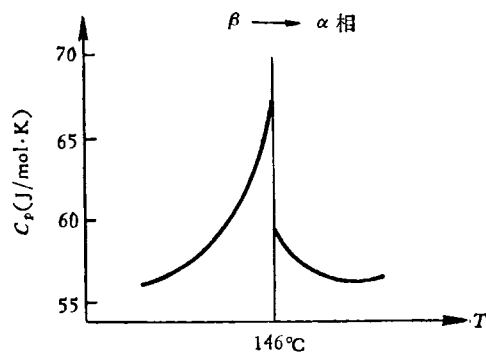


图5  $\text{AgI}$ 的比热

从 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ 的比热测量数据,间接获得各类间隙位置的能量差为0.027eV和0.042eV。

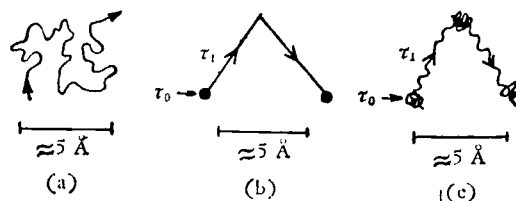


图6 不同体系中粒子运动方式的比较

- (a) 简单原子液体: 简单扩散,  $\tau_0 = 0$ ;
- (b) 氢在金属中( $\text{H-Pb}$ ): 跃迁扩散,  $\tau_1 \ll \tau_0 \approx 10^{-11}\text{sec}$ ;
- (c) 超离子导体( $\alpha - \text{AgI}$ ): 局域运动 $\times$ 跃迁扩散,  $\tau_0 \approx \tau_1 \approx 10^{-11}\text{sec}$

**2. 中子散射** 在图6中,我们比较了不同材料中有关粒子的运动方式,其中 $\tau_0$ ,  $\tau_1$ 分别为粒子在局域和跃迁两种运动中所耗费的时间。在超离子导体中,这两个时间差不多。在中子准弹性散射中,这表现为两个中心峰。宽的一个峰对应于局域运动,窄的一个峰是由跃迁运动引起(见图7)。

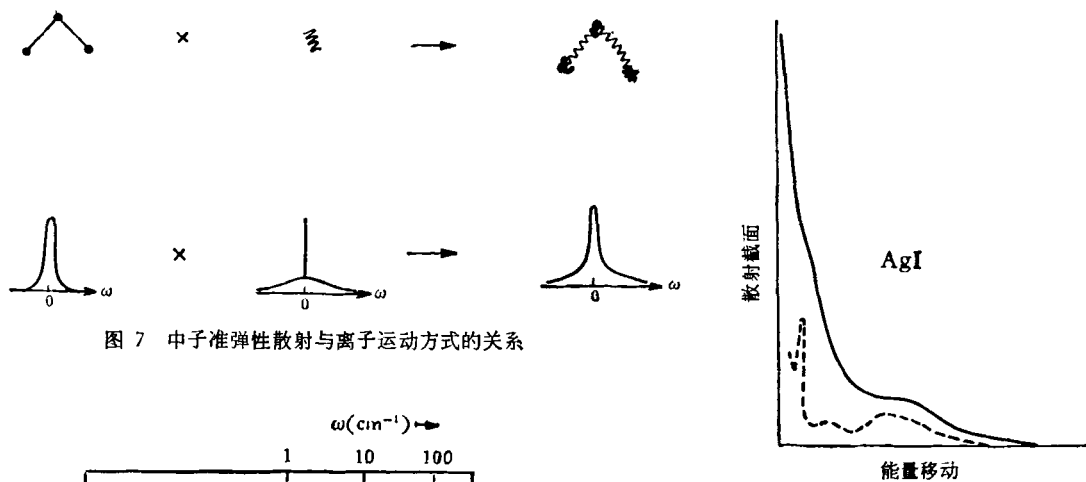


图 7 中子准弹性散射与离子运动方式的关系

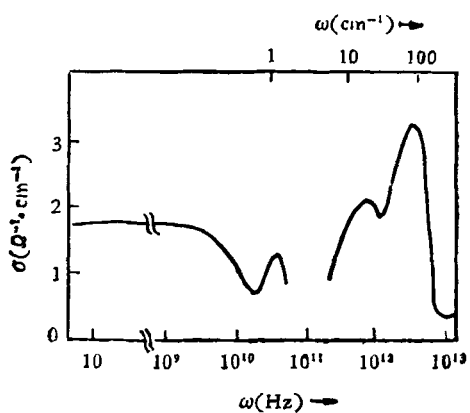


图 8 在 250°C 时  $\alpha$ -AgI 的电导率与频率的关系

**3. 电导率** 上面描述的离子局域振动给出电导率  $\sigma$  与频率  $\omega$  的关系在高频部分的一个峰, 跃迁扩散则给出在  $\omega = 0$  附近较平缓的变化. 在中间频率(对  $\alpha$ -AgI, 约为  $10^{10}$ — $10^{11}$  Hz)一般都有些结构, 其物理解释尚无最后定论.

**4. 喇曼散射** 在 AgI 的喇曼散射实验中, 低温相的共振模结构较多, 进入超离子电导相, 有一些峰突然消失. 如把温度降至低温相, 这些峰又会重现. RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> 及 KAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> 中也观察到类似情况(见图 9).

综合上面两节的讨论, 可以看出超离子导体的一些共性: (1) 超离子导体一般涉及亚晶格的“熔化”, 并有很多点阵间隙位置可供运动离子跃迁. 这些位置相互连通, 构成离子通道, 并且运动离子之间的相互作用相当重要. (2) 电导率  $\sigma$  随温度  $T$  的变化情况可分为三类(见图 10): (a) 类无相变点(如  $\beta$ -氧化铝); (b) 类有一个相变点, 相变可为一级(如 AgI)或二级

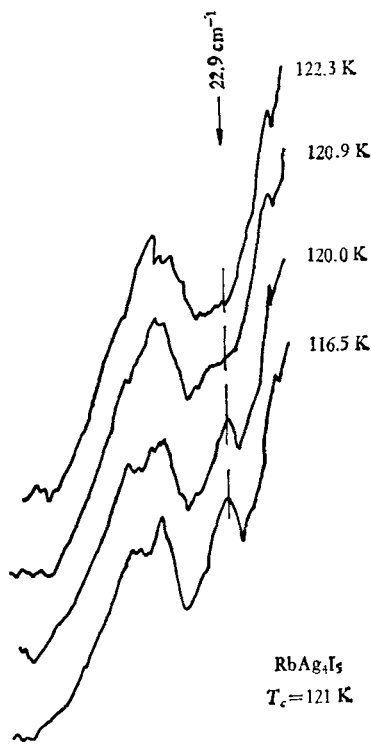


图 9 喇曼散射  
——为  $\alpha$  相; ——为  $\beta$  相

(如  $C_6H_5NHAg_3I_6$ ); (c) 类有两个相变点(如 RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>). (3) 晶格结构如有改变(如 AgI, RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>, 等), 则与电导率  $\sigma$  有同一的相变温度  $T_c$ . (4) 在喇曼散射中, 有些模式在  $T > T_c$  时突然消失, 在  $T < T_c$  时又再重现.

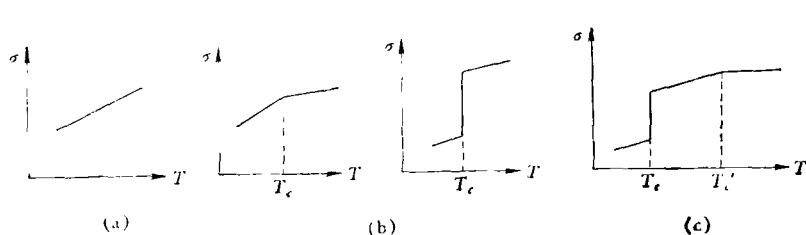


图 10 电导率与温度的关系

#### 四、理论描述

根据上述超离子导体的基本性质及实验结果,可以设想这样的物理模型(见图 11):以 AgI 为例,在温度较低时,  $\text{Ag}^+$  和  $\text{I}^-$  各成亚晶格,构成离子晶体. 温度逐渐升高,  $\text{Ag}^+$  开始向一些间隙位置跃迁. 到了相变温度  $T_c$ ,  $\text{I}^-$  的亚晶格发生结构改变,而  $\text{Ag}^+$  亚晶格则“熔化”,  $\text{Ag}^+$  可以轻易地跳到多个间隙位置,并在这些位置附近有振动形式的运动. 在相变点上,处于能量稍高的间隙位置上的  $\text{Ag}^+$  数目突然增加,直接导致电导率的增强.

上述简单的物理图象,虽不能概括各种超离子导体的全部性质,但可以认为是反映了超离子导体的基本特性,可以作为理论描述的基点.

超离子导体的理论工作在最近几年才蓬勃开展起来. 大致可分为唯象理论和微观理论两大类. 在唯象理论中,相变与动力学分开处理. 在相变的唯象理论方面,有 1974 年 Rice 等人和 Huberman 的工作. 他们假定  $\text{Ag}^+$  在每个晶胞中有两类能量不同的位置,当有关参数改变时,可以得出上述 (a) 类或 (b) 类两种相变行为,但不能有两个相变点,即 (c) 类. 此外,  $\text{I}^-$  亚晶格的结构改变和  $\text{Ag}^+$  间的相互作用都没有考虑. 唯象的动力学理论,早期有 1972 年 Rice 和 Roth 的工作, 1974 年 Huberman 和 Sen 的工作, 1971 年 Sato 和 Kikuchi 的工作等. 近期有 1977 年 Brüesch, Fulde 和 Dietrich 等人提出了一个统一处理离子振动与扩散两种运动的方案. 他们考虑单个布朗粒子在一维周期场中的运动,计算了电导率. 其主要方程为

物理

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} - K(x) = F(t),$$

其中  $m$  为离子质量,  $K(x)$  为周期场,  $F(t)$  为无规作用力.

从哈密顿量出发的理论可分为两种. 一种是把  $\text{Ag}^+$  看成在  $\text{I}^-$  振动晶格中

流动的液体,所用哈密顿量与固体中电子-声子系统类似,只是在超离子导体的情况下,由于  $\text{Ag}^+$  与  $\text{I}^-$  两种离子质量的差别不悬殊, Born-Oppenheimer 的绝热近似不能用. 这方面的工作包括 1977 年 Schommers 的分子动力学计算机模拟和 1978 年 Zeyher 提出的投影算子处理等. 另一种是假定  $\text{Ag}^+$  有间隙位置(如图 11 所示),例如 1976 年 Hinkelmann 和 Huberman 提出的小极化子理论. 在这个理论中,只有一种间隙位置,所以没有相变. 1975 年, Pardee 和 Mahan 讨论了二个间隙位置的情况. 他们借用 Ising 模型的一些结果和方法,获得了二级相

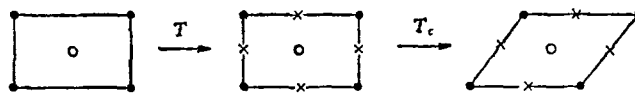


图 11 超离子导体的物理模型

●为  $\text{I}^-$ ; ○, × 为  $\text{Ag}^+$  位置

变. 1977 年, Salamon 利用与 Jahn-Teller 系统的类比,写出了局域应变与赝自旋的双线性相互作用项,但没有计算动力行为. 在这些工作中,  $\text{Ag}^+$  的自由度由赝自旋算子来表达,然而,赝自旋的表示本身并没有推导出来. 此外,也没有人用统计力学方法得出一类相变.

1977 年, Lam 和 Bunde 写出了二个哈密顿量,包含了离子间的相互作用,以及  $\text{Ag}^+$  与  $\text{I}^-$  振动晶格之间的作用. 在这个理论中,  $\text{Ag}^+$  可处于几种不同的间隙位置,其哈密顿量由三部分构成:

$$H = H_- + H_{-+} + H_+,$$

$$H_- = \frac{1}{2} \sum_k (P_k P_{-k} + \omega_k^2 Q_k Q_{-k}),$$

$$\begin{aligned}
 H_{-+} &= - \sum_{k,\alpha} F_{k\alpha} Q_k N_{-k\alpha}, \\
 H_+ &= \sum_{\mu} \epsilon_{\mu} N_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \epsilon_{\mu\nu} N_{\mu} N_{\nu} \\
 &\quad + \sum_{\mu,\nu} t_{\mu\nu} a_{\mu}^{\dagger} a_{\nu},
 \end{aligned}$$

其中  $H_-$  为  $\Gamma$  晶格的声子部分,  $\mu \cong (i, \alpha)$  为第  $i$  个晶胞中第  $\alpha$  个间隙位置的标记,  $N_{\mu} \cong a_{\mu}^{\dagger} a_{\mu}$ ,  $a_{\mu}$  为费密算子, 反映了每一间隙位置中最多只有一个  $Ag^+$  这个假设.  $F_{k\alpha}$  为耦合常数.  $N_{\mu}$  事实上就是  $Ag^+$  在第  $\mu$  个位置上的几率. 所以在  $H_+$  中, 第一项代表各种间隙位置之间的能量差, 第二项为  $Ag^+$  离子之间的作用, 最后一项是  $Ag^+$  的跃迁.

$H_{-+}$  的双线性耦合形式, 把声子与子系统 (即  $Ag^+$ ) 联系起来, 在其它系统中也有类似情况, 只是在不同固体中, 子系统的性质有所不同而已. 例如, 在铁电体 Jahn-Teller 系统中, 子系统是赝自旋; 在有机线性固体中, 是电子; 在分子晶体中, 是亚晶格离子的转动. 正是由于这种双线性耦合, 导致结构相变与电导率有相同的临界温度.

此外, 由于间隙位置的种类可能超过二种, 也就有可能产生一类相变. 考虑了  $Ag^+$  间的相互作用, 就有可能产生两个相变点, 从而可以解释 (c) 类相变的出现. 这个工作还进一步说明

在喇曼散射中某些模式在高温相消失这一现象.

## 五、结 束 语

从材料结构的特殊性及其应用前景来看, 从物理学基础研究角度考虑, 超离子导体都是一个有实际意义的新的研究对象. 如何描述亚晶格熔化后固体中的声子, 如何正确分析无序性条件下的能谱, 特别是有关离子在晶格中的输运过程, 都是很值得深入探索的. 展现在我们眼前的, 正是一幅固体离子学的新图景.

关于超离子导体物理的两个比较重要的会议录, 见文献 [1, 2]. 综述性文章可参看文献 [3, 4], 其中文献 [3] 以介绍  $AgI$  类材料为主, 文献 [4] 侧重介绍材料的性质. 有关超离子导体的理论工作可参看文献 [5].

感谢陈立泉、余文海、于泳、王鼎盛、李香薇等同志给与的协助.

## 参 考 文 献

- [1] G. D. Mahan and L. R. Roth (eds.), *Superionic Conductors*, Plenum Press, 1976.
- [2] M. Balkanski, (ed.), *Lattice Dynamics*. Flammarion, 1978.
- [3] K. Funke, *Progr. Solid State Chem.*, 11(1976), 345.
- [4] A. Hooper, *Contemp. Phys.*, 19(1978), 147.
- [5] L. Lam (林磊) and A. Bunde, *Z. Phys.*, B30 (1979), 65.

# 穆斯堡尔谱学在固体物理中的应用

章 佩 群      计 桂 泉

(中国科学院高能物理研究所)

## 一、引 言

穆斯堡尔效应是原子核的  $\gamma$  射线无反冲共振吸收现象. 它是西德人 Roudolf·L. Mössbauer 在 1958 年发现的. 由于观察到的共振线非常尖锐 (接近原子核能级的自然宽度), 故此现象

立即引起人们的广泛兴趣. 它能研究物理学和核物理学的一些基本问题, 但大量的工作还是将它应用于固体物理学、化学、冶金学、地球化学和生物学等领域.

由于原子核在发射和吸收  $\gamma$  射线时会产生反冲, 所以自由的原子核发射的  $\gamma$  射线能量比共振吸收所需的能量少  $2E_R$  ( $E_R$  为原子核的