

Взаимосвязь структурных особенностей и динамики колебаний атомов кристаллической решетки ортогерманатов лития в области суперионного состояния

© В.И. Воронин, А.П. Степанов, И.Ф. Бергер, Л.З. Ахтямова, А.Л. Бузлуков, Г.Ш. Шехтман*, Е.И. Бурмакин*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

E-mail: Voronin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 22 января 2003 г.)

Методами нейтронной дифракции и ЯМР изучены кристаллическая структура и динамика колебаний атомов лития твердых электролитов $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ в области суперионного состояния. Установлено, что в решетке существует четыре неэквивалентных позиции лития с тетра- и октаэдрическим окружением ионами кислорода, причем в октаэдрах имеются вакансии. Эти результаты хорошо согласуются с выводами ЯМР спектроскопии о наличии в решетке динамической неоднородности катионов лития. Показано, что суперионное состояние в данных соединениях обусловлено в основном геометрическим фактором, а именно увеличением размеров „окон“ в кислородных полиэдрах, окружающих катионы лития.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-16406) и ГНТП „Актуальные направления в физике конденсированных сред“ (Гос. контракт № 40.012.1.1.11.50).

Твердые растворы на основе ортогерманата лития в системах $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_3\text{A}^{\text{V}}\text{O}_4$ ($\text{A}^{\text{V}} = \text{P}, \text{V}$) и $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_2\text{B}^{\text{VI}}\text{O}_4$ ($\text{B}^{\text{VI}} = \text{S}, \text{Cr}, \text{Se}, \text{Mo}, \text{W}$) являются одними из наиболее перспективных твердых электролитов с литий-катионной проводимостью [1]. Их электропроводность при комнатной температуре достигает $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, а при 870 К в области суперионного состояния превышает $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Типичными представителями этого класса соединений являются $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$. Первый из них имеет максимально большую проводимость при высоких температурах, а второй — при низких. К сожалению, в настоящее время нет полного понимания природы суперионного состояния и динамики его возникновения. Основной причиной этого является недостаток детальной информации о термическом поведении, фазовых переходах, стабильности твердых электролитов при повышенных температурах. Поэтому в данной работе для выяснения критериев формирования суперионного состояния использованы экспериментальные методы ЯМР спектроскопии, с одной стороны, позволяющие исследовать тонкие структурные характеристики „в среднем“ по объему (высокотемпературная нейтронография), с другой стороны, обладающие локальной (в масштабе межатомных расстояний) чувствительностью к ближайшему окружению.

1. Методики эксперимента

Образцы твердых электролитов составов $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ синтезированы стандартным методом по методике, подробно описанной

в работах [2,3]. Нейтронографические исследования кристаллической структуры выполнены при температурах 298 и $\sim 850 \text{ K}$ с использованием мультidetекторного нейтронного дифрактометра Д7а, расположенного на горизонтальном канале реактора ИВВ-2М (г. Заречный) в угловом интервале $9\text{--}111^\circ$ с шагом 0.1° (длина волны $\lambda = 1.515 \text{ \AA}$, угловое разрешение $\Delta d/d = 0.3\%$) [4]. При высокой температуре во избежание контакта с воздухом образцы помещались в запаянную кварцевую ампулу. Уточнение структурных параметров (координат, чисел заполнения атомов, размеров элементарной ячейки и пр.) выполнено методом полнопрофильного анализа Ритвелда [5] с использованием программы „Fullprof“ [6].

ЯМР-исследования твердых электролитов выполнялись с помощью усовершенствованного импульсного спектрометра SXP4-100 фирмы „Bruker“ в диапазоне температур 290–800 К. Времена спин-решеточной релаксации на ядрах ^7Li измерялись методом насыщения–восстановления ядерной намагниченности на частоте 27.3 МГц.

2. Результаты эксперимента

2.1. Кристаллическая структура. На рис. 1 показаны нейтронограммы соединений $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ (рис. 1, а) и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ (рис. 1, б) при комнатной температуре. Видно, что экспериментальные нейтронограммы этих образцов подобны. Все рефлексы на них индицируются в орторомбической пространственной группе $Pnma$. Это согласуется с предыдущими результатами рентгеноструктурного анализа [7], которые показали близость кристаллических структур

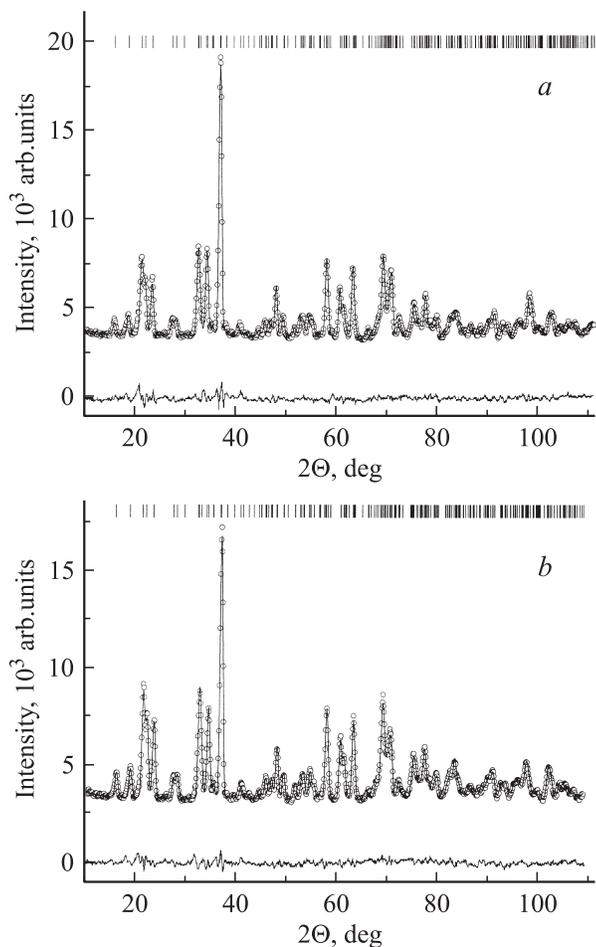


Рис. 1. Нейтронограммы образцов $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ (a) и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ (b) при комнатной температуре. Кружки — экспериментальные данные, огибающая линия — расчетная нейтронограмма, нижняя линия — разность между экспериментом и расчетом. Штрихи — угловые положения рефлексов.

этих соединений к структурам так называемых γ -фаз, производных от γ -модификации Li_3PO_4 . Эта базисная структура описана в работе [8]. В [9,10] с помощью нейтронографии было показано, что в изоструктурном соединении $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$ избыточные ионы лития заполняют октаэдрические междуузлия. Предложенная модель кристаллической решетки использована как стартовая при анализе экспериментальных нейтронограмм соединений $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$. Процедура уточнения была следующей. Заполнения позиций для германия-ванадия и кислорода на первом этапе были фиксированы, тогда как литий был с равной вероятностью размещен по возможным позициям. На этом этапе варьировались масштабный множитель, числа заполнения кристаллографических позиций лития и все координатные параметры. Было найдено, что в целом данная модель описывает эксперимент, но величины R -факторов, свидетельствующие о совпадении экспериментальных и расчетных данных, высоки (15–20%). Поэтому далее мы включили в число варьируемых параметров заполнение позиций атомами германия-ванадия, форму и ширину рефлексов, тепловые множители в изотропном приближении. Величины тепловых множителей полагались одинаковыми для ионов германия и ванадия, а также равными между собой для всех ионов лития. Оказалось, что суммарное заполнение узлов литием в пределах ошибки совпало с количеством лития, заложенным при синтезе, поэтому суммарное количество лития в решетке в дальнейшем было фиксировано. На следующем этапе дополнительно варьировались тепловые множители для ионов лития в предположении, что их величины в тетраэдрических узлах равны, а также равны их величины в октаэдрических узлах. Сходимость существенно улучшилась, но значения тепловых факторов атомов лития в тет-

Таблица 1. Экспериментальные структурные параметры соединений $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ при разных температурах

Позиция	Параметры	$\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$		$\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$	
		$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 575^\circ\text{C}$	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 600^\circ\text{C}$
	$a, \text{Å}$	10.896(1)	11.043(3)	10.938(1)	11.052(1)
	$b, \text{Å}$	6.2516(8)	6.368(2)	6.274(1)	6.345(1)
	$c, \text{Å}$	5.1571(6)	5.223(1)	5.1609(6)	5.244(1)
	$V, \text{Å}^3$	351.35(7)	367.3(3)	354.18(7)	367.71(7)
Li1-4c	x	0.075(2)	0.114(7)	0.092(3)	0.110(8)
	z	0.644(5)	0.664(9)	0.668(7)	0.667(9)
	$B, \text{Å}^2$	1.49(3)	4.3(3)	0.59(8)	4.2(4)
	Occ.	0.75(5)	1.0	0.61(3)	1.0
Li1a-4c	x	0.114(6)		0.084(6)	
	z	0.765(8)		0.868(8)	
	$B, \text{Å}^2$	1.49(3)		0.59(8)	
	Occ.	0.25(5)		0.39(3)	

Таблица 1 (продолжение).

Позиция	Параметры	Li _{3.75} Ge _{0.75} V _{0.25} O ₄		Li _{3.70} Ge _{0.85} W _{0.15} O ₄	
		T = 25°C	T = 575°C	T = 25°C	T = 600°C
Li2-8d	x	0.169(2)	0.162(6)	0.168(2)	0.167(4)
	y	-0.011(3)	-0.069(9)	-0.024(3)	-0.031(6)
	z	0.313(3)	0.362(9)	0.325(4)	0.327(6)
	B, Å ²	1.78(9)	4.9(4)	1.13(9)	4.11(9)
	Осс.	1.37(4)	2.0	1.40(4)	2.0
Li2a-8d	x	0.143(4)		0.168(4)	
	y	0.027(6)		0.052(7)	
	z	0.109(8)		0.116(8)	
	B, Å ²	1.78(9)		1.13(9)	
	Осс.	0.63(4)		0.60(4)	
Li3-4c	x	0.327(6)	0.175(8)	0.285(9)	0.190(9)
	z	0.015(6)	0.094(9)	0.038(6)	-0.022(7)
	B, Å ²	3.5(8)	4.6(9)	0.67(9)	3.7(9)
	Осс.	0.26(1)	0.33(5)	0.16(2)	0.36(2)
Li4-8d	x	0.031(6)	0.046(7)	0.039(4)	0.041(6)
	y	0.518(7)	0.496(9)	0.440(7)	0.485(9)
	z	0.389(7)	0.441(9)	0.384(7)	0.421(8)
	B, Å ²	3.5(8)	4.6(9)	0.67(9)	3.7(9)
	Осс.	0.49(1)	0.42(5)	0.54(2)	0.34(2)
Ge/V-4c	x	0.4152(7)	0.4164(8)	0.4157(5)	0.4156(5)
	z	0.339(1)	0.346(2)	0.345(1)	0.345(1)
	β ₁₁	0.0022(6)	0.0061(21)	0.0032(9)	0.0082(19)
	β ₂₂	0.0188(24)	0.0439(96)	0.0210(21)	0.0520(41)
	β ₃₃	0.0196(29)	0.0336(89)	0.0072(17)	0.0272(57)
	Осс.	0.75/0.25	0.75/0.25	0.85/0.15	0.85/0.15
O1-8d	x	0.3363(5)	0.3332(9)	0.3353(5)	0.3352(6)
	y	0.0217(7)	0.033(1)	0.0215(8)	0.0226(11)
	z	0.2242(8)	0.233(1)	0.2217(8)	0.232(1)
	β ₁₁	0.0025(4)	0.0055(13)	0.006(4)	0.007(4)
	β ₂₂	0.0159(17)	0.0359(55)	0.0130(19)	0.0330(39)
	β ₃₃	0.0099(15)	0.0200(83)	0.0177(21)	0.0277(31)
	Осс.	2.0	2.0	2.0	2.0
O2-4c	x	0.4134(6)	0.415(1)	0.4138(6)	0.4136(7)
	z	0.676(1)	0.666(1)	0.670(1)	0.671(1)
	β ₁₁	0.0029(7)	0.0146(29)	0.0035(7)	0.0145(27)
	β ₂₂	0.0107(25)	0.0134(65)	0.0176(29)	0.0196(49)
	β ₃₃	0.0066(20)	0.0066(20)	0.0016(20)	0.0046(28)
	Осс.	1.0	1.0	1.0	1.0
O3-4c	x	0.0606(8)	0.060(2)	0.0623(7)	0.0601(7)
	z	0.280(1)	0.251(4)	0.259(1)	0.257(1)
	β ₁₁	0.0039(8)	0.0056(20)	0.0019(8)	0.0069(18)
	β ₂₂	0.0177(26)	0.0289(62)	0.0189(36)	0.0389(41)
	β ₃₃	0.0150(33)	0.0615(99)	0.0414(55)	0.0514(65)
	Осс.	1.0	1.0	1.0	1.0

Примечание. *a, b, c, V* — параметры и объем элементарной ячейки, *x, y, z* — относительные координаты атомов. *B* — изотропный температурный фактор для различных атомов; Осс. — числа заполнения позиций; β₁₁, β₂₂, β₃₃ — анизотропные тепловые параметры. Координаты атомов в 4c-позиции (*x, 1/4, z*), в 8d — (*x, y, z*).

раздрах были порядка $B \approx 8-10 \text{ \AA}^{-2}$. Такие большие величины температурных факторов указывают на некоррелированное статистическое смещение катионов лития внутри тетраэдров, и можно предположить, как это

сделано в [9,10], что позиции лития в тетраэдрах 4c и 8d расщеплены на две. Такое предположение дает разумные значения температурных факторов. На последнем этапе уточнения варьировались индивидуальные тепло-

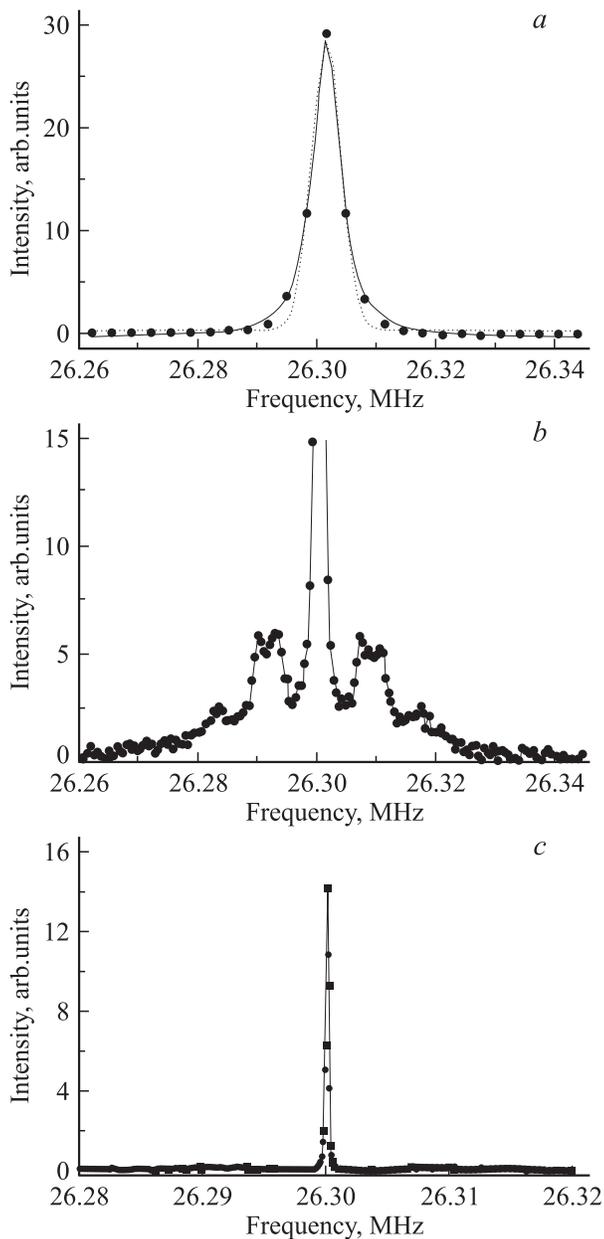


Рис. 2. Экспериментальные спектры ЯМР образца $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ при трех температурах: *a* — $T = 295$ К, сплошная линия — лоренцева форма, штриховая линия — гауссова форма; *b, c* — при 484 и 625 К соответственно.

вые параметры германия и кислорода в анизотропном приближении. На рис. 1 огибающие линии соответствуют рассчитанным нейтрограммам $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$. Разностные кривые (в нижней части рисунков) свидетельствуют о хорошей сходимости экспериментальных и расчетных данных. Подобная процедура использована при уточнении структурных параметров, полученных при высокой температуре, но на последнем этапе были обнаружены два факта, свидетельствующие о снятии вырождения в позициях литиевых тетраэдров. Первый — из расчета мы получили

очень низкие значения факторов Дебая–Валлера для литиевых атомов в тетраэдрах ($B \approx 1-2 \text{ \AA}^2$), второй — заполнения этих расщепленных позиций выравнились и, наконец, величины x -координаты атомов — также стали равными. Снятие этого расщепления не ухудшает сходимость расчета и эксперимента, а величины тепловых факторов стали близки к величинам других атомов. Окончательные величины структурных параметров приведены в табл. 1.

2.2. ЯМР. На рис. 2 показан вид спектров ЯМР от образца $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ при трех разных температурах. На рис. 2, *a* присутствует лишь одна широкая линия ЯМР ^7Li с повышением температуры до ~ 480 К (рис. 2, *b*) единая линия ЯМР ^7Li сужается, и в спектре появляются боковые сателлитные линии, интенсивность которых при дальнейшем повышении температуры уменьшается и при $T \sim 600$ К их практически не видно (рис. 2, *c*). Вновь, как и при комнатной температуре, в спектре наблюдается лишь одна, но очень узкая линия ЯМР ^7Li . Характер изменения спектров ЯМР образца $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ с температурой подобен характеру изменения спектров $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$, хотя сам вид имеет незначительные отличия. Так, при комнатной температуре в $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ наблюдается тоже одна линия, но ее ширина на полувысоте несколько больше ~ 4.6 kHz, тогда как в $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ ее величина составляет ~ 4 kHz. При нагреве $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ также возникают сателлитные линии, однако они более размыты, чем в $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ хотя при этих температурах центральная интенсивная линия более чем в 2 раза уже. Однако при дальнейшем повышении температуры, выше 600 К, сателлиты исчезают, а основная линия становится узкой с шириной, равной ширине линии на образце $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ при этой же температуре (рис. 2, *c*).

3. Обсуждение результатов

На рис. 3 показан тип кристаллической решетки исследованных соединений $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$. Как и описано в [8], структура формируется из жесткого каркаса атомов, состоящего из тетраэдров кислорода, центрированных ионами (в нашем случае ионами германия), частично замещенными ванадием или вольфрамом, и ионами лития. На рисунке тетраэдры показаны в виде сплошных полиэдров, более темные центрированы германием (ванадием/вольфрамом), более светлые — литием. Соседние тетраэдры развернуты друг относительно друга на 180° и образуют зигзагообразную цепь вдоль оси *a* (на рисунке это вертикальная ось). Тетраэдры слегка искажены и наклонены в разную сторону относительно оси *a*. Используя полученные структурные параметры (табл. 1), мы рассчитали межатомные расстояния катион-анион в тетраэдрах. Экспериментальная средняя длина связи при комнатной температуре Ge/V–O ($\approx 1.743 \text{ \AA}$) и Ge/W–O ($\approx 1.771 \text{ \AA}$) в этих соединениях близка к теоретической [11–14], которая составляет для германия

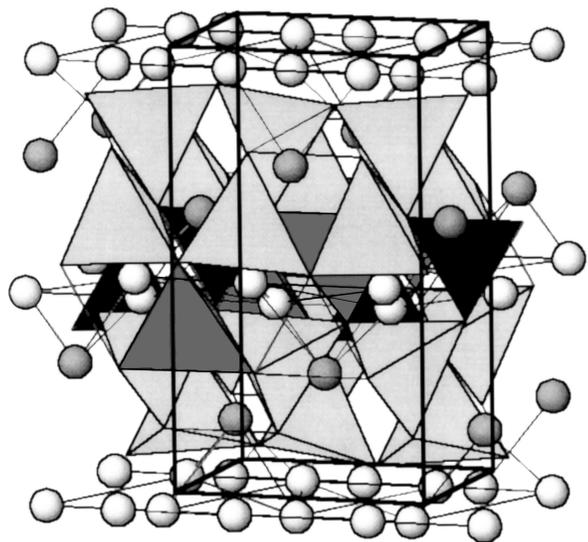


Рис. 3. Кристаллическая решетка соединений $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$. Атомы кислорода располагаются в вершинах тетраэдров. Темные кислородные тетраэдры центрированы атомами германия (ванадия/вольфрама), серые — ионами лития в позиции Li1, светло-серые — ионами лития в позиции Li2. Сферы — ионы лития в октаэдрических позициях (Li3 и Li4).

Ge^{4+} — кислород 1.785 Å, ванадия V^{5+} — кислород 1.685 Å и вольфрама W^{6+} — кислород 1.73 Å для координационного числа 4 (тетраэдр). В решетке имеется два типа тетраэдров, центрированных ионами лития. Среднее расстояние литий–кислород в них 2.03 и 1.99 Å в образце $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$, а в $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ — 2.01 и 1.99 Å. Характерное расстояние Li–O в четырехкратном окружении составляет от 1.99 до 2.04 Å, что хорошо совпадает с экспериментом. Из факта совпадения теоретических и экспериментальных значений межатомных расстояний можно сделать вывод о сильной связи катион–кислород в тетраэдрах, что подтверждает существование жесткого каркаса в структуре исследуемых соединений. Исходя из сказанного выше, переписем формулы соединений в виде $\text{Li}_{4-zx}\text{Ge}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$, где z — разница степеней окисления элемента M, в нашем случае это V и W, и германия или $\text{Li}_{1-zx}[\text{Li}_3\text{Ge}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4]$, где выражение в скобках соответствует жесткому каркасу тетраэдров кристаллической структуры типа γ -модификации Li_3PO_4 . В этой структуре тетраэдры кислородов, соединенные между собой вершинами, плотно упакованы, но в то же время между ними образуются достаточно большие октаэдрические полости. Поэтому избыточные для структуры γ -модификации Li_3PO_4 ионы лития Li_{1-zx} заполняют эти октаэдры (рис. 3), которые граничат через общие грани между собой и с тетраэдрами. Необходимо отметить два важных факта. Первый — в исследуемых соединениях $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ объем этих октаэдрических полостей большой и ионы лития в них слабо связаны. Так, среднее экспериментальное межатомное расстояние Li–O в них

составляет 2.29 и 2.32 Å. Эти расстояния превышают теоретическое значение Li–O для шестикратного окружения 2.135 Å более чем на 0.15 Å. Вторым фактом — это лишь частичное заполнение указанных позиций $\approx 60\%$. Эти факты позволяют сделать вывод о том, что при комнатной температуре проводимость в $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ осуществляется в основном слабо связанными ионами лития в октаэдрах. На рис. 3 видно, что в структуре имеются плоскости ионов лития в октаэдрах двух типов, чередующихся вдоль оси a . По-видимому, по ним и осуществляется проводимость, хотя вполне допустимы скачки лития и между плоскостями. Проводимость при комнатной температуре в $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ не очень высокая, так как размер „окон“ между ионами кислорода, разделяющих два соседних октаэдра, несколько меньше радиуса ионов лития, и, следовательно, ионы лития должны преодолеть потенциальный барьер между ними. Высота потенциального барьера несколько меньше в $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$, так как размер ионов вольфрама больше, чем у ванадия, что привело к увеличению объема кристаллической ячейки и соответственно к увеличению размеров „окон“, через которые происходит перескок ионов лития. Именно поэтому, как показано в работах [2,3], образец $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ имеет более высокую литий-катионную проводимость при комнатной температуре по сравнению с $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$. Жестко связанные в тетраэдрах ионы лития при комнатной температуре, по-видимому, в процессе проводимости не участвуют.

При повышении температуры в образцах $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ возникает суперионное состояние, характеризующееся высокой проводимостью. Рассмотрим изменения в кристаллической структуре при достижении суперионного состояния. Видно (табл. 1), что значительно увеличился объем ячеек, произошло некоторое перераспределение ионов лития по октаэдрам, выросли амплитуды тепловых колебаний атомов. Выше отмечено, что было снято вырождение позиций лития в тетраэдрах, при этом также возросли их амплитуды колебаний. Такие изменения привели к увеличению межатомных расстояний в решетке. Это в свою очередь означает, что с температурой увеличился размер „окон“ между октаэдрами и тетраэдрами. Расчет радиуса „окон“ с использованием полученных структурных параметров показал, что при температуре ≈ 850 К этот радиус вырос до ≈ 0.67 – 0.69 Å. Этот размер уже больше типичных радиусов ионов лития ≈ 0.59 Å в тетраэдрах и ≈ 0.64 Å в октаэдрах. К тому же этот размер может увеличиваться из-за тепловых колебаний атомов, средняя амплитуда которых больше 0.2 Å при данной температуре. Таким образом, можно утверждать, что ионы лития в суперионном состоянии довольно легко двигаются по решетке, причем в этом движении будут участвовать также и ионы лития в тетраэдрах. Естественно, что такие изменения приводят к значительному понижению высоты потенциального барьера,

отделяющего занятую позицию лития от вакантной, и, следовательно, к более низкой энергии активации. Все это хорошо согласуется с данными по проводимости этих соединений [2,3]. Температурные зависимости удельной электропроводности исследованных твердых растворов в координатах Аррениуса включают два линейных участка, низко- и высокотемпературный, причем энергия активации проводимости при высоких температурах меньше, чем при низких. Кроме того, структурные данные позволяют понять разницу в проводимости соединений $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ и в суперионном состоянии. Проводимость определяется, с одной стороны, подвижностью носителей тока, с другой стороны, их концентрацией. При низкой температуре проводимость данных соединений в большей степени определяется подвижностью катионов лития, связанной с геометрическим фактором. По мере роста температуры вклады в проводимость меняются, более сказывается концентрация носителей и при некоторой температуре проводимости обоих соединений выравниваются. При дальнейшем повышении температуры проводимость определяется в большей степени концентрацией носителей, которая выше в $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$.

Полученные выводы подтверждены высокотемпературными исследованиями данных соединений методом ЯМР спектроскопии. При комнатной температуре в обоих соединениях наблюдаемая широкая линия (рис. 2, *a*, для примера взяты $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$) по форме является промежуточной между гауссовой и лоренцевой, хотя более близка к лоренцевой. Такая форма линии указывает на то, что уже при комнатной температуре ионы лития совершают прыжки по ближайшим вакантным узлам решетки. Данный вывод подтверждает результаты работы [15], в которой исследованы твердые растворы системы $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_2\text{WO}_4$, содержавшие 10 и 20 mol.% Li_2WO_4 , методом стационарной ЯМР-спектроскопии. Поэтому $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ уже при комнатной температуре обладают литий-катионной проводимостью.

При повышении температуры образцов $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ выше комнатной происходит быстрое сужение линий в спектрах. При нагревании образцов до ~ 480 К в спектрах наблюдается узкая центральная линия ЯМР ${}^7\text{Li}$ и возникают боковые сателлитные линии (рис. 2, *b*). На рис. 2, *b* показан для примера спектр ЯМР для образца $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$, так как сателлитные линии в нем проявились ярче, а в спектре $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ они более размыты. Наличие сателлитов указывает на существование в решетке динамической неоднородности катионов лития, т.е. на существование нескольких неэквивалентных позиций лития. Количество сателлитных линий указывает на наличие в решетке четырех неэквивалентных позиций, что полностью совпадает с нейтронографическими данными. Эти линии обусловлены квадрупольным взаимодействием ядер ${}^7\text{Li}$ (спин $I = 3/2$) в четырех неэквивалентных позициях с константами квадрупольного взаимодействия 11, 17, 26 и 30 kHz. Нагрев выше 560 К приводит

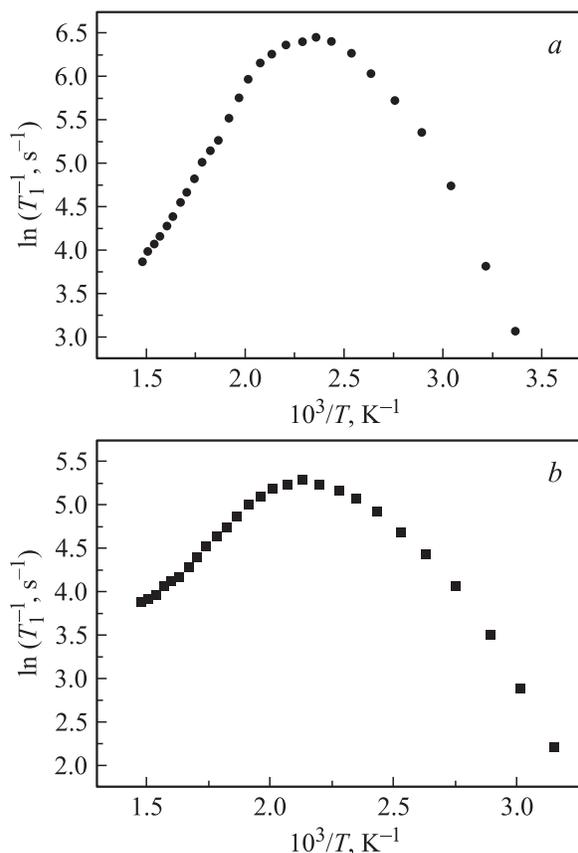


Рис. 4. Температурные зависимости времени релаксации ${}^7\text{Li}$ в образцах $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ (*a*) и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ (*b*).

к еще большему сужению линий, одинаковому для обоих образцов, но сателлитные линии уменьшаются и размываются (рис. 2 *c*). Такое поведение, по-видимому, обусловлено тем, что при высоких температурах в диффузионном движении участвуют уже все ионы лития. В нейтронографических экспериментах это проявляется в значительном росте амплитуд колебаний атомов.

Анализ ЯМР-данных позволяет оценить энергию активации ионов лития и ее изменение с температурой. Восстановление ядерной намагниченности ${}^7\text{Li}$ после насыщения до температуры 500 К можно описать двумя экспонентами, соответствующими сильно и слабо связанным ионам лития в решетке. Выделив быстро релаксирующую составляющую ядерной намагниченности ${}^7\text{Li}$, мы получили зависимости скорости времен спин-решеточной релаксации от температуры, которые приведены на рис. 4, *a* и *b*. Зависимости эти имеют характерный для трансляционной диффузии ионов вид. В точках максимумов должно выполняться соотношение $\omega\tau \approx 1$, где $\omega = 2\pi \cdot 27 \cdot 10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, а $1/\tau$ — частота скачков ионов лития (s^{-1}). Полагаем, что второй момент M_2 формы резонансной линии при низкой температуре определяется квадрупольным взаимодействием квадрупольного момента ядра ${}^7\text{Li}$ с градиентом электрического поля на ядре в решетке, а сужение резонансной линии и изменение времени релаксации T_1 определяется

Таблица 2. Энергия активации подвижности E катионов Li^+ , определенная из данных ЯМР и результатов измерения электропроводности σ [2,3] по низкотемпературному (НТ) и высокотемпературному (ВТ) участкам зависимости $\ln(1/T_1) - 1/T$

Соединение	E, eV			
	по данным ЯМР		по измерениям σ	
	НТ	ВТ	НТ	ВТ
$\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$	0.420 ± 0.014	0.311 ± 0.007	0.540 ± 0.010	0.340 ± 0.010
$\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$	0.401 ± 0.007	0.182 ± 0.009	0.415 ± 0.010	0.235 ± 0.010

трансляционной диффузией, связанной с перескоками ионов лития по равновесным позициям с частотой $1/\tau$. В этом случае, согласно [16], скорость спин-решеточной релаксации определяется следующим выражением:

$$1/T_1 \sim M_2\tau / (1 + \omega^2\tau^2). \quad (1)$$

Частота перескоков $1/\tau$ стимулируется тепловыми возбуждениями и, согласно Аррениусу,

$$\tau = \tau_0 \exp[E/kT]. \quad (2)$$

Используя приведенные соотношения, можно оценить энергии активации движения ионов лития E . Полученные результаты приведены в табл. 2. Для сравнения в ней же приведены значения энергий активации, рассчитанные на основании данных по электропроводности [2,3]. Нетрудно заметить, что величины энергии активации, определенные из низко- и высокотемпературных линейных участков зависимостей скорости релаксации от обратной температуры, заметно отличаются. При низкой температуре энергия активации выше, чем при высокой температуре (табл. 2), что согласуется с предположением, сделанным выше, на основании структурных данных. Это обстоятельство, а также размытость максимумов указанных зависимостей свидетельствуют о распределении энергии активации подвижности, что является следствием неэквивалентности структурных позиций лития.

Энергии активации, рассчитанные из температурных зависимостей электропроводности, выше, чем полученные из данных ЯМР. Такое соотношение наблюдается довольно часто [17], обычно его связывают с тем, что метод ЯМР фиксирует любые перескоки ионов, включая локальные, которые не вносят вклад в электропроводность, тогда как энергия активации подвижности, определенная из данных по проводимости, связана с трансляционным движением частиц на большие расстояния.

Таким образом, проведенные исследования образцов $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ методами нейтронной дифракции и ЯМР спектроскопии показали следующее:

- 1) катионы лития в решетке находятся в четырех неэквивалентных позициях с сильной связью в тетраэдрах и слабой в октаэдрах;
- 2) электропроводность при комнатной температуре обусловлена слабосвязанными катионами лития в октаэдрических, заполненных лишь частично, позициях;

3) ее величина связана с геометрическим фактором, а именно размером „окно“ между октаэдрами;

4) размер „окон“ больше и соответственно проводимость выше в $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ по сравнению с $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$;

5) суперионное состояние обусловлено в основном геометрическим фактором;

6) в суперионном состоянии из-за термического расширения решетки в переносе заряда участвуют все катионы лития, расположенные как в октаэдрах, так и в тетраэдрах; это обусловлено увеличением размера „окон“, который в суперионном состоянии больше радиуса катиона лития;

7) превалирующим фактором в этом состоянии уже является число носителей заряда, которое выше в $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$, чем в $\text{Li}_{3.70}\text{Ge}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$.

Список литературы

- [1] Е.И. Бурмакин. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. Наука, М. (1992). 263 с.
- [2] Е.И. Бурмакин, В.Н. Аликин, Г.К. Степанов. Неорган. материалы **20**, 296 (1984).
- [3] Е.И. Бурмакин, В.Н. Аликин. Электрохимия **23**, 1124 (1987).
- [4] В.Н. Goshchitskii, А.З. Menshikov. Neutron News **7**, 12 (1996).
- [5] Н.М. Rietveld. J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).
- [6] J. Rodrigues-Carvajal. Physica **B192**, 155 (1993).
- [7] Е.И. Бурмакин, Г.К. Степанов, С.В. Жидовинова. Электрохимия **18**, 649 (1982).
- [8] J. Zemann. Acta Cryst. **13**, 863 (1960).
- [9] I. Abrahams, P.G. Bruce. Acta Cryst. **B47**, 696 (1991).
- [10] P.G. Bruce, I. Abrahams, A.R. West. Solid State Ionics **40/41**, 293 (1990).
- [11] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. Acta Cryst. **B25**, 925 (1969).
- [12] I.D. Brown, R.D. Shannon. Acta Cryst. **A29**, 266 (1973).
- [13] I.D. Brown, D. Aldermatt. Acta Cryst. **B41**, 244 (1985).
- [14] R.D. Shannon. Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
- [15] Е.И. Бурмакин, А.А. Лахтин. Неорган. материалы **27**, 837 (1991).
- [16] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. Изд-во Иностран. лит., М. (1963). 574 с.
- [17] В.А. Вопилов, В.М. Бузник, Е.И. Бурмакин. Ядерная магнитная релаксация и динамика спиновых систем. Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск (1983). 115 с.