

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М. Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твёрдого тела
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Федоров Дмитрий Сергеевич

**Катионный транспорт в сложных молибдатах и вольфраматах
натрия со структурой типа шеелит и NASICON**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

кандидат физико-математических наук,

Бузлуков Антон Леонидович

Екатеринбург – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 МЕХАНИЗМЫ ДИФФУЗИИ В СОЕДИНЕНИЯХ СО СТРУКТУРАМИ ТИПА ШЕЕЛИТ И NASICON	11
1.1 Атомный транспорт в твёрдом теле	11
1.2 Особенности структуры и атомного движения в соединениях со структурой типа NASICON	14
1.3 Особенности структуры и атомного движения в соединениях со структурой типа шеелит	23
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ	28
2.1 Синтез образцов	28
2.2 Метод порошковой рентгеновской дифракции	31
2.3 Метод импедансной спектроскопии	32
2.4 <i>Ab initio</i> расчёты	34
2.5 Метод ЯМР-спектроскопии	35
2.5.1 Поведение магнитного момента изолированного ядра в магнитных полях	35
2.5.2 Энергетические состояния изолированного ядра	38
2.5.3 Системы связанных спинов	40
2.5.4 Влияние процессов диффузии на спектры ЯМР	43
2.5.5 Определение параметров атомного движения по температурной зависимости скорости спин-решёточной релаксации	51
2.5.6 Влияние вращения образца под магическим углом на спектры ЯМР	54
2.5.7 Экспериментальная аппаратура	55
2.5.8 Регистрация спектров ЯМР ^{23}Na	61
3 КАТИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В СОЕДИНЕНИЯХ СО СТРУКТУРОЙ NASICON	63
3.1 Исследование катионного транспорта в $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$)	63
3.1.1 Кристаллическая и электронная структуры	63
3.1.2 Электропроводность	66

3.1.3	Механизмы катионного транспорта.....	67
3.2	Исследование катионного транспорта в $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$	76
3.2.1	Кристаллическая и электронная структуры	76
3.2.2	Электропроводность	80
3.2.3	Механизмы катионного транспорта	81
4	КАТИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В СОЕДИНЕНИЯХ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ШЕЕЛИТ	91
4.1	Исследование катионного транспорта в $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$	91
4.1.1	Кристаллическая и электронная структуры	91
4.1.2	Электропроводность	96
4.1.3	ЯМР-исследования механизмов катионного транспорта	98
4.1.3.1	ЯМР-спектроскопия с вращением образца под магическим углом	98
4.1.3.2	Высокотемпературная ^{23}Na ЯМР-спектроскопия	99
4.1.3.3	Скорость спин-решёточной релаксации	105
4.2	Исследование катионного транспорта в $\text{Na}_5\text{M}(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$)	108
4.2.1	Кристаллическая и электронная структуры	108
4.2.2	Электропроводность	112
4.2.3	Механизмы катионного транспорта	113
4.3	Твёрдые растворы $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}; x = 0.05, 0.075, 0.1$)	118
4.3.1	Кристаллическая структура $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}; x =$ $0.05, 0.075, 0.1$)	118
4.3.2	Ионная подвижность	126
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	135
	ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ...	137
	ЛИТЕРАТУРА	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Растущие показатели энергопотребления являются явной тенденцией последних десятилетий. Оценки производимой по всему миру электроэнергии составляют порядка 20 ТВт-часов [1]. По самым оптимистичным прогнозам, спрос на энергию удвоится уже к середине века и утроится к концу. При этом добыча нефти и природного газа достигнет своего пика уже в ближайшие десятилетия даже по умеренным оценкам [2]. Возобновляемые источники энергии, которые призваны заменить ископаемое топливо на мировом рынке энергии, обладают рядом недостатков, например невозможностью стабильно вырабатывать энергию в течение длительных периодов времени, и нужно что-нибудь, компенсирующее прерывистую природу этой генерации [3, 4]. В этих обстоятельствах на первый план выходит вопрос разработки новых устройств и технологий для хранения и передачи энергии, которые позволили бы сгладить перебои в генерации энергии возобновляемыми источниками, запасая её на пике выработки и отдавая в сеть во время падения производительности. Одним из перспективных направлений является разработка металл-ионных аккумуляторов. Литий-ионные аккумуляторы с момента их коммерциализации компанией Sony в 1990 г. являются самой разработанной и широко используемой технологией. Литий-ионные батареи характеризуются высокими показателями удельной энергоёмкости, компактностью и длительными сроками службы. Однако низкое содержание лития в земной коре, а также его крайне неравномерное географическое распространение оказывают отрицательное влияние на стоимость производимых аккумуляторов. В связи с этим возникает необходимость поиска технологий, альтернативных литиевым, для снижения зависимости от необходимых, но редких и дорогих элементов.

Одним из возможных решений могут стать металл-ионные аккумуляторы на основе натрия, шестого по распространённости элемента на Земле. Кроме того, натрий и литий обладают близкими электрохимическими свойствами: стандартный электродный потенциал пары Na^+/Na равен -2.714 В, что близко к

значениям потенциала пары Li^+/Li (-3.045 В). Однако из-за разницы физических свойств (размера атомов, их массы и т.д.) возникает другая проблема – невозможность прямого переноса материалов и технологий, разработанных для литий-ионных батарей, в область натрий-ионных аналогов [5]. Этот факт обуславливает поиск и исследование новых классов натрийсодержащих соединений, перспективных в качестве материалов для натрий-ионных батарей. В настоящей диссертационной работе изучены сложные молибдаты и вольфраматы натрия со структурой типа шеелит (т.е. родственные минералу CaWO_4) и NASICON (акроним от NA Super Ionic CONductor – натриевый суперионный проводник), изоструктурные $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2(\text{PO}_4)_3$.

Степень разработанности темы исследования. На сегодняшний день в литературе накоплен обширный массив работ, посвящённых исследованию ионного транспорта в фосфатах и силикатах со структурой типа NASICON. В то же время другим системам, например молибдатным, уделено гораздо меньше внимания. Для шеелитоподобных оксидов основные исследования касались протонной и кислородной проводимости, тогда как сведения о подвижности щелочных металлов гораздо более скудны и противоречивы.

Цель работы. Основной целью работы являлось выявление на уровне элементарных атомных перескоков механизмов катионного транспорта в сложных молибдатах и вольфраматах натрия, а также установление влияния структурных и зарядовых факторов на транспортные характеристики исследуемых материалов.

Задачи настоящей работы состояли в следующем:

1. Определить основные пути миграции ионов натрия в соединениях со структурой типа NASICON, в частности в сложных оксидах $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($x = 0.1-0.4$), $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$ ($x = 0.4-0.6$) и $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($x = 0.1-0.5$).
2. Выявить влияние числа вакансий в натриевой подрешётке и размера трёхвалентных катионов на подвижность ионов натрия в указанных оксидах.

3. Установить наиболее вероятные пути диффузии атомов Na в шеелитоподобных молибдатах $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, и оценить параметры ионного транспорта: величину энергии активации и характерные частоты элементарных атомных перескоков.

4. Исследовать механизмы катионного транспорта в шеелитоподобных оксидах $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$), а также в твёрдых растворах $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($x = 0.05, 0.075, 0.1$) на их основе.

5. Определить роль структурных и зарядовых факторов в формировании транспортных свойств исследуемых соединений $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}; x = 0.0, 0.05, 0.075, 0.1$).

Объектами исследования являются сложные оксиды со структурой типа шеелит и NASICON.

Предметом исследования является диффузия катионов в сложнооксидных системах.

Научная новизна. В работе методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) впервые экспериментально установлены механизмы диффузии атомов натрия в сложнооксидных соединениях молибдена и вольфрама. Выявлены наиболее вероятные пути движения, а также определены ключевые транспортные характеристики: энергия активация и характерные частоты элементарных атомных перескоков. Научная новизна диссертационной работы отражена в следующих **положениях, выносимых на защиту:**

1. В NASICON-подобных соединениях $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$ для $X = \text{Mo}$ и $0.4 \leq x \leq 0.6$ для $X = \text{W}$) и $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) диффузия катионов осуществляется посредством трансляционных перескоков по узлам $6b \leftrightarrow 6b$ через промежуточную позицию $18e$.

2. Увеличение количества вакансий в натриевой подрешётке способствует росту ионной подвижности в исследуемых оксидах. Внедрение в кристаллический каркас ионов с большим радиусом приводит к понижению энергетических

барьеров для элементарных атомных перескоков от $E_a = 0.8\text{--}0.9$ эВ для Al-содержащих составов до ≈ 0.7 эВ для $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$.

3. Атомная диффузия в шеелитоподобных молибдатах $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ происходит по спиралевидным каналам в плоскости bc . Частота ионных скачков составляет $\sim 10^4 \text{ с}^{-1}$ при $T \approx 750 \text{ К}$, а величина энергии активации ≈ 1.2 и 1.1 эВ для $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, соответственно. Помимо диффузии на далёкие расстояния, в $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ наблюдаются более быстрые локализованные атомные перескоки с $E_a \approx 0.5$ эВ.

4. Механизм катионного транспорта в шеелитоподобных оксидах $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$), а также в твёрдых растворах $\text{Na}_{5-x}M_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($x = 0.05, 0.075, 0.1$) на их основе определяется атомными перескоками между эквивалентными позициями Na2 (16f) и через «двухпозиционный» обмен $\text{Na}_2 \leftrightarrow \text{Na}_1 \leftrightarrow \text{Na}_2$. В то же время прямые скачки между узлами Na1 (4a) менее вероятны.

5. Для всех исследованных соединений $\text{Na}_{5-x}M_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}; x = 0.0, 0.05, 0.075, 0.1$) ионная динамика ускоряется в ряду $M = \text{Y} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Bi}$ и с ростом x (т.е. с увеличением количества вакансий в натриевой подрешётке).

Научная и практическая значимость работы. Представленные в диссертационной работе результаты по структурным и транспортным характеристикам могут быть использованы в качестве справочной информации при создании материалов с заданными свойствами. Полученные закономерности по формированию транспортных свойств углубляют понимание механизмов катионной диффузии в сложных оксидных системах, внося значимый вклад в развитие представлений о динамических процессах в конденсированных средах.

Достоверность полученных результатов обеспечивается тщательной аттестацией образцов, применением хорошо апробированных методов регистрации ЯМР-спектров и измерения скорости спин-решёточной релаксации ядерной намагниченности, корректностью обработки экспериментальных данных, а также согласованностью результатов, полученных различными методами, как между собой, так и с литературными данными. Результаты работы подтверждены публикациями в рецензируемых научных журналах, индексируемых в российских

(RCSI и РИНЦ) и международных (Scopus и Web of Science) базах данных, а также докладами на российских и международных конференциях.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач было проведено комплексное исследование указанных соединений. Основным методом исследования являлась ЯМР-спектроскопия. Структурные данные были получены с помощью рентгеновской дифракции. Кроме того, для верификации результатов, полученных в ЯМР-экспериментах (т.е. на атомарном уровне), были выполнены измерения электропроводности методом импедансной спектроскопии (т.е. на «макромасштабе»), а также проведено сопоставление с результатами *ab initio* расчётов.

Личный вклад автора. Постановка цели и задач исследования и формирование общей научной концепции диссертационной работы проводилось диссертантом совместно с научным руководителем А.Л. Бузлуковым. Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, планировании и проведении ЯМР-экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов. Обобщение данных по ЯМР и результатов других исследований и их оформление для публикаций проводилось совместно с соавторами работ. Синтез образцов проведён сотрудниками ИХТТ УрО РАН, БИП СО РАН и ИНХ СО РАН. Результаты рентгеноструктурного анализа, первопринципных расчётов и экспериментов по импедансной спектроскопии, используемые в диссертационной работе в качестве вспомогательных данных, были получены соавторами опубликованных работ из ИХТТ УрО РАН, ИЕНиМ УрФУ и ИФМ УрО РАН.

Апробация результатов. Материалы диссертации были представлены и обсуждены на следующих конференциях: XXIII International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application” (Казань, КФУ, 2023 г.); 20th International School-Conference, Magnetic resonance and its applications (Spinus) (Санкт-Петербург, СПбГУ, 2023 г.); 7th International Conference of Young Scientists, Topical Problems of Modern Electrochemistry and Electrochemical Materials Science (Москва, Сколтех, 2022 г.); Всероссийской

конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2022» (Екатеринбург, Россия, 2022г.); VIII Международной молодёжной научной конференции Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021. (Екатеринбург, УрФУ, 2021 г.)

Соответствие паспорту специальности. Содержание диссертационной работы соответствует пункту: 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» и пункту 7 «Теоретические расчёты и экспериментальные измерения электронной зонной структуры, динамики решётки и кристаллической структуры твёрдых тел» Паспорта научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа соответствует требованиям, установленным пунктом 14 Положения о присуждении учёных степеней. Текст диссертации представляет собой научно-квалификационную работу, не содержит заимствованного материала без ссылки на автора и (или) источник заимствования, не содержит результатов научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Публикации по результатам работы. Основные результаты, представленные в данной работе, изложены в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, включённых в перечень ВАК и индексируемых в российских и международных базах данных [А1–А4].

Объём и структура диссертации. Работа состоит из введения, четырёх глав и заключения. Общий объём диссертации составляет 155 страниц, включая 18 таблиц и 55 рисунков. Список литературы насчитывает 128 наименований.

Во **введении** обсуждается актуальность рассматриваемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, показаны её новизна, научная и

практическая значимость; представлены положения, выносимые на защиту. Введение также включает методологию и методы исследования, сведения о степени достоверности и апробацию результатов.

В первой главе рассмотрены структурные типы исследуемых соединений. Приведён обзор современных представлений о механизмах атомной диффузии в данных системах, а также описаны основные используемые методы улучшения их транспортных характеристик.

Во второй главе изложены методы синтеза исследуемых образцов, а также методики, применявшиеся при их изучении. Особое внимание уделено принципам ЯМР-спектроскопии: физическим основам метода, устройству спектрометра и методикам, используемым для исследования диффузионных процессов.

В третьей главе приведены результаты исследований образцов со структурой типа NASICON. Из анализа экспериментальных данных установлен основной механизм атомной диффузии в рассматриваемых системах, а также получены оценки параметров ионного транспорта: энергии активации, характерной частоты атомных перескоков.

В четвёртой главе приведены результаты исследований шеелитоподобных оксидов молибдена. На основе анализа экспериментальных данных были изучены транспортные характеристики, выявлен главный механизм элементарных атомных перескоков в исследуемых соединениях.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы.

1 МЕХАНИЗМЫ ДИФФУЗИИ В СОЕДИНЕНИЯХ СО СТРУКТУРАМИ ТИПА ШЕЕЛИТ И NASICON

1.1 Атомный транспорт в твёрдом теле

Изучение механизмов диффузии и ионной подвижности относится к фундаментальным вопросам физики конденсированного состояния. В то же время, сведения о механизмах атомного переноса в твёрдом теле являются ключевой информацией при разработке и создании новых материалов с заданными свойствами. Движение атомов в кристаллических твёрдых телах, стёклах или расплавах осуществляется путём термоактивированных перескоков из одного положения в другое [6]. Атом, который движется внутри твёрдого тела, будет осуществлять скачки между различными минимумами потенциальной энергии. Отдельный акт перескока является стохастическим процессом, обусловленным тепловыми флуктуациями. Энергетические минимумы, по которым происходит диффузия ионов, определяются, как правило, геометрией кристаллической структуры. В кристаллических соединениях эти минимумы соответствуют узлам решётки, либо межузельным позициям. Диффузионные процессы в общем виде описываются законами Фика:

$$\mathbf{J} = -D \nabla C, \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla C), \quad (1.2)$$

где \mathbf{J} – это диффузионный поток, C – концентрация вещества, а \mathbf{D} – тензор коэффициента диффузии. Коэффициент диффузии D представляет собой транспортную характеристику материала, количественно определяющую скорость протекания диффузионного процесса при наличии градиента концентрации. Определение коэффициента диффузии является одной из ключевых задач при изучении транспортных свойств. Уравнение (1.2) в частных производных упрощается, если D является скалярной величиной, и может быть решено для заданных начальных и граничных условий [7]. В таком случае,

измеряя концентрационный профиль $C(x,t)$, можно вычислить коэффициент D . Температурная зависимость коэффициента диффузии часто описывается эмпирически через уравнение Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1.3)$$

где E_a – энергия активации движения, D_0 – предэкспоненциальный множитель, k_B – постоянная Больцмана, а T – абсолютная температура. С микроскопической точки зрения коэффициент D может быть выражен через соотношение Эйнштейна-Смолуховского, устанавливающее связь между макроскопическим параметром диффузии и микроскопическими характеристиками броуновского движения частиц [8, 9]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{2dt}, \quad (1.4)$$

где $\langle r^2(t) \rangle$ – среднеквадратичное смещение частиц за время наблюдения t , а d – пространственная размерность диффузии.

В рамках формализма теории случайных блужданий, при условии, что характерное время скачка существенно короче среднего времени жизни атома, τ_d (то есть времени пребывания в определённом узле кристаллической решётки), траектория мигрирующих частиц может быть описана как последовательность некоррелированных элементарных актов перемещения с характерной длиной скачка l . В данном приближении коэффициент диффузии для системы некоррелированных скачков, D^{uc} , определяется выражением:

$$D^{uc} = \frac{l^2}{2d\tau_d}. \quad (1.5)$$

Здесь D^{uc} и D связаны следующим образом:

$$D = f D^{uc}, \quad (1.6)$$

где f – корреляционный фактор. В случае полностью случайных перескоков $f = 1$.

Кроме того, в конденсированных средах коэффициент диффузии напрямую связан с величиной ионной проводимости. Это взаимоотношение количественно может быть описано соотношением Нернста-Эйнштейна:

$$D = \frac{\sigma k_B T}{N q^2}, \quad (1.7)$$

где σ – ионная проводимость, N – число носителей заряда в единице объёма ($\sim 10^{22}$ см⁻³), q – их заряд. Таким образом, температурная зависимость ионной проводимости, как и коэффициента диффузии, как правило, описывается уравнением Аррениуса:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (1.8)$$

Соответственно, для практических целей вместо непосредственного определения коэффициентов диффузии часто используются экспериментальные данные по ионной проводимости, из которых можно получить оценки основных параметров атомного движения: энергии активации, E_a , и характерной частоты ионных скачков, τ_d^{-1} , при различных температурах.

Проводимость можно разделить на две составляющие: объёмную и зернограничную. Объёмная часть обусловлена движением носителей заряда внутри кристаллических зёрен, в то время как зернограничная компонента связана с движением заряда по границам зёрен. Зернограничная диффузия протекает, как правило, значительно быстрее объёмной благодаря структурным особенностям границ зёрен, где нарушена периодичность кристаллической решётки и повышена концентрация дефектов [10]. Как следствие, коэффициент зернограничной диффузии, D_{gb} , может на несколько порядков превышать коэффициент объёмной диффузии, D_b , особенно при низких и средних температурах, когда термически активируемые процессы в объёме зерна ещё недостаточно интенсивны. Процессы зернограничной диффузии описываются уравнением Фишера:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2}{\delta} D_{gb} \frac{\partial C(x,y,t)}{\partial y} \Big|_{x=0}, \quad (1.9)$$

где второй член в правой части уравнения описывает «отток» диффундирующих атомов с границы в глубь зерна. Для достижения больших величин проводимости при разработке новых материалов важно учитывать обе составляющие – как объёмную, так и зернограничную.

1.2 Особенности структуры и атомного движения в соединениях со структурой типа NASICON

Соединения со структурой типа NASICON (акроним от NAtrium Super Ionic CONductor) впервые были описаны в литературе в работах [11, 12]. Для составов $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Ge}$) и $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ были получены кристаллографические данные, позволившие определить их кристаллическую структуру. Так, было обнаружено, что соединения $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ относятся к ромбоэдрической сингонии, их структура представляет из себя трёхмерную сеть, которую образуют октаэдры ZrO_6 и тетраэдры Si/PO_4 , имеющие общие вершины. В объединении полиэдров разного вида участвуют все вершины; таким образом, каждый октаэдр ZrO_6 соединён с 4 тетраэдрами Si/PO_4 , а каждый тетраэдр – с 4 октаэдрами, как показано на рисунке 1.1. Пустоты такого каркаса в разной степени заполнены ионами натрия в зависимости от стехиометрии состава.

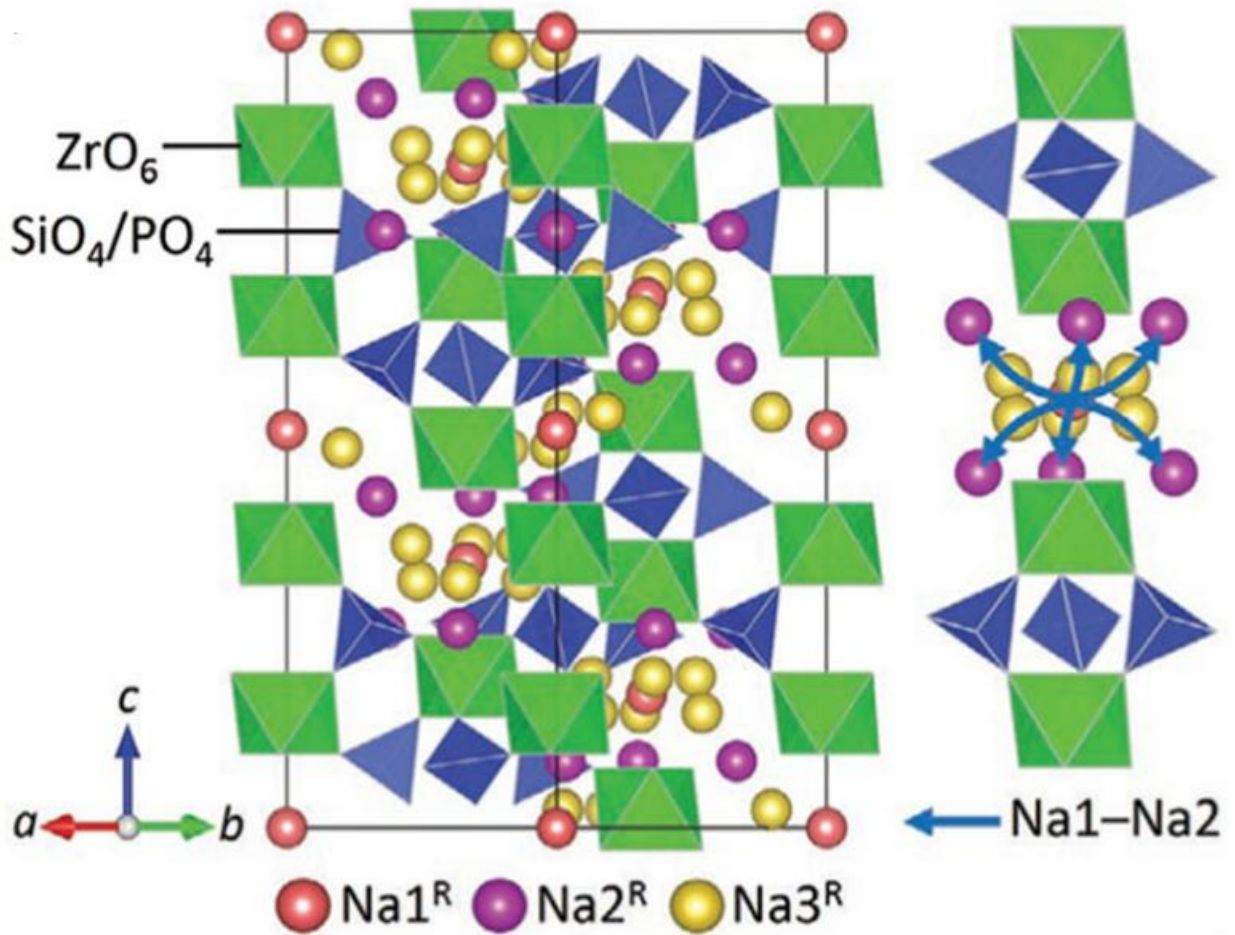


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура соединений $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$; октаэдры ZrO_6 отмечены зелёным цветом, тетраэдры Si/PO_4 – синим. Возможные кристаллографические позиции ионов натрия в структуре обозначены красным, фиолетовым и жёлтым цветом [13]

Соединения со структурой типа NASICON являются одним из самых перспективных классов материалов для натрий-ионных батарей, что обусловлено их хорошими транспортными и электрохимическими свойствами. С одной стороны, NASICON-подобные фосфаты, содержащие переходные элементы (такие как Mn, V, Fe, Ti), демонстрируют значительный потенциал в качестве электродных материалов для натрий-ионных аккумуляторов [14, 15, 16]. С другой стороны, силикофосфаты, родственные $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP), привлекают внимание благодаря исключительным транспортным свойствам, что делает их перспективными кандидатами для применения в качестве твердотельных электролитов.

Впервые транспортные свойства системы $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) были изучены в 1976 году [17]. Было установлено, что формируемая трёхмерная структура способствует быстрой диффузии ионов натрия с энергией активации $E_a \approx 0.29$ эВ и значениями проводимости, достигающими величины $\sigma = 0.21$ Ом⁻¹·см⁻¹ при температуре 573 К.

Соединения могут кристаллизоваться в структурах с ромбоэдрической (пр.гр. – $R\bar{3}c$) или моноклинной (пр.гр. – $C2/c$) решёткой в зависимости от различных условий: химического состава, методов синтеза, температуры и т.д. Так, например, в области составов с $x < 1.8$ соединения $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ характеризуются ромбоэдрической структурой, при $1.8 < x < 2.3$ – моноклинной, а при $x > 2.3$ – снова ромбоэдрической [17]. Также переход из моноклинной структуры в ромбоэдрическую может наблюдаться при $T = 420 - 450$ К из-за деформации сдвига [18].

Прежде чем знакомиться с результатами исследований ионной проводимости натрийсодержащих материалов со структурой типа NASICON, целесообразно сначала рассмотреть механизмы ионного транспорта в этих структурах. Как упоминалось ранее, каркас структуры NASICON представляет из себя трёхмерную сеть, внутри которой подвижные ионы Na^+ могут мигрировать по возникающим взаимосвязанным каналам. Так, для ромбоэдрической структуры существуют три возможные позиции ионов натрия (см. рисунок 1.1). Первая позиция ($6b$) находится между парами октаэдров ZrO_6 , формирующих цепочки вдоль кристаллографической оси c , вторая ($18e$) расположена в промежуточной позиции между рядами цепочек, третья ($36f$) находится в промежуточном положении между двумя предыдущими позициями. Главным механизмом диффузии является движение натрия по пути $6b-36f-18e-36f-6b$. Для движения иону необходимо преодолеть «седловую точку», также называемую «бутылочным горлышком» – треугольную грань октаэдра NaO_6 (см. рисунок 1.2).

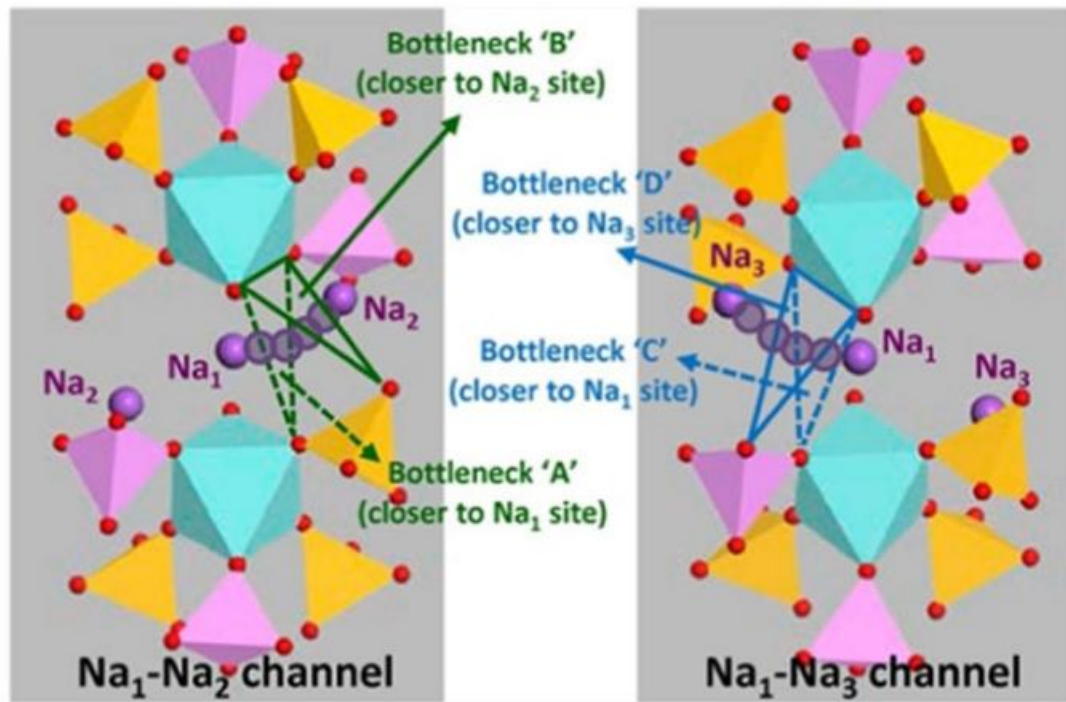


Рисунок 1.2 – Седловые точки на пути диффузии ионов натрия в ромбоэдрической структуре типа NASICON [19]

Ионная проводимость соединений со структурой типа NASICON изменяется на порядки величины в зависимости от химического состава соединений, типа кристаллической структуры, а также соотношения числа носителей заряда и вакансий в натриевой подрешётке. Это открывает широкие возможности для целенаправленного улучшения транспортных свойств материала путём изменения стехиометрии. В частности, одним из вариантов улучшения транспортных свойств являются изо- или гетеровалентные замещения. Валентность внедряемых ионов может быть меньше, равна или больше валентности замещаемых. Таким образом, могут создаваться вакансии в натриевой подрешётке либо избыток носителей заряда. Так, гетеровалентное замещение ионов Zr^{4+} приводит к существенному росту проводимости. В качестве примера, данный эффект можно наблюдать для состава $\text{Na}_{3.4-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$, где часть ионов Zr^{4+} замещена на Nb^{5+} [20]. Данные по рентгеновской дифракции показали высокую растворимость ниобия (до 10 ат.%). При этом максимально высокие величины проводимости ($\sigma = 5.51 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

при комнатной температуре) были выше значения, полученного авторами для недопированного образца [21]. Подобное ускорение ионной динамики авторы работы объясняют ростом как объёмного, так и зернограничного вклада в проводимость.

Ряд исследователей обнаружили, что низковалентные замещения также могут положительно влиять на величину ионной проводимости. В частности, в работе [22] было проведено систематическое исследование влияния двухвалентных примесей. Наибольший рост электропроводности зафиксирован при замене 2.5% Zr^{4+} на Mg^{2+} в $Na_{3.1}Zr_{1.95}Mg_{0.05}Si_2PO_{12}$. Величина σ при этом равняется $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. Более быструю ионную динамику авторы связывают с увеличением площади «бутылочных горлышек». В другой недавней работе [23] было обнаружено, что замещение Zr^{4+} на Zn^{2+} , который имеет близкий ионный радиус ($r_{Zr} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{Zn} = 0.74 \text{ \AA}$ [24]), оказывает большое влияние на транспортные свойства NASICON-подобных соединений. Данное замещение позволяет достигнуть величины проводимости $\sigma = 5.3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. В то же время, замена Zr^{4+} на двух- и трёхвалентные ионы малого радиуса, такие как Co^{2+} или Al^{3+} ($r_{Co} = 0.65 \text{ \AA}$, $r_{Al} = 0.535 \text{ \AA}$ [24]), несколько снижает объёмную проводимость. Тем не менее внедрение Al^{3+} приводит к уплотнению керамики, что, в свою очередь, способствует серьёзному повышению зернограничной компоненты проводимости [25].

В ряде работ был исследован эффект влияния допирования редкоземельными металлами. Было, в частности, обнаружено, что наиболее подходящим вариантом является Sc^{3+} , который обладает самым близким к Zr^{4+} ионным радиусом ($r_{Sc} = 0.745 \text{ \AA}$ [24]). Такое замещение формирует широкий диапазон твёрдых растворов $Na_{3+x}Sc_xZr_{2-x}Si_2PO_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) с высокими величинами ионной проводимости. В частности, при содержании 20 ат.% Sc^{3+} величина электропроводности при комнатной температуре достигает значений $4.0 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [26]. Как и в случае Zn^{2+} , внедрение бóльших по размеру ионов

Y^{3+} , Yb^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} или Lu^{3+} также способствует улучшению транспортных свойств соединений. Введение низкозарядных ионов повышает концентрацию Na^+ , в то время как их бóльший радиус способствует расширению каналов для миграции. Кроме того, добавление этих допантов увеличивает плотность формируемой керамики, что, в свою очередь, ведёт к росту зернограничной составляющей проводимости. Однако в отличие от Y^{3+} и Yb^{3+} , растворимость Pr^{3+} и Eu^{3+} крайне ограничена, очевидно, из-за слишком большой разницы в ионных радиусах у допантов и замещаемых атомов.

Интересные результаты были обнаружены при изучении влияния параметров решётки на проводимость. Добиться этого можно через изовалентные замещения, сохраняя постоянной концентрацию носителей заряда. Так, например, было показано, что частичное замещение Si^{4+} ($r_{Si} = 0.26 \text{ \AA}$ [24]) на больший по размеру ион Ge^{4+} ($r_{Ge} = 0.39 \text{ \AA}$ [24]) приводит к увеличению параметров решётки и росту проводимости, например, для состава $Na_3Zr_2Si_{1.85}Ge_{0.15}PO_{12}$ до величины $\sigma = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре [27]. Однако стоит отметить, что авторы не приводят прямых данных о том, какую позицию занимает германий. Между тем, в большинстве работ предполагается, что германий частично занимает позицию циркония [28, 29]. Для прояснения этой неопределённости было проведено компьютерное моделирование, результаты которого показали, что проводимость крайне слабо зависит от того, какую позицию занимают ионы германия [30].

Большинство указанных выше исследований было посвящено замещению одним элементом, приводящему либо к изменению отношения концентрации носителей заряда и вакансий в натриевой подрешётке, либо к расширению кристаллической решётки. Недавно был предложен метод комбинированного допирования, объединяющий оба эти преимущества путём замещения двумя катионами. Одним из примеров является состав $Na_{3.125}Zr_{1.75}Sc_{0.125}Ge_{0.125}Si_2PO_{12}$ с одновременным замещением Zr^{4+} на Sc^{3+} и Ge^{4+} . Система характеризуется значениями $\sigma = 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. В данном случае

замещение Zr^{4+} на Sc^{3+} ведёт к увеличению концентрации ионов Na^+ , в то время как допирование Ge^{4+} приводит к снижению температуры перехода из моноклинной в более проводящую ромбоэдрическую фазу [30]. Более того, оба допанта способствуют уплотнению керамики и, соответственно, улучшению подвижности натрия по границам зёрен.

Было, кроме того, выявлено, что на величину проводимости существенным образом влияет также и относительное содержание атомов Si/P. В частности, с помощью методов молекулярной динамики было изучено влияние относительной концентрации атомов Si/P и характера их упорядочения на подвижность ионов натрия [31]. Установлено, что проводимость в системе изменяется более чем на порядок величины в зависимости от взаимного расположения кремния и фосфора в структуре. Данные эффекты были связаны с изменением энергетического ландшафта вдоль каналов проводимости, вызванным бóльшим кулоновским отталкиванием ионов Na^+ ионами P^{5+} в сравнении с Si^{4+} . Таким образом, увеличение содержания Si существенным образом повышает величину проводимости, понижая энергетические барьеры.

Стоит добавить, что помимо рассмотренных выше «структурных» и «зарядовых» факторов немаловажное влияние на транспортные свойства оказывают и сами продукты синтеза оксидов. Традиционные методы твердофазного синтеза обычно требуют высоких температур спекания, как правило, около 1500 К, чтобы гарантировать высокую плотность керамики. При таких температурах может происходить улетучивание натрия и других элементов, что приводит к образованию примесных фаз, в частности ZrO_2 [32]. Присутствие таких примесей на границах зёрен отрицательно сказывается на подвижности ионов Na^+ . В результате материалы демонстрируют более низкую проводимость вдоль границ зёрен по сравнению с объёмом материала [27]. Эта особенность делает целенаправленное улучшение зернограницной проводимости важной задачей при разработке материалов с высокой ионной подвижностью.

Установлено, что температура отжига и атмосфера спекания оказывают значительное влияние и на размер зерна, и на относительную плотность конечных продуктов, что, в свою очередь, обуславливает лучший ионный перенос вдоль границ зёрен [33]. Влияние атмосферы спекания было продемонстрировано в недавнем исследовании Zn-допированных составов [23], где показано, что кислородная атмосфера спекания способствует устранению межкристаллитных пор, что, в свою очередь, приводит к двукратному увеличению проводимости по сравнению с образцами, спечёнными на воздухе.

Добавление вторичной фазы представляет собой ещё один эффективный подход для регулирования свойств границ зёрен и плотности керамических образцов. В частности, для поддержания стехиометрии при улетучивании натрия добавляются избыточные количества Na_2CO_3 , Na_2O или других натрийсодержащих веществ [19, 34, 35]. Обнаружено, что такие добавки также могут оказывать положительное влияние на ионную подвижность. В частности, показано, что добавка 10 ат.% избыточного натрия увеличивает размер «седловых точек» и существенно понижает значения E_a [19]. Кроме того, небольшой избыток натрия способствует снижению температуры кристаллизации составов NASICON и значительному уменьшению вероятности формирования кристаллических примесных фаз [36]. Ещё один пример модификации транспортных свойств с помощью вторичных фаз – введение небольшого количества фтора в виде фторида натрия. Фтор способствует формированию микроструктуры с крупными зёрнами и высокой относительной плотностью, что благоприятствует достижению повышенной ионной проводимости [37]. Кроме того, введение NaF вызывает выделение фаз, таких, например, как Na_3PO_4 , что приводит к росту как соотношения Si/P, так и концентрации Na в основной фазе, и, как следствие, к повышению объёмной проводимости. Также изучалось влияние и других добавок, преимущественно оксидов, на проводимость NASICON-подобных материалов [38, 39], которые, аналогичным образом, показали улучшение транспортных характеристик, благодаря выше указанным факторам, что демонстрирует эффективность данного подхода.

Важно отметить, что наиболее пристальное внимание исследователей до настоящего момента было приковано к полианионным системам, содержащим кремний и фосфор. Однако кристаллическая структура NASICON формируется не только в сложных фосфатах или силикофосфатах. Она характерна для многих соединений состава $A_xMM'(XO_4)_3$, где A – однозарядный катион, M , M' – двух-, трёх-, четырёх- или пятивалентный элемент, а $X = P, As, Mo, W, S$ [15, 16, 39, 40]. Это открывает уникальные возможности для выявления взаимосвязи состав – структура – свойства в широком спектре материалов. Тем не менее, несмотря на подобную привлекательность, электрохимические свойства сложных молибдатов и вольфраматов со структурой типа NASICON остаются малоизученными. В частности, имеется лишь несколько недавних исследований, посвящённых изучению механизмов электрохимической интеркаляции щелочных металлов (Li, Na, K) в родственной анти-NASICON $Fe_2(MoO_4)_3$ [41, 42, 43] и демонстрирующих его перспективность в качестве катода для перезаряжаемых батарей. Образование тройных молибдатов со структурой типа NASICON было обнаружено в тройных системах Na_2MoO_4 - $AMoO_4$ - $R_2(MoO_4)_3$ с $A = Mg, Mn, Co, Ni$; $R = Cr, Fe, Sc$ [44, 45, 46]. Интересно отметить, что импедансная спектроскопия выявила для всех составов довольно низкую ионную проводимость и высокое значение $E_a \geq 2$ эВ. В то же время, DFT расчёты выявили в родственных соединениях $NaMR(MoO_4)_3$ ($M = Mg, Ni$; $R = Cr, Fe$) гораздо более низкие величины энергии активации около 0.5–0.9 эВ [47].

Указанные несоответствия стали основанием для пристального исследования этих систем в рамках текущей работы. Для изучения были синтезированы тройные молибдаты и вольфраматы: $Na_{1-x}Mg_{1-x}Al_{1+x}(MoO_4)_3$ с $x = 0.1$ – 0.4 , $Na_{1-x}Mg_{1-x}Al_{1+x}(WO_4)_3$ с $x = 0.4$ – 0.6 и $Na_{1-x}Mg_{1-x}In_{1+x}(MoO_4)_3$ с $x = 0.1$ – 0.5 . Главной задачей исследования являлось определение транспортных характеристик и установление механизма диффузии натрия на атомарном уровне.

1.3 Особенности структуры и атомного движения в соединениях со структурой типа шеелит

Шеелитом называется природный минерал – вольфрамат кальция (CaWO_4), который кристаллизуется в структуре с тетрагональной решёткой (пр.гр. – $I4_1/a$). Данный структурный тип включает в себя большое количество соединений с общей формулой ABO_4 , где A и B – катионы с большим разнообразием по степени окисления и размеру.

Первые исследования структуры шеелита CaWO_4 были проведены в 1943 г. [48]. Проведя анализ результатов собственных предыдущих исследований, авторы определили координаты кислорода в CaWO_4 , руководствуясь стереохимическими принципами и анализом геометрии координационных полиэдров. Однако эта структура была подкреплена ограниченным набором рентгенографических данных. Последующее уточнение структуры, выполненное в работе [49] на основе новых данных, продемонстрировало хорошее согласие с результатами, полученными ранее [48].

Структура шеелита построена из полиэдров AO_8 и тетраэдров BO_4 , соединённых через общие вершины, при этом вдоль оси c формируются анион-катионные колонки [...– AO_8 – BO_4 –...] (см. рисунок 1.3).

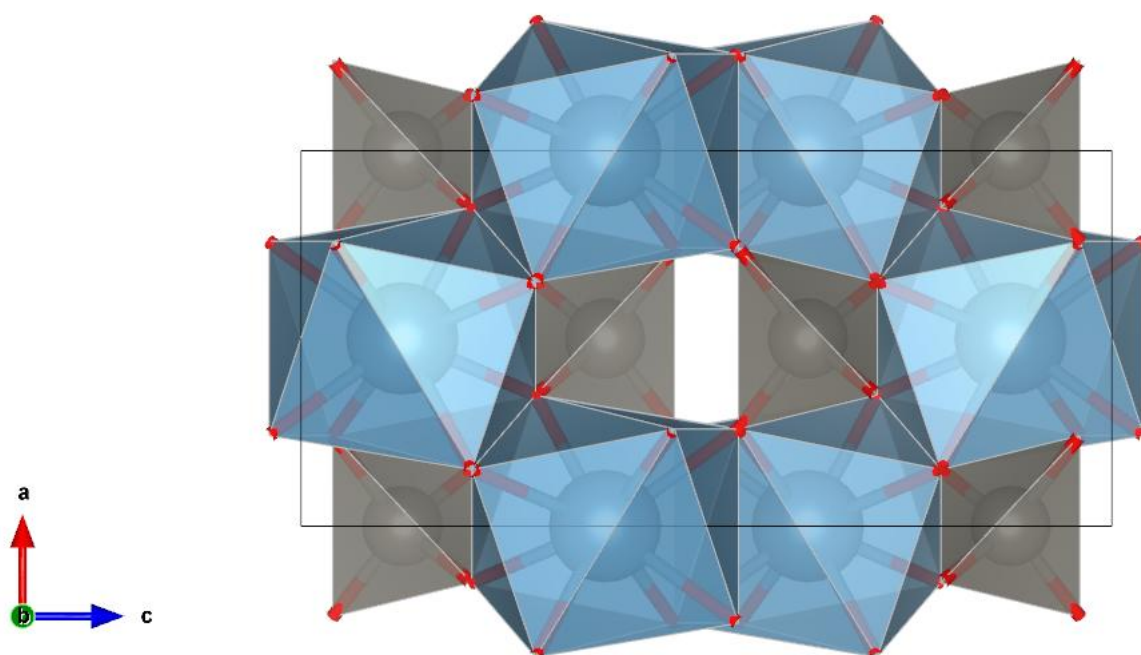


Рисунок 1.3 – Кристаллическая структура соединения CaWO_4 . Синие полиэдры – CaO_8 , серые тетраэдры – WO_4

Молибдаты и вольфраматы со структурой шеелита во многом известны благодаря своим оптическим и каталитическим свойствам [50, 51, 52, 53, 54]. Так, в частности, установлено, что редкоземельные металлы могут формировать ряд изоморфных соединений с общей формулой $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$, часть из которых демонстрирует интересные флуоресцентные свойства. Первые статьи, посвящённые исследованию таких соединений, вышли в скором времени после работы [49], например [55, 56]. Для ряда шеелитоподобных оксидов обнаружены также аномально низкие значения теплопроводности, что является значимым для множества технических сфер. Так, было показано, что соединение $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ обладает сверхнизкой постоянной теплопроводности, равной 0.59–0.62 Вт/(м·К), что на момент 2021 г. являлось наименьшим известным среди оксидов значением [57]. Такие свойства безусловно делают данные соединения крайне перспективными для теплоизоляции.

Помимо этого, допированные шеелиты известны своими хорошими транспортными свойствами. Например, соединения, родственные CaWO_4 и

PbWO_4 , являются известными кислород-ионными проводниками. В частности, соединение $\text{Pb}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{WO}_{4.05}$ демонстрирует величину проводимости $1.85 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 1073 \text{ К}$ [58], а состав $\text{LaW}_{0.16}\text{Nb}_{0.84}\text{O}_{4.08}$ характеризуется значениями электропроводности $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 1073 \text{ К}$ [59]. В недавних работах было установлено, что соединения со структурой шеелита характеризуются кислород-ионной проводимостью как по вакансионному, так и по междоузельному механизму. Это открывает перспективы создания новых ионных проводников путём одновременного формирования обоих видов дефектов при легировании [60].

Кроме того, LaNbO_4 и его производные характеризуются хорошей проводимостью по протонам. Во влажной атмосфере и при повышенных температурах шеелитоподобные соединения демонстрируют протонную проводимость за счёт диссоциации поглощённых молекул воды [61]. Было, в частности, показано, что акцепторно-легированный LaNbO_4 является протонным проводником во влажной атмосфере, и при 1%-ном легировании Ca^{2+} величина электропроводности составляет $\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 1223 \text{ К}$ и $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.025 \text{ атм}$ [62]. Достаточно высокая протонная проводимость в шеелитоподобных оксидах представляет особый интерес для применения в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) ввиду их способности обеспечивать функционирование при более низких температурах в сравнении с традиционными O^{2-} -ионными проводниками [61, 63].

В сравнении с хорошо изученными процессами кислород-ионного и протонного транспорта, данные по подвижности щелочных металлов в шеелитоподобных оксидах довольно фрагментарны. В некоторых работах была обнаружена сравнительно высокая проводимость по щелочным металлам, таким как литий. Так, для состава $\text{Li}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MoO}_4$ определена величина $\sigma \approx 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 973 \text{ К}$ [64]. Как упоминалось ранее, структура классического CaWO_4 состоит из полиэдров CaO_8 и тетраэдров WO_4 , делящих общие вершины. При получении твёрдых растворов с щелочными металлами последние

располагаются в позициях Ca^{2+} , а также в междоузлиях, как это показано в работе [58] на примере твёрдых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_x\text{WO}_4$. Для определения природы электропроводности использовался кислородный концентрационный элемент, с помощью которого было показано, что главными носителями заряда являются именно ионы лития. Кроме того, было определено число переноса для Li^+ : $t^+ = 0.99$, что свидетельствует о том, что проводимость имеет почти полностью ионную природу. Ещё одним важным выводом являлось то, что только половина всех ионов лития, а именно часть, находящаяся в междоузлиях, способна участвовать в переносе заряда, в то время как ионы, находящиеся в позициях Ca^{2+} , остаются неподвижными. Этот результат подтверждает тот факт, что проводимость растёт по мере роста x , т.е. по мере увеличения числа межузельных ионов. Подобные электрохимические измерения были выполнены и для других систем вида $A_{1-x}\text{Li}_x\text{BO}_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $B = \text{W}, \text{Mo}$). В результате во всех них была обнаружена сходная ионная проводимость и тенденция роста электропроводности с увеличением x .

Ряд исследований демонстрирует, что структурные аналоги шеелита способны проявлять ионную проводимость не только для Li^+ , но и для других щелочных металлов. Однако сведения о подвижности таких ионов ещё более скудны и противоречивы. В частности, изучены катион-дефицитные фазы состава $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$, в которых A -позиции (позиции Ca^{2+}) частично заняты ионами натрия вместе с редкоземельными катионами и вакансиями [65]. Было выявлено, что частичное замещение двухзарядных катионов в классическом шеелите CaWO_4 на комбинацию однозарядных (Na^+) и трёхзарядных (Gd^{3+}) приводит к образованию стехиометрического количества катионных вакансий. Ключевым фактором является их неслучайное, упорядоченное распределение в структуре, которое создаёт разветвлённую сеть локальных путей для миграции ионов Na^+ . Энергия активации такой миграции $E_a = 0.76$ эВ. При этом обнаруженная величина катионной проводимости в $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ оказалась достаточно низкой: $\sigma = 1.13 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 973$ К. Схожие значения были получены и в ряде других работ [66, 67]. Однако в работе [68] для ионов натрия наблюдались

гораздо более высокие величины: $\sigma = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 573 \text{ К}$. Также стоит отметить, что авторы работ [66, 67] связывают электропроводность с движением натрия, тогда как в работе [65] предполагается, что катионная проводимость может существовать лишь наряду с кислородной.

Обозначенные выше противоречия и ограниченность литературных данных обусловили необходимость детального исследования данной проблемы. Для изучения в рамках настоящего исследования были синтезированы следующие составы: $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$; $x = 0.0, 0.05, 0.075, 0.1$). Главная задача исследования заключалась в определении транспортных характеристик и установлении механизмов ионного переноса в указанных шеелитоподобных молибдатах.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Для получения наиболее полных представлений о механизмах ионного транспорта в диссертационной работе применялся комплексный подход, включающий в себя комбинацию как экспериментальных методов, так и теоретических расчётов. В качестве основного метода исследования использовалась ЯМР-спектроскопия, которая позволяет получать информацию о физических процессах на атомарном уровне. Отличительной особенностью метода ЯМР является его локальный характер, что делает его мощным инструментом по изучению диффузионных процессов.

Интерпретация данных по ЯМР-спектроскопии требует структурной информации, которая была получена с помощью рентгеноструктурного анализа. Кроме того, верификация полученных результатов осуществлялась посредством комплексного сопоставления с результатами измерения электропроводности методом импедансной спектроскопии и *ab initio* моделирования электронного строения изученных соединений.

2.1 Синтез образцов

Образцы молибдатов натрия-циркония состава $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ синтезированы в лаборатории неорганического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН) по оригинальной прекурсорной методике [69], при которой термолизу подвергается индивидуальное комплексное соединение с формиат-ионом в качестве органического лиганда. Прекурсорный способ относится к методам «мягкой химии» и исключает развитие процесса СВС (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) с неконтролируемым подъёмом температуры и возможным выбросом реагентов из реакционной смеси. В процессе прокаливании внутри молекулы сложного формиата ($\text{Na}_n\text{Zr}(\text{MoO})[\text{HCOO}]_{7+n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$) происходит разрушение связи металл – формиат-ион с распадом аниона HCOO^- на CO_2 и H_2

(или CO и H₂O) и удалением газообразных продуктов, в результате чего формируется твёрдый порошкообразный продукт.

Стехиометрические количества исходных реагентов в виде гептамолибдата аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O и карбоната натрия NaCO₃ отдельно растворяли в воде при температурах 360 К и 330 К соответственно. Соответствующее количество основного карбоната циркония Zr(OH)₂CO₃·5H₂O растворяли в азотной кислоте (20% раствор) при нагревании до 360 К. После смешивания растворов добавляли концентрированную муравьиную кислоту HCOOH и упаривали до образования серо-голубого осадка, который затем последовательно отжигали при температурах 570 и 670 К с выдержкой при каждой температуре в течение 3–4 ч, после чего продукт охлаждали и измельчали. Затем полученный порошок прессовали в таблетки и отжигали при температуре 770 К в течение 15 ч.

Образцы двойных молибдатов состава Na₅M(MoO₄)₄ (*M* = La, Y, Bi) и твёрдые растворы Na_{5-x}M_{1-x}Zr_x(MoO₄)₄ (0 < *x* ≤ 0.1) были синтезированы в лаборатории неорганического синтеза Института химии твёрдого тела УрО РАН (составы с *M* = Bi), а также в лаборатории оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН) и в лаборатории кристаллохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), (составы с *M* = La, Y). Молибдаты Na₅M(MoO₄)₄ (*M* = La, Y) получены методом твердофазного синтеза из стехиометрических количеств карбоната натрия, оксидов редкоземельных элементов и молибдена при температурах 670–820 К в течение 150–200 ч. Молибдат Na₅Bi(MoO₄)₄ синтезирован прекурсорным методом [70]. В качестве исходных реагентов использовали молибдат натрия и гептамолибдат аммония, растворённые в щавелевой кислоте в концентрации 1 моль/л при 330 К. Раствор молибдата-оксалата натрия упаривали до образования сухого осадка. Поскольку Bi₂O₃ нерастворим в щавелевой кислоте, его предварительно растворяли в

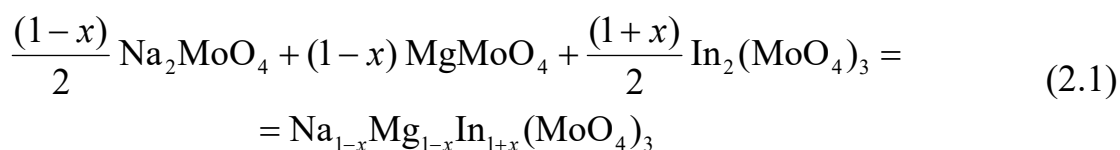
растворе HNO_3 (5 моль/л) при 330 К и выпаривали досуха. Осадки оксалата-молибдата натрия и нитрата висмута смешивали, гомогенизировали и обрабатывали муравьиной кислотой (99.7%) при температуре 310–320 К до образования сухого промежуточного продукта. Последний представлял собой металл-формиатный комплекс, который затем прессовали в таблетки и отжигали в несколько стадий при 620–730 К в течение 20 ч.

Твёрдые растворы $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Bi}, \text{La}, \text{Y}; x = 0.05, 0.075, 0.1$) синтезированы по керамической технологии путём отжига стехиометрических смесей $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Bi}, \text{La}, \text{Y}$) и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ при температурах 700–750 К (100 ч) + 770 К (150 ч) для $M = \text{La}, \text{Y}$ и 710–720 К (150 ч) для $M = \text{Bi}$ [71].

Составы $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$) синтезированы в БИП СО РАН методом твердофазного синтеза путём ступенчатого, через 20–30 градусов, отжига на воздухе стехиометрических количеств соединений Na_2XO_4 , MgXO_4 и $\text{Al}_2(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$), начиная с 820 К (для молибдатных фаз) и 970 К (для вольфраматных), с промежуточной гомогенизацией через каждые 20–30 ч. Отжиг реакционных смесей осуществляли в платиновых тиглях с крышками. Для определения границ областей гомогенности проводили рентгенофлуоресцентный анализ закалённых на воздухе образцов. В однофазном состоянии составы $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ с $0.1 \leq x \leq 0.4$ были получены при 820–920 К и времени прокаливании 100–120 ч, $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$ с $0.4 \leq x \leq 0.6$ – при 970–1070 К и времени отжига 150–180 ч. Необходимые для получения тройных солей молибдаты и вольфраматы алюминия и магния синтезировали отжигом стехиометрических количеств соединений $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и XO_3 (620 – 870 К для $X = \text{Mo}$ и 620 – 1070 К для $X = \text{W}$) в течение 60 – 80 ч.; и MgO и XO_3 (720 – 1070 К для $X = \text{Mo}$ и 870 – 1120 К для $X = \text{W}$) в течение 80 – 100 ч. Безводные составы Na_2XO_4 получали прокаливанием соответствующих кристаллогидратов при 820 – 870 К.

Составы $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ с $0.1 \leq x \leq 0.5$ синтезированы в БИП СО РАН. В качестве исходных веществ для синтеза тройных молибдатов применяли

выпускаемые промышленностью соединения $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgO , In_2O_3 , MoO_3 . Безводный Na_2MoO_4 получали прокаливанием соответствующего кристаллогидрата при 820–870 К. Молибдаты магния и индия получали ступенчатым отжигом соответствующих стехиометрических смесей при 770–1070 К (MgMoO_4), 770–1020 К ($\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$). Однофазность синтезированных препаратов контролировали рентгенографически и в ряде случаев – термографически. Синтез тройных молибдатов осуществляли по схеме:



Реакционные смеси, приготовленные с шагом $\Delta x = 0.1$ в интервале $0 \leq x \leq 0.7$, ступенчато отжигали на воздухе через 20 – 30 К, начиная с 870 К, с промежуточной гомогенизацией через каждые 20 – 25 ч. Продолжительность прокаливания при каждой температуре составляла 50 ч. Каждому повышению температуры предшествовало рентгенографическое исследование продуктов отжига. По данным рентгеноструктурного анализа образцов, закалённых на воздухе, для описанных условий синтеза область гомогенности фазы $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ лежит в диапазоне $0.1 \leq x \leq 0.5$.

2.2 Метод порошковой рентгеновской дифракции

Анализ фазового состава и определение структурных параметров исследуемых соединений осуществлялись с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции. Исследования проводились на автоматическом дифрактометре STADI-P (STOE), оборудованном линейным позиционно-чувствительным детектором с использованием излучения $\text{CuK}\alpha_1$ в диапазоне $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ с шагом 0.02° . В качестве внешнего стандарта использовали поликристаллический кремний (постоянная решётки $a = 5.43075(5)$ Å). Определение параметров кристаллической структуры соединений выполнено с помощью пакета программ GSAS [72, 73]. Последующая визуализация

кристаллической структуры проводилась с помощью программы VESTA [74]. Исследования проведены в Институте химии твёрдого тела УрО РАН.

2.3 Метод импедансной спектроскопии

Импедансная спектроскопия представляет собой аналитический метод, позволяющий количественно оценить электропроводящие свойства исследуемых соединений, а также дифференцировать вклад объёмного и зернограничного сопротивлений в общее сопротивление образца.

Метод основан на измерении комплексного сопротивления (импеданса) электрохимической системы при воздействии переменного тока в широком частотном диапазоне. Физическая сущность метода заключается в анализе частотной зависимости импеданса, возникающей в результате отклика системы на внешнее гармоническое возмущение малой амплитуды (обычно в пределах 5 – 20 мВ), что обеспечивает соблюдение условий линейности системы. В общем случае, величина тока, проходящего через сопротивление R при приложении напряжения U , равна:

$$I = U / R . \quad (2.2)$$

Однако если встроить в цепь конденсатор, то по цепи сможет протекать только переменный ток, величина которого равна:

$$I = i\omega CU , \quad (2.3)$$

где i – мнимая единица, ω – циклическая частота, C – ёмкость конденсатора. Импедансом $Z^*(\omega)$ называется полное сопротивление цепи синусоидальному переменному току с частотой ω . Таким образом, можно переписать:

$$I = \frac{U}{Z^*(\omega)R} . \quad (2.4)$$

Импеданс цепи включает в себя действительную и мнимую части:

$$Z^*(\omega) = Z' - iZ'' , \quad (2.5)$$

где $Z = Z_0 \cos \varphi$ – действительная, а $Z' = Z_0 \sin \varphi$ – мнимая часть.

Графическая зависимость мнимой части, как функции от действительной, называется годографом импеданса, $Z' = f(Z)$. В таком случае импеданс представляется как вектор длиной $|Z|$, а угол между вектором и осью абсцисс равен фазовому сдвигу. «Классический» внешний вид годографа импеданса для поликристаллических образцов характеризуется неперекрывающимися полуокружностями, каждая из которых соответствует определённому вкладу в сопротивление образца: объёмному, зернограничному или электродным процессам. В реальности некоторые полуокружности могут как перекрываться, так и полностью отсутствовать. В зависимости от внешнего вида полуокружностей подбирается соответствующая эквивалентная схема, параметры которой (например сопротивление R и ёмкость C) позволяют количественно оценить вклад каждого процесса в общее сопротивление образца.

Экспериментальные значения сопротивления для расчёта электропроводности измеряли двухконтактным методом при помощи измерителя параметров импеданса ИПИ-1 (произведён в Институте проблем управления им. В. А. Трапезникова, Москва) или импедансметра Z-1000P (ЗАО «Элинс», Черноголовка) в частотном интервале 1 Гц–1 МГц. Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\lg \sigma = \lg\left(\frac{h}{S}\right) - \lg R, \quad (2.6)$$

где σ – удельная электропроводность ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); h – высота (см) и $S = \frac{\pi d^2}{4}$ – площадь основания (см^2) цилиндрического образца; R – сопротивление образца (Ом). Энергию активации электропроводности рассчитывали по наклону прямых на аррениусовских полулогарифмических графиках зависимости проводимости от обратной температуры. Расчёт производили по формуле (1.8). Исследования были проведены в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования Институте естественных наук и математики

Уральского Федерального университета имени первого президента России Б.Н. Ельцина (ИЕНиМ УрФУ).

2.4 *Ab initio* расчёты

Расчёты электронной структуры были выполнены в рамках теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) с использованием метода проекционных присоединённых волн (Projector-Augmented Wave, PAW) [75, 76] в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [77, 78]. Для обменно-корреляционного функционала использовалось приближение GGA (Generalized Gradient Approximation) в схеме PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [79]. В базис включены плоские волны с энергией до 300 эВ. Интегрирование в обратном пространстве по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монкхорста-Пака [80] с использованием сетки k -точек $4 \times 4 \times 2$.

Релаксация атомных координат проводилась путём минимизации атомных сил градиентным методом [81] до достижения сил на всех атомах в ячейке менее 0.02 эВ/Å. Компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП), возникающего на ядрах натрия рассчитывались непосредственно через электронную плотность с использованием метода [82]. На основе рассчитанных значений компонент тензора ГЭП, V_{ii} , могут быть вычислены квадрупольная частота:

$$\nu_Q = \frac{3e^2 qQ}{2hI(2I-1)}, \quad (2.7)$$

и параметр асимметрии тензора ГЭП:

$$\eta_Q = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}, \quad (2.8)$$

которые, в свою очередь, могут быть определены экспериментально методами ЯМР-спектроскопии. Здесь $eq = V_{ZZ}$ – главная компонента тензора ГЭП, Q – квадрупольный момент ($Q = 0.108$ б для ^{23}Na) и I – ядерный спин ($I = 3/2$ для ^{23}Na).

Для нахождения переходного состояния (промежуточной позиции) и расчёта энергетических барьеров для миграции ионов натрия из регулярного положения в вакансию применяли метод упругой ленты (NEB – Nudged Elastic Band) [83]. Вдоль пути диффузии моделировали ряд промежуточных состояний между начальной и конечной точками, а энергетический барьер определяли как разность между максимальной энергией и энергией в конечной точке пути диффузии.

Ab initio расчёты проведены в лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского ИХТТ УрО РАН.

2.5 Метод ЯМР-спектроскопии

2.5.1 Поведение магнитного момента изолированного ядра в магнитных полях

В твёрдых телах все атомы связаны между собой силами электростатического и магнитного взаимодействий. Однако для лучшего понимания поведения ядер под действием постоянного и переменного магнитных полей разумным является воспользоваться моделью «свободных ионов», которые не испытывают взаимодействия с другими атомами вещества. Ядерный момент количества движения выражается через безразмерный спиновый вектор:

$$\mathbf{J} = \hbar \mathbf{I}, \quad (2.9)$$

где \hbar – редуцированная постоянная Планка. Ядерный магнитный дипольный момент коллинеарен вектору момента количества движения, поэтому:

$$\mathbf{m} = \gamma \mathbf{J}, \quad (2.10)$$

где γ – скалярная величина, называемая гиромагнитным отношением. Если мы внесём систему в постоянное магнитное поле \mathbf{H}_0 , то на магнитный момент со стороны поля будет действовать момент силы $[\mathbf{mH}_0]$. Решая уравнение:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = [\mathbf{mH}_0] = \gamma [\mathbf{JH}_0], \quad (2.11)$$

можно прийти к выводу, что векторы \mathbf{J} и $\boldsymbol{\mu}$ прецессируют вокруг вектора направления поля \mathbf{H}_0 с угловой скоростью $\boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma\mathbf{H}_0$. Если перейти из лабораторной системы координат в такую, которая вращается вокруг вектора \mathbf{H}_0 со скоростью $\boldsymbol{\omega}$ относительно лабораторной, то эти две системы будет связывать уравнение:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \frac{D\mathbf{J}}{Dt} + [\boldsymbol{\omega}\mathbf{J}], \quad (2.12)$$

где $\frac{d\mathbf{J}}{dt}$ относится к лабораторной системе координат, а $\frac{D\mathbf{J}}{Dt}$ – к вращающейся. Из

этого уравнения можно получить:

$$\frac{D\mathbf{J}}{Dt} = \gamma[\mathbf{J}(\mathbf{H}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma})]. \quad (2.13)$$

Уравнение (2.13) схоже с уравнением (2.11), однако множитель \mathbf{H}_0 заменяется множителем $(\mathbf{H}_0 + \boldsymbol{\omega}/\gamma)$. Таким образом, во вращающейся системе координат магнитный момент будет вести себя аналогично, а именно – прецессировать вокруг вектора направления поля, но скорость прецессии $\boldsymbol{\omega}'$ будет равна разности частоты $\boldsymbol{\omega}_0$ и угловой скорости вращающейся системы координат $\boldsymbol{\omega}$:

$$\boldsymbol{\omega}' = -\gamma(\mathbf{H}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}) = \boldsymbol{\omega}_0 - \boldsymbol{\omega}. \quad (2.14)$$

Это можно представить следующим образом: в новой системе координат вместо поля \mathbf{H}_0 действует магнитное поле \mathbf{H}' (см. рисунок 2.1):

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}. \quad (2.15)$$

При этом если $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega}_0$, то поле для этой системы становится равно нулю и прецессия вектора магнитного момента исчезает.

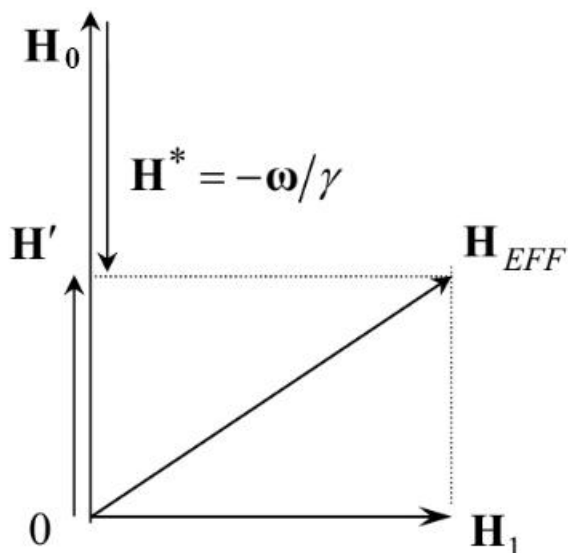


Рисунок 2.1 – Представление полей во вращающейся системе координат (\mathbf{H}_{EFF} совпадает с \mathbf{H}_1 , если $\mathbf{H}' = 0$) [84]

Опираясь на вышеизложенные результаты, несложно показать, как будет вести себя ядерный магнитный момент, подвергающийся одновременно воздействию постоянного магнитного поля \mathbf{H}_0 , направленного вдоль оси z , и дополнительного радиочастотного поля \mathbf{H}_1 с частотой ω_0 . При воздействии на ядро радиочастотного поля с частотой ω_0 во вращающейся системе координат на вектор $\boldsymbol{\mu}$ действует эффективное поле $\mathbf{H}_{EFF} = iH_1$ (см. рисунок 2.1), направленное по оси x' , поэтому в этой системе $\boldsymbol{\mu}$ будет вращаться вокруг указанной оси в плоскости $z'Oy'$ с угловой частотой $\omega_1 = \gamma H_1$. При включении поля \mathbf{H}_1 на короткий промежуток времени t_p (при подаче импульса длительностью t_p) вектор магнитного момента повернётся на угол $\theta = \gamma H_1 t_p$ (см. рисунок 2.2). Если длительность импульса выбирать из условия $t_p = \pi/(2\gamma H_1)$, то после его окончания магнитный момент будет ориентирован перпендикулярно приложенному внешнему полю \mathbf{H}_0 и параллельно оси y' . Если исследуемый образец находится в катушке, ось которой лежит в плоскости xOy , то в результате прецессии спинов в нём возникает намагниченность, перпендикулярная оси катушки. Это изменение магнитного потока индуцирует в катушке электродвижущую силу (ЭДС), которую можно зарегистрировать. Если бы все спины были независимы и

прецессировали с одинаковой частотой, наведённая ЭДС оставалась бы постоянной. Однако в реальной системе из-за взаимодействия спинов с окружением разные спины прецессируют с немного отличающимися частотами. Это приводит к затуханию сигнала свободной индукции (ССИ).

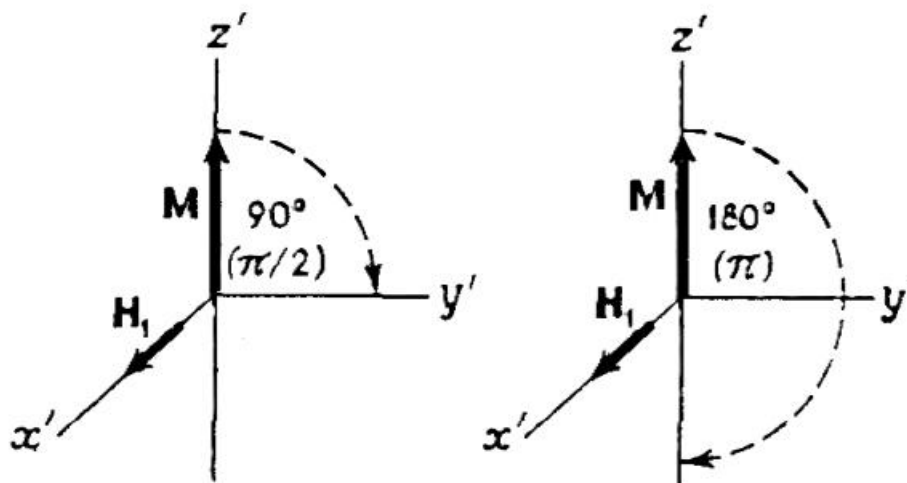


Рисунок 2.2 – Поворот \mathbf{M} (представляет из себя геометрическую сумму всех отдельных векторов μ_i , подробнее см. главу 2.5.2) вокруг \mathbf{H}_1 во вращающейся системе координат на $\pi/2$ или π рад [85]

Обратное преобразование Фурье применяется к экспериментально зарегистрированному спаду ССИ (который представляет собой суперпозицию сигналов от спинов с разными частотами) и позволяет перейти от временного представления сигнала к частотному. В результате получается спектр, где распределение амплитуд по частотам как раз и даёт искомую функцию формы линии:

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi M_0} \int M_{xy}(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (2.16)$$

где M_0 и M_{xy} – намагниченности образца (подробнее см. раздел 2.5.3).

2.5.2 Энергетические состояния изолированного ядра

Рассмотрим магнитный момент μ , помещённый в постоянное магнитное поле \mathbf{H}_0 . Энергия взаимодействия в таком случае будет равняться:

$$E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}_0. \quad (2.17)$$

В случае постоянного магнитного поля, которое направлено вдоль оси z , выражение (2.17) можно переписать в виде:

$$E = -\mu_z H_0, \quad (2.18)$$

где $\mu_z = \gamma J_z = \gamma \hbar I_z$ – проекция магнитного момента на ось z . Согласно законам квантовой механики вектор момента количества движения не может принимать произвольные положения в пространстве, следовательно, мы можем получить только дискретный набор значений энергии взаимодействия. Известно, что проекции спина ядра на направление внешнего магнитного поля можно выразить через магнитное квантовое число m . При этом m может принимать одно из $(2I+1)$ значений:

$$m = I, I-1, \dots, -I. \quad (2.19)$$

Тогда возможные значения энергии равны:

$$E_m = -m \gamma \hbar H_0, \quad (2.20)$$

а разность энергий двух соседних уровней:

$$\Delta E = |E_m - E_{m-1}| = |\gamma| \hbar H_0. \quad (2.21)$$

Если такую систему подвергнуть воздействию высокочастотного поля с частотой ω_0 , кванты энергии которого совпадают с ΔE , то это поле будет вызывать резонансные переходы между уровнями:

$$\hbar \omega_0 = |\gamma| \hbar H_0, \quad (2.22)$$

$$\omega_0 = |\gamma| H_0. \quad (2.23)$$

Резонансная частота ω_0 называется ларморовской частотой и индивидуальна для каждого ядра.

Количество энергетических уровней зависит от спина ядра-зонда. Так, если спин равен $I = 1/2$, то количество уровней равняется $2I + 1 = 2$. Рассмотрим такую

простейшую двухуровневую систему, содержащую N ядер (например ядер водорода ^1H). Согласно статистическим законам при термодинамическом равновесии заселённость уровней описывается формулой Больцмана:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{|\gamma|\hbar H_0}{k_B T}\right), \quad (2.24)$$

где N_+ – число спинов на нижнем уровне, N_- – число спинов на верхнем уровне, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Разложив экспоненту в ряд, можно записать:

$$\frac{N_+}{N_-} \approx 1 + \frac{|\gamma|\hbar H_0}{k_B T} \approx 1 + 10^{-5}. \quad (2.25)$$

Вследствие неравномерной заселённости состояний, соответствующих различным проекциям магнитного момента, вещество оказывается намагниченным, следовательно, его можно охарактеризовать вектором макроскопической намагниченности. Намагниченность определяется как векторная сумма всех отдельных моментов:

$$\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{m}_i. \quad (2.26)$$

Таким образом, если поведение одиночного магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$ во внешнем поле описывается выражением (2.11), то вся система спинов будет подчиняться следующему уравнению движения:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M}\mathbf{H}]. \quad (2.27)$$

2.5.3 Системы связанных спинов

Помимо внешнего магнитного поля влияние на систему также оказывают локальные поля, которые создаются различными внутренними взаимодействиями. Среди них стоит выделить взаимодействие спинов между собой и с внешними степенями свободы (с решёткой).

Основную часть энергии спиновой системы составляет зеемановская энергия в постоянном магнитном поле, $E = -M_z H_0$. Следовательно, основные изменения энергии происходят вследствие изменения компоненты намагниченности M_z . Для описания поведения компонент суммарного вектора намагниченности образца используется система феноменологических уравнений Блоха [86]. Если каким-то образом, например путём приложения поля H_1 , вывести M_z из равновесного состояния ($M_0 = \chi_0 H_0$, где M_0 – равновесная намагниченность, χ_0 – магнитная восприимчивость), тогда после выключения H_1 равновесное значение намагниченности будет устанавливаться по закону:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (2.28)$$

где T_1 – характеристическая постоянная времени, называемая временем «продольной» релаксации (т.к. оно определяет изменение компоненты намагниченности, направленной вдоль постоянного поля) или временем «спин-решёточной» релаксации, поскольку она напрямую связана с обменом энергией между спинами и «решёткой». Под термином «решётка» понимаются все внешние степени свободы, не входящие в систему ядерных спинов.

В то же время равновесные значения компонент M_x и M_y равны нулю, поэтому Блох предположил, что эти компоненты стремятся к равновесию с характеристическим временем T_2 , которое было названо временем «поперечной» релаксации (т.к. оно определяет изменение компонент намагниченности, направленных перпендикулярно постоянному полю). Второе название этой величины – время «спин-спиновой» релаксации, поскольку она обуславливается взаимодействием между спинами внутри системы. Одним из примеров такого взаимодействия являются так называемые «флип-флоп» переходы, при которых один магнитный диполь теряет энергию, а другой приобретает её. При такой взаимной переориентации моментов суммарное значение M_z сохраняется, и полная энергия системы остаётся неизменной. Значения M_x и M_y , напротив, не сохраняются. В результате такой переориентации происходит постепенное

разрушение фазовой когерентности между компонентами индивидуальных диполей в плоскости $xу$, и прецессирующая намагниченность в этой плоскости уменьшается до нуля. «Флип-флоп» процесс задаёт «истинное» время поперечной релаксации. Соответствующие дифференциальные уравнения записывают в следующем виде:

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}, \quad (2.29)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}. \quad (2.30)$$

Предположим, что магнитные моменты подвержены влиянию постоянного магнитного поля \mathbf{H}_0 и переменного поля \mathbf{H}_1 , которое вращается в плоскости $xу$ с частотой ω . Разложим его на две компоненты $H_{1x}=H_1\cos(\omega t)$ и $H_{1y}=H_1\sin(\omega t)$. Теперь можно расписать уравнение (2.27), учитывая релаксационные эффекты:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y H_0 - M_z H_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2}, \quad (2.31)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(-M_x H_0 + M_z H_1 \cos \omega t) - \frac{M_y}{T_2}, \quad (2.32)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma H_1 (M_x \sin \omega t - M_y \cos \omega t) - \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \quad (2.33)$$

Решения этих уравнений для отдельных компонент во вращающейся системе координат могут быть записаны в виде:

$$M'_x = \frac{(\omega - \omega_0)\gamma H_1 T_2^2}{1 + [T_2(\omega - \omega_0)]^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0, \quad (2.34)$$

$$M'_y = \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + [T_2(\omega - \omega_0)]^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0, \quad (2.35)$$

$$M'_z = \frac{1 + [T_2(\omega - \omega_0)]^2}{1 + [T_2(\omega - \omega_0)]^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0. \quad (2.36)$$

Из уравнения (2.36) видно, что если $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, то M_z мало отличается от M_0 даже при резонансе ($\omega = \omega_0$). Величина M_z может оказаться малой только вследствие эффекта насыщения резонансной линии сильным радиочастотным полем H_1 . Уравнения Блоха и их решения справедливы, главным образом, для одиночных линий в жидкостях, однако они очень наглядны, особенно с точки зрения описания релаксационных процессов. Поэтому даже в твёрдых телах их можно использовать для анализа качественной стороны явления.

2.5.4 Влияние процессов диффузии на спектры ЯМР

Ключевой особенностью спектроскопии ядерного магнитного резонанса в твёрдых телах является её чувствительность к взаимодействиям между исследуемыми ядрами и их локальным структурным окружением. Поскольку диффузионные процессы сопровождаются изменением локального окружения, ЯМР-спектроскопия является эффективным методом для их изучения. Самым распространённым видом взаимодействия в твёрдом теле является диполь-дипольное. Оно возникает из-за присутствия локальных полей, создаваемых магнитными моментами ядер и действующих на другие ядра. Это взаимодействие, наряду с другими, описывается в рамках квантово-механического формализма. Для описания энергии взаимодействия в квантовой механике применяют оператор Гамильтона или гамильтониан. Суть использования операторов в этой области физики состоит в том, что каждой механической величине сопоставляется изображающий её линейный самосопряжённый оператор. Полный гамильтониан системы взаимодействующих спинов в сильном внешнем магнитном поле может быть записан в виде:

$$\hbar \mathcal{H} = \hbar (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_D). \quad (2.37)$$

Для определения гамильтониана конкретного взаимодействия необходимо сначала записать его классическое выражение, а затем заменить все классические величины соответствующими операторами. Для зеемановского гамильтониана классическое выражение (2.18) трансформируется в $\hbar \mathcal{H}_0 = -\gamma \hbar H_0 \sum_j I_z^j$.

Гамильтониан возмущения, $\hbar\mathcal{H}_D$, описывающий диполь-дипольное взаимодействие, в свою очередь, имеет следующий вид:

$$\hbar\mathcal{H}_D = \sum_{j < k} \frac{\hbar^2 \gamma_j \gamma_k}{r_{jk}^3} \mathbf{I}^j \cdot \mathbf{I}^k - 3 \frac{(\mathbf{I}^j \mathbf{r}_{jk})(\mathbf{I}^k \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^2}, \quad (2.38)$$

где индексы j и k нумеруют ядерные спины, \mathbf{r}_{jk} – вектор, соединяющий спины j и k ; \mathbf{I}^j и \mathbf{I}^k – операторы магнитного спинового момента ядер j и k . Диполь-дипольное взаимодействие между ядерными спинами в «жёсткой решётке» (т.е. в отсутствии атомного движения) приводит к неоднородности локальных полей, что проявляется в уширении спектров ЯМР. При быстром атомном движении ориентационная анизотропия диполь-дипольного взаимодействия усредняется, поскольку в результате атомных перескоков постоянно изменяется как расстояние до других ядер, так и ориентация вектора \mathbf{r}_{jk} по отношению к внешнему полю. Это приводит к усреднению диполь-дипольного взаимодействия и уменьшению величины дипольного уширения спектров ЯМР.

В квантовой механике собственные значения гамильтониана определяют возможные уровни энергии системы, а его собственные состояния описывают соответствующие стационарные состояния. Однако определение собственных состояний (собственных векторов) гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия является очень трудной задачей и её точное решение неизвестно [87]. Когда собственные волновые функции и собственные значения неизвестны, то можно воспользоваться методом моментов Ван-Флека [88]. Достоинство этого метода заключается в том, что он позволяет аналитически рассчитывать форму и ширину линий ЯМР без точного знания вида гамильтониана. Для резонансной кривой, описываемой нормированной функцией формы $f(\omega)$ с максимумом на частоте ω_0 , n -ый момент, M_n , относительно ω_0 определяется выражением:

$$M_n = \int (\omega - \omega_0)^n f(\omega) d\omega. \quad (2.39)$$

Для исследования систем с быстрой атомной диффузией наиболее важное значение имеет второй момент, т.к. он напрямую связан с геометрическим расположением спинов в кристалле. В случае диполь-дипольного взаимодействия между одинаковыми спинами второй момент линии для монокристалла равен:

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{(1-3\cos^2\theta_{jk})^2}{r_{jk}^6}, \quad (2.40)$$

где I – спиновое квантовое число исследуемого ядра, θ_{jk} – полярный угол между приложенным магнитным полем и радиус-вектором, \mathbf{r}_{jk} , проведённым между взаимодействующими спинами. Для порошка, содержащего кристаллиты с хаотическими ориентациями, фактор $(1-3\cos^2\theta_{jk})^2$ можно усреднить по всем направлениям, что приводит к выражению:

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{r_{jk}^6}. \quad (2.41)$$

В случае взаимодействия между неодинаковыми спинами выражение будет иметь вид:

$$M_2 = \frac{4}{15} \gamma_j^2 \gamma_k^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{r_{jk}^6}, \quad (2.42)$$

где S – спиновое квантовое число ядра j , взаимодействующего с ядром-зондом k . Таким образом, в твёрдых телах, содержащих два вида взаимодействующих ядер, которые связаны друг с другом диполь-дипольным взаимодействием, второй момент будет рассчитываться с помощью следующего выражения:

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{r_{jk}^6} + \frac{4}{15} \gamma_j^2 \gamma_k^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{r_{jk}^6}. \quad (2.43)$$

Чтобы получить оценку ширины линии с помощью второго момента, можно воспользоваться формулой [88]:

$$\Delta\nu = 2.35 \frac{\sqrt{M_2}}{2\pi}, \quad (2.44)$$

где $\Delta\nu$ – это ширина линии на полувысоте. Стоит отметить, что указанная выше формула справедлива только для гауссовой формы линии. Следовательно, эта формула применима в случаях, когда исследуемая система представляет собой «жёсткую решётку», где статическое диполь-дипольное взаимодействие приводит к гауссовому распределению частот.

Как уже отмечалось выше, при диффузии диполь-дипольное взаимодействие усредняется, что приводит к уменьшению дипольного уширения спектров ЯМР. При этом сужение линии ожидается при температуре [87, 89–93], при которой характерная частота атомных скачков, τ_d^{-1} , становится сравнима с шириной линии «жёсткой решётки», $2\pi\Delta\nu_{RL}$. Таким образом, измерив температуру начала «динамического» сужения линии, можно непосредственно оценить частоту ионных скачков. При дальнейшем росте частоты перескоков, τ_d^{-1} , величина $\Delta\nu$ уменьшается до значений, определяемых неоднородностями поля [87]. Типичный вид температурной зависимости ширины линии в системе с термически активированным атомным движением представлен на рисунке 2.3.

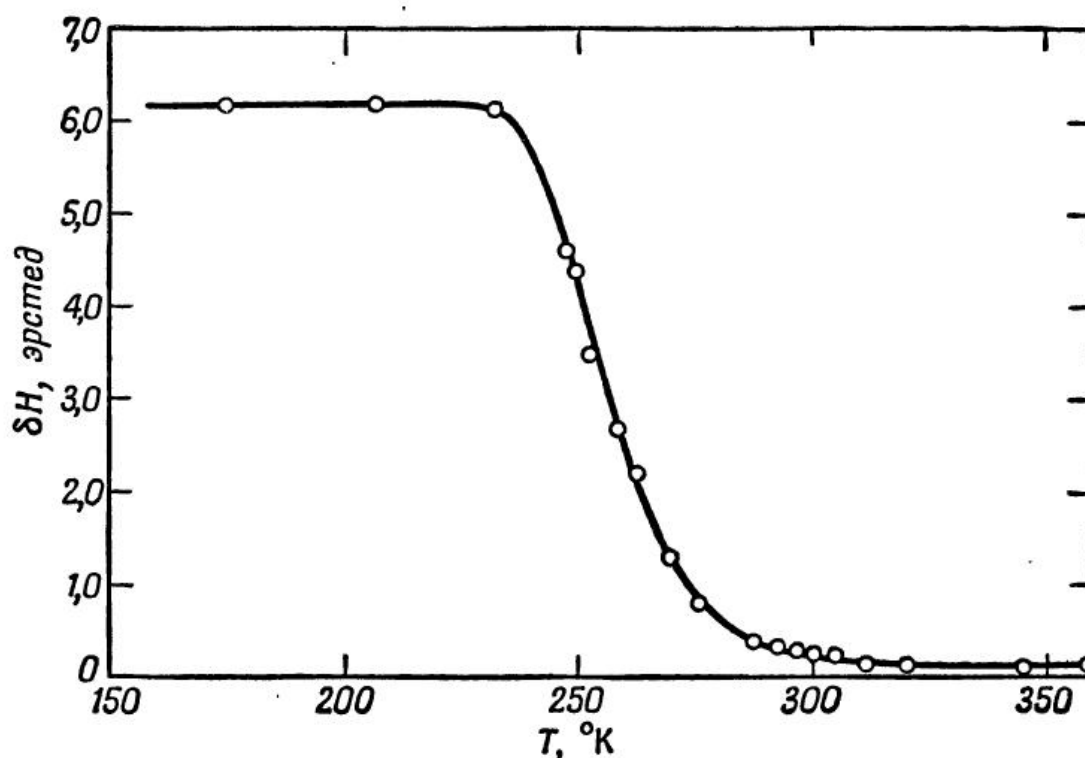


Рисунок 2.3 – Изменение с температурой ширины ядерной резонансной линии ${}^7\text{Li}$ в металле [87]

Помимо оценок частоты ионных скачков, температурная зависимость ширины линии позволяет также оценить величину энергии активации атомного движения. Существует несколько способов анализа зависимости $\Delta\nu(T)$. Простейший способ, предложенный Уо и Федем [94], предполагает, что:

$$E_a (\text{мэВ}) = 1.617T_0, \quad (2.45)$$

где T_0 – температура, при которой начинается сужение линии ЯМР. В работе [95] показано, что энергию активации можно определить из выражения

$$\tau_c^{-1} = \nu_0 \exp\left(-\frac{V}{RT}\right), \quad (2.46)$$

где V – аналог энергии активации, R – универсальная газовая постоянная, а τ_c – время корреляции, определяющее длительность корреляции между двумя конфигурациями ядерного окружения. Для случая термоактивированных скачков время корреляции можно считать равным времени пребывания атома в определённом состоянии, т.е.:

$$\tau_c^{-1} = \tau_d^{-1}, \quad (2.47)$$

где τ_d^{-1} – частота атомных перескоков, температурная зависимость которой, как правило, подчиняется закону Аррениуса:

$$\tau_d^{-1} = \tau_{d0}^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.48)$$

здесь k_B – постоянная Больцмана, E_a – энергия активации данного вида движения, τ_{d0}^{-1} – число попыток совершить скачок при максимальной температуре, то есть собственная частота колебаний атомов. Естественным образом эта частота должна совпадать по порядку величины с фоновыми частотами (в случае натрия $\tau_{d0}^{-1} \sim 10^{11}\text{--}10^{13} \text{ с}^{-1}$). Температурное поведение τ_d^{-1} определяется следующим выражением:

$$\tau_d^{-1}(T) = a\Delta\nu / \tan \frac{\pi}{2} \frac{\Delta\nu^2 - D^2}{A^2 - D^2}, \quad (2.49)$$

где a – постоянная порядка единицы, A – квадратный корень из второго момента «жёсткой решётки», а D – ширина суженной линии, обусловленная неоднородностями магнитного поля.

Схожий феноменологический подход был предложен в работе [96], где зависимость $\Delta\nu(T)$ описывается соотношением:

$$\Delta\nu(T) = \frac{A}{1 + ((A/B) - 1)\exp(-E_a/k_B T)} + D, \quad (2.50)$$

здесь A и B – константы, связанные с шириной линии в предельных случаях, D – температурно-независимая ширина линии в области высоких температур. Таким образом, температурная зависимость ширины линии ЯМР содержит информацию о фундаментальных характеристиках атомной подвижности, включая характерную частоту и энергию активации элементарных атомных перескоков. Другой метод получения этих параметров заключается в анализе температурной зависимости скорости спин-решёточной релаксации (см. главу 2.5.5).

Не менее важным источником информации для изучения диффузионных процессов в натрий-ионных проводниках служит квадрупольное взаимодействие. Ядра, обладающие спиновым квантовым числом $I > 1/2$, характеризуются несферическим распределением заряда. Такое распределение описывается квадрупольным моментом Q , который взаимодействует с градиентом электрического поля на ядре. Гамильтониан квадрупольного взаимодействия описывается следующим выражением:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left(3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta_Q}{2}(I_+^2 - I_-^2) \right), \quad (2.51)$$

где $eq = V_{ZZ}$ – главная компонента тензора ГЭП, η_Q – параметр асимметрии тензора ГЭП, приведённый в (2.8), $I_+ = I_x + iI_y$ и $I_- = I_x - iI_y$ – операторы повышения и понижения.

В случае сильных магнитных полей влияние квадрупольного взаимодействия обычно описывается как малые поправки к зеемановской энергии

в рамках теории возмущений. В этом случае различные энергетические уровни можно записать в виде:

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} + \dots, \quad (2.52)$$

где $E_m^{(p)}$ – поправка к энергии в соответствующем порядке возмущения ($p = 0, 1, 2\dots$). Тогда:

$$E_m^{(0)} = -\gamma\hbar H_0 m = -h\nu_0 m, \quad (2.53)$$

$$E_m^{(1)} = \frac{1}{4} h\nu_Q (3\mu^2 - 1)(m^2 - \frac{a}{3}), \quad (2.54)$$

$$E_m^{(2)} = -h \frac{\nu_Q^2}{12\nu_0} m \frac{3}{2} \mu^2 (1 - \mu^2)(8m^2 - 4a + 1) + \frac{3}{8} (1 - \mu^2)^2 (-2m^2 + 2a - 1), \quad (2.55)$$

где $\mu = \cos\theta$, $a = I(I+1)$, а ν_Q – квадрупольная частота, приведённая в (2.7).

Из-за наличия нескольких поправок для уровней энергии вместо одной резонансной частоты:

$$\nu_0 = \frac{E_{m-1}^{(0)} - E_m^{(0)}}{h}, \quad (2.56)$$

получается несколько резонансных частот и, как следствие, несколько резонансных линий:

$$\nu_m = \frac{E_{m-1} - E_m}{h} = \nu_0 + \nu_m^{(1)} + \nu_m^{(2)} + \dots \quad (2.57)$$

Поправка первого порядка определяется выражением:

$$\nu_m^{(1)} = \frac{E_{m-1}^{(1)} - E_m^{(1)}}{h} = \nu_Q m - \frac{1}{2} \frac{3\mu^2 - 1}{2}. \quad (2.58)$$

Из приведённого выражения видно, что сдвиг первого порядка, $\nu_m^{(1)}$, отсутствует для $m = 1/2$. Для полуцелых спинов частота центрального перехода $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ в первом порядке не изменяется. Тем не менее частоты других линий

сдвинуты, и с каждой стороны от центральной линии появляются побочные (сателлитные) линии, соответствующие переходам $m \leftrightarrow (m-1)$ при $m \neq 1/2$. Для спина $I = 3/2$ интенсивности линии центрального перехода и сателлитных линий пропорциональны $|m|I_x|m-1|^2$ и соотносятся как 3:4:3.

Поправка второго порядка описывается выражением:

$$\nu_m^{(2)} = \frac{E_{m-1}^{(2)} - E_m^{(2)}}{h}. \quad (2.59)$$

Наиболее информативными являются поправки для линии центрального перехода:

$$\nu_{1/2}^{(2)} = -\frac{\nu_Q^2}{16\nu_0} a - \frac{3}{4} (1 - \mu^2)(9\mu^2 - 1). \quad (2.60)$$

Как видно, квадрупольные эффекты второго порядка проявляются в характерном расщеплении линии центрального перехода, которое пропорционально квадрату квадрупольной частоты и обратно пропорционально резонансной частоте. Можно обратить внимание на тот факт, что $E_m^{(2)}$ – нечётная функция от m . Поэтому частотные сдвиги второго порядка, $\nu_m^{(2)} = \frac{E_{m-1}^{(2)} - E_m^{(2)}}{h}$ и $\nu_{-m}^{(2)} = \frac{E_{-m}^{(2)} - E_{-(m-1)}^{(2)}}{h}$, будут одинаковы, и их разность будет равна нулю. Таким образом, формула, полученная в первом порядке теории возмущений:

$$\Delta \nu_m^{(2)} = \nu_Q m - \frac{1}{2} (3\mu^2 - 1), \quad (2.61)$$

точна и во втором, т.е. положение сателлитных линий не изменяется.

Поскольку квадрупольное взаимодействие крайне чувствительно к малейшим изменениям локального окружения ядра-зонда, анализ изменения квадрупольных параметров в спектрах ЯМР для ядер со спином $I > 1/2$ открывает возможности для исследования диффузионных процессов в твёрдом теле. В

частности, атомное движение по неэквивалентным позициям вызывает изменения компонент тензора ГЭП, что в свою очередь приводит к изменениям квадрупольной частоты и параметра асимметрии [87, 89]. При этом если форму спектра «жёсткой решётки» определяют квадрупольные эффекты второго порядка, то по аналогии с диполь-дипольным взаимодействием, начало «динамических» изменений спектра можно ожидать при температуре, при которой [89]:

$$\tau_d^{-1} \approx \omega_{\text{QRL}}^{(2)}. \quad (2.62)$$

Кроме оценки частоты ионных скачков из анализа поведения квадрупольных параметров можно также определить и механизм ионного транспорта. Действительно, стоит отметить, что при движении по эквивалентным позициям величина квадрупольного взаимодействия не претерпевает серьёзных изменений, так как локальное окружение ядра в каждый отдельный момент времени остаётся постоянным.

2.5.5 Определение параметров атомного движения по температурной зависимости скорости спин-решёточной релаксации

Неотъемлемой частью импульсного ЯМР-эксперимента является восстановление разности заселённости уровней за счёт взаимодействия ядерных спинов с решёткой. Как рассматривалось в п. 2.5.3, время восстановления равновесной разности заселённости зеемановских уровней после отклонения системы от равновесия носит название спин-решёточного времени релаксации и обозначается T_1 :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1}, \quad (2.63)$$

где n_0 – равновесная разность заселённости.

Рассмотрим систему, характеризующуюся состояниями $|a\rangle$, $|\beta\rangle$ и т.д. с энергиями $\hbar a$, $\hbar\beta$ и т.д. Если приложить к системе возмущение, описываемое зависящим от времени гамильтонианом вида:

$$\dot{F}(t) = \underset{q}{F(t)A}, \quad (2.64)$$

где A – оператор, действующий на переменные системы, а $F(t)$ – случайная функция, то можно показать, что вероятность переходов между энергетическими уровнями a и β в единицу времени будет определяться выражением вида [87]:

$$W_{\alpha\beta} = \frac{dP_{\alpha\beta}}{dt} = |\langle \alpha | A | \beta \rangle|^2 J(\omega_{\alpha\beta}), \quad (2.65)$$

где $J(\omega_{\alpha\beta})$ – функция спектральной плотности переходов $|a\rangle \leftrightarrow |\beta\rangle$:

$$J(\omega) = \int g(\tau) e^{-i\pi\omega\tau} d\tau, \quad (2.66)$$

которая является Фурье-преобразованием корреляционной функции:

$$g(\tau) = \overline{F(t)F(\tau+t)}. \quad (2.67)$$

Данная функция описывает сохранение корреляции состояний системы в момент времени $t = 0$ и $t = \tau$. Выражения для корреляционных функций в аналитическом виде можно получить лишь в наиболее простых случаях, в то время как для более сложных часто используются приближённые модели. Одной из самых популярных моделей является модель Бломбергена-Парселла-Паунда (модель БПП) [97], в рамках которой корреляционные функции описываются затухающей экспонентой следующего вида:

$$G(t) = G(0) \exp -\frac{t}{\tau_c}, \quad (2.68)$$

при этом соответствующие функции спектральной плотности будут выглядеть следующим образом:

$$J^{(n)}(\omega_0) = \frac{2\tau_c}{1 + (n\omega_0\tau_c)^2}. \quad (2.69)$$

Тогда при случайных атомных перескоках «динамический» вклад в скорость спин-решёточной релаксации определяется выражением следующего вида:

$$T_1^{-1}(T) = C[J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)], \quad (2.70)$$

где функции $J(\omega_0)$ и $J(2\omega_0)$ определяют функции спектральной плотности переходов с $\Delta m = \pm 1$ и $\Delta m = \pm 2$, соответственно; а C – параметр, зависящий от типа взаимодействия. Так, для диполь-дипольного взаимодействия ядер одного типа $C \sim \langle \Delta\omega_{II}^2 \rangle$ (в случае гетероядерного взаимодействия выражение модифицируется) [98]. Аналогичную зависимость можно выделить в явном виде и

для квадрупольного взаимодействия с $C = \frac{3}{40} \frac{e^2 q Q^2}{\hbar} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)$. Следует, однако,

отметить, что данный подход имеет ряд существенных ограничений. Строго говоря, выражение (2.70) применимо только для ядер со спином $I = 1$, или в случае системы с общей спиновой температурой (то есть когда восстановление $M_z(t)$ описывается единой экспонентой) [87]. Тем не менее выражение подобного вида довольно часто использовалось как некая упрощённая модель, позволяющая получать вполне разумные результаты и для ядер с $I > 1$ [99–101].

В рассматриваемой простейшей модели БПП зависимость $\ln T_1^{-1}$ от T^{-1} представляет собой симметричный пик с максимумом, наблюдаемым при температуре T_{max} (см. рисунок 2.4), при которой частота атомных скачков становится сопоставимой с ларморовской частотой:

$$\tau_d^{-1} \approx \omega_0 = 2\pi\nu_0, \quad (2.71)$$

при этом углы наклона прямых $\ln T_1^{-1}$ от T^{-1} в области высоких и низких температур равны $\pm E_a/k_B$. Таким образом, из анализа данного полулогарифмического графика можно получить оценки τ_d^{-1} и E_a .

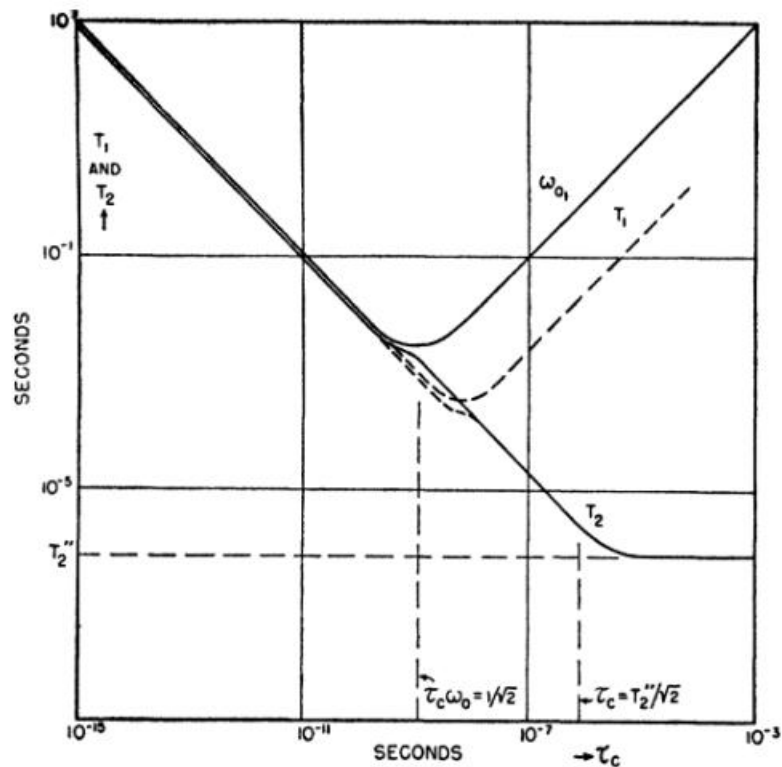


Рисунок 2.4 – Характерный вид температурной зависимости времён спин-решёточной и спин-спиновой релаксаций согласно модели БПП [97]

Анализ $T_1^{-1}(T)$ обладает рядом преимуществ по сравнению с анализом $\Delta\nu(T)$. Во-первых, эта методика чувствительна к более широкому диапазону временных масштабов. Анализ ширины линии позволяет получить данные в диапазоне $\tau_d^{-1} \approx 10^3\text{--}10^4 \text{ c}^{-1}$, в то время как измерение времён релаксации даёт оценки в диапазоне $\tau_d^{-1} \approx 10^5 - 10^{10} \text{ c}^{-1}$. Во-вторых, анализ T_1^{-1} более универсален для разных состояний вещества, в то время как анализ дипольного уширения мало информативен, например в жидкостях с очень узкими линиями или аморфных системах, где наблюдается неоднородное уширение.

2.5.6 Влияние вращения образца под магическим углом на спектры ЯМР

В жидкостях быстрое и изотропное перемешивание усредняет такие взаимодействия, как, например, диполь-дипольное или квадрупольное. Такое явление называется «динамическим» сужением. В твёрдых телах дипольное взаимодействие зависит от ориентации межъядерных векторов относительно внешнего магнитного поля, $(3\cos^2\theta - 1)$. Несложно заметить, что если подставить

значение угла $\theta = 54.74^\circ$, то множитель обращается в нуль. Этот угол называется «магическим», и если обеспечить такой угол между полем и магнитными моментами ядер-зондов, то диполь-дипольное взаимодействие усреднится.

Реализовать это можно с помощью специальной техники MAS (MAS – Magic Angle Spinning, вращение под «магическим» углом). Предположим, что образец вращается вокруг оси, находящейся за его пределами. Если частота вращения достаточно велика (превышает ширину линии, обусловленную анизотропными взаимодействиями), то можно считать, что при вращении происходит временное усреднение положения ядра, эквивалентное его проекции на ось вращения. Математически это соответствует замене истинного положения ядра на его среднее значение за период вращения. В результате все межъядерные радиус-векторы оказываются эффективно выровненными вдоль оси вращения. Если ось вращения ориентирована под «магическим» углом, то усредняются все анизотропные взаимодействия, зависящие от угловой составляющей в виде $(3\cos^2\theta - 1)$. Это приводит к усреднению вклада диполь-дипольных и некоторых других анизотропных взаимодействий и сужению спектральных линий. Однако стоит отметить, что квадрупольные эффекты второго порядка не усредняются полностью, а лишь изменяются характерным образом под действием техники MAS из-за более сложной угловой зависимости гамильтониана квадрупольного взаимодействия.

2.5.7 Экспериментальная аппаратура

Для записи ЯМР спектров на ядрах ^{23}Na использовали спектрометр AVANCE III 500WB фирмы «Bruker», оборудованный сверхпроводящим магнитом, с полем напряжённостью $H_0 = 11.7$ Тл, а также спектрометр VNMRS 400 WB фирмы «Agilent» со сверхпроводящим соленоидом, генерирующим постоянное магнитное поле $H_0 = 9.4$ Тл. Классическая блок-схема импульсного ЯМР-спектрометра приведена на рисунке 2.5.

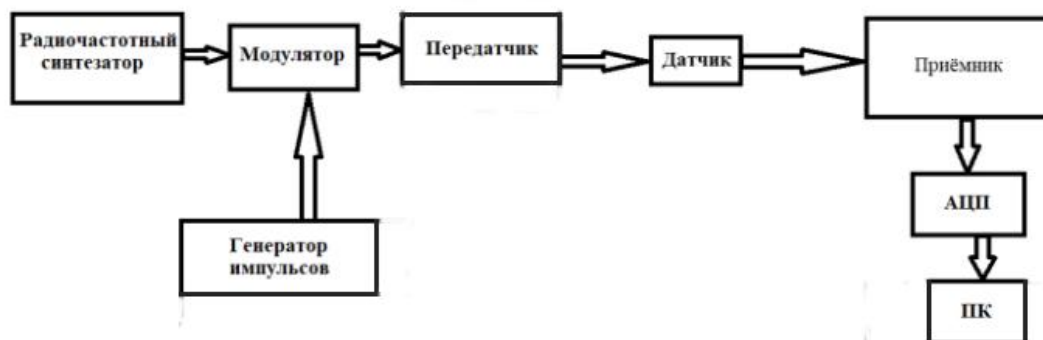


Рисунок 2.5 – Блок-схема импульсного ЯМР-спектрометра

Управление спектрометром, включающее задание параметров импульсных последовательностей, методов регистрации и управление температурным режимом, осуществлялось через персональный компьютер (ПК) посредством интерфейсов управляющих программ Top-Spin (Bruker) и VNMR (Agilent). Дальнейшая математическая обработка получаемых сигналов осуществлялась в программе DMFit [102].

ЯМР-спектрометр можно разбить на 3 главные части – передающий тракт, принимающий тракт и датчик, находящийся внутри сверхпроводящего магнита. Передающий тракт (изображён слева от датчика) состоит из синтезатора частоты, генератора импульсов, модулятора и передатчика. С помощью радиочастотного синтезатора формируется гармонический сигнал заданной частоты, после чего в модуляторе этот сигнал перемножается с импульсным сигналом, поступающим с генератора импульсов. Сформированные на выходе модулятора РЧ-импульсы поступают на вход усилителя мощности (передатчика), где они усиливаются до амплитуд в сотни вольт. Полученные импульсы подаются в ЯМР-датчик. Отклик системы, как правило, в виде сигнала спада свободной индукции в дальнейшем поступает в принимающий тракт (изображён справа от датчика).

Важнейшей частью ЯМР-спектрометра является датчик, помещённый в магнитную систему, создающую однородное статическое магнитное поле в области расположения образца. Современные спектрометры используют в

качестве источника постоянного магнитного поля H_0 сверхпроводящие соленоиды. Такой магнит представляет из себя катушку, через которую протекает ток, тем самым генерируя магнитное поле. При температурах жидкого гелия сопротивление катушки стремится к нулю. Таким образом, генерация магнитного поля не требует постоянного подвода дополнительной электроэнергии. Для поддержания сверхнизких температур используются две крио-оболочки. Первая – из жидкого гелия, обеспечивающая низкие температуры, – 4.2 К. Вторая – из жидкого азота необходима для предотвращения чрезмерного испарения дорогостоящего жидкого гелия, обеспечивая тепловой «экран» с температурой 77 К.

В самом простом случае датчик представляет из себя настраиваемый резонансный контур (см. рисунок 2.6). Как известно, простейший колебательный контур состоит из индуктивности (катушки) и ёмкости (конденсатора). Исследуемый образец помещается внутрь катушки, которая используется для возбуждения спинов в образце и детектирования сигнала ядерного отклика. Конденсаторы, в свою очередь, используются для настройки и согласования контура. Согласование выполняется для передачи наибольшей возможной мощности в датчик. Настройка по частоте необходима, чтобы настроить резонансный контур на ларморовскую частоту исследуемого ядра. В контурах, используемых в датчиках ЯМР, элементы цепи расположены специальным образом, чтобы достигать широкого диапазона частот: от десятков до сотен МГц.

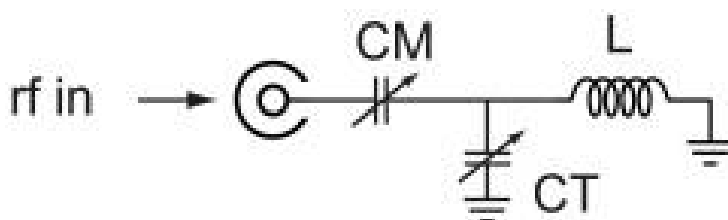


Рисунок 2.6 – Пример простого резонансного контура для ЯМР-датчика. СТ – конденсатор для настройки частоты, CM – конденсатор для согласования импеданса, L – ненастраиваемая катушка [103]

Традиционно датчики ЯМР используют одну и ту же катушку как для передачи возбуждающих импульсов, так и для приёма сигнала от образца. Согласование режимов передачи мощных РЧ-импульсов порядка сотен вольт, идущих в резонансную ячейку, и приёма слабого отклика ядерной системы амплитудой порядка сотен милливольт является нетривиальной задачей. С одной стороны, необходимо обеспечить максимальную передачу мощности в датчик, обеспечив при этом защиту входа высокочувствительного приёмного тракта от мощных импульсов. С другой – необходимо на выходе получить сигнал ЯМР с максимально возможным отношением «сигнал/шум». Для решений данных задач применяется блок согласования приёмно-передающего тракта (см. рисунок 2.7).

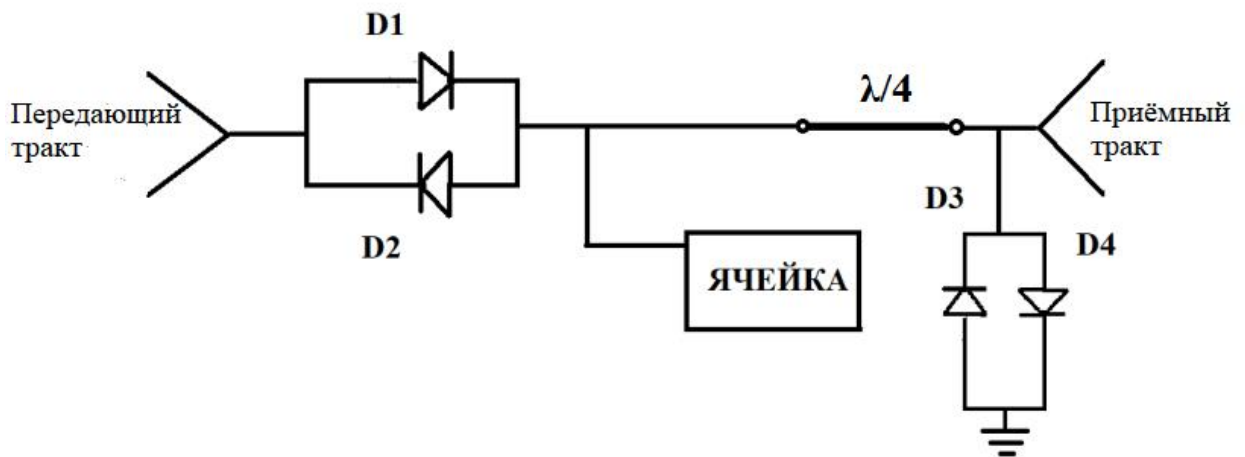


Рисунок 2.7 – Схема блока согласования и приёмно-передающего тракта

В режиме передачи мощные радиочастотные (РЧ) импульсы подаются на вход через диоды D1 и D2. Поскольку амплитуда входного сигнала U значительно превышает запирающее напряжение диодов, $U_{зан}$, диоды находятся в открытом состоянии. Для защиты входного тракта приёмного канала используются четвертьволновой кабель $\lambda/4$ и встречно-параллельные диоды D3 и D4. Четвертьволновой кабель выполняет функцию преобразователя импеданса, обладая следующим свойством: $z_{вых} \cdot z_{вх} = |z_0|^2$, где z_0 – волновое сопротивление кабеля. Вследствие того, что диоды D3 и D4 открыты, выходное сопротивление $z_{вых}$ стремится к нулю, а входное сопротивление $z_{вх}$,

соответственно, принимает бесконечно большое значение и, таким образом, закрывает приёмный тракт (см. рисунок 2.7). В режиме приёма сигнала диоды D_1 , D_2 , D_3 и D_4 закрыты. Таким образом, сигнал беспрепятственно проходит на вход приёмного тракта, не возбуждая при этом передатчик. Следует отметить, что четвертьволновые кабели не являются широкополосными элементами и эффективно функционируют лишь вблизи резонансной частоты (в пределах $\approx 10\%$). В связи с этим на практике применяется набор кабелей, перекрывающих широкий частотный диапазон.

В приёмнике сигнал поступает на вход малошумящего усилителя, стробируемого по входу на время действия РЧ-импульсов. Для компьютерной обработки сигнал должен быть оцифрован с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Чтобы подобрать оптимальную частоту дискретизации, можно воспользоваться теоремой Котельникова:

$$f_{\max} = \frac{1}{2\Delta}, \quad (2.72)$$

где f_{\max} – частота Найквиста, Δ – так называемое «dwell time» – время выборки (т.е. время между последовательными точками дискретизации). Стоит отметить, что типичные частоты в ЯМР – сотни МГц, и просто не существует таких АЦП, которые бы работали достаточно быстро для дискретизации таких линий с достаточной точностью. Однако хотя частоты ЯМР очень велики, диапазоны частот, покрываемые типичным спектром ЯМР, как правило, относительно малы. Таким образом, если вычесть из сигнала ЯМР некоторую частоту, близкую к ν_0 , то мы будем оперировать частотами, близкими к аудио диапазону. Такая вычитаемая частота называется частотой приёмника. Данная операция происходит в устройстве, называемом «смеситель». Работает он следующим образом: на входы поступают частоты f_1 и f_2 , а на выходах мы получаем сумму $(f_1 + f_2)$ и разность $(f_1 - f_2)$ этих частот. Высокочастотный сигнал дальше отсекается, проходя через фильтр низких частот (ФНЧ), в то время как прошедший сигнал направляется в АЦП. Следует отметить, что сигнал, приходящий в АЦП, имеет положительные и

отрицательные значения. Чтобы различить знаки частотных сдвигов необходимо знать обе компоненты ядерной намагниченности в плоскости xy – M_x и M_y (см. рисунок 2.8). Для этого применяется метод квадратурного детектирования.

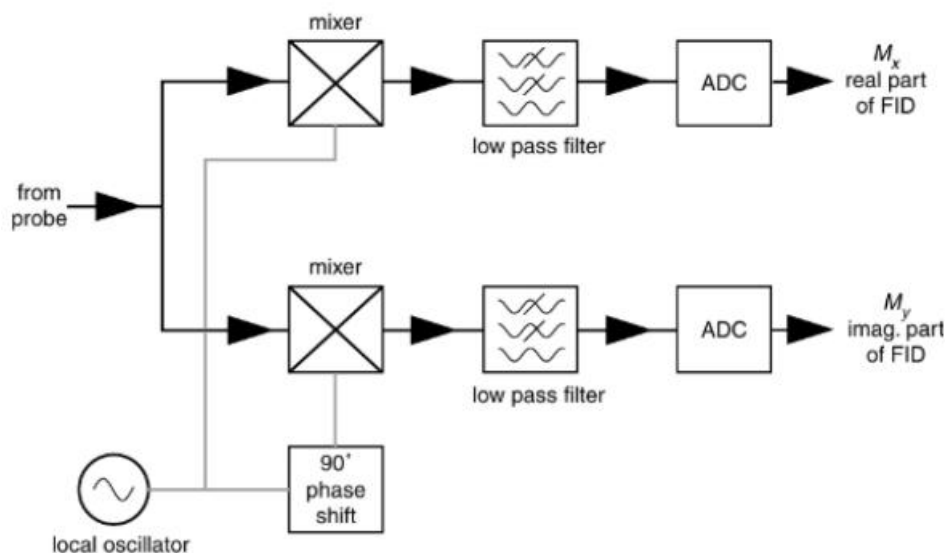


Рисунок 2.8 – Схема формирования действительной и мнимой частей спада свободной индукции [104]

Представим, что на вход смесителя приходит сигнал из датчика, $A\cos(\omega_0 t)$, в то время как опорный сигнал, идущий с синтезатора частот, описывается как $\cos(\omega_2 t)$. Тогда при перемножении получаем:

$$A\cos(\omega_0 t)\cos(\omega_2 t) = \frac{A}{2}[\cos(\omega_0 + \omega_2)t + \cos(\omega_0 - \omega_2)t]. \quad (2.73)$$

После прохождения ФНЧ сохранится только член $\cos(\omega_0 - \omega_2)t$, который представляет из себя действительную часть комплексного РЧ сигнала. Если на вход АЦП поступит только такой сигнал, то положительные и отрицательные частотные сдвиги будут неотличимы. Представим теперь, что в качестве опорного сигнала на вход смесителя приходит $-\sin(\omega_2 t)$. Такой сигнал можно получить простым сдвигом фазы на $\pi/2$. В этом случае при перемножении получаем:

$$A\cos(\omega_0 t)(-\sin(\omega_2 t)) = \frac{A}{2}[-\sin(\omega_0 + \omega_2)t + \sin(\omega_0 - \omega_2)t]. \quad (2.74)$$

После прохождения ФНЧ сохранится только низкочастотная компонента $\sin(\omega_0 - \omega_c)t$, которая представляет из себя мнимую часть комплексного РЧ сигнала. Эти два сигнала оцифровываются по отдельности и становятся реальной и мнимой частями регистрируемого РЧ сигнала. Такая схема квадратурного детектирования является стандартной для всех современных ЯМР-спектрометров (см. рисунок 2.9).

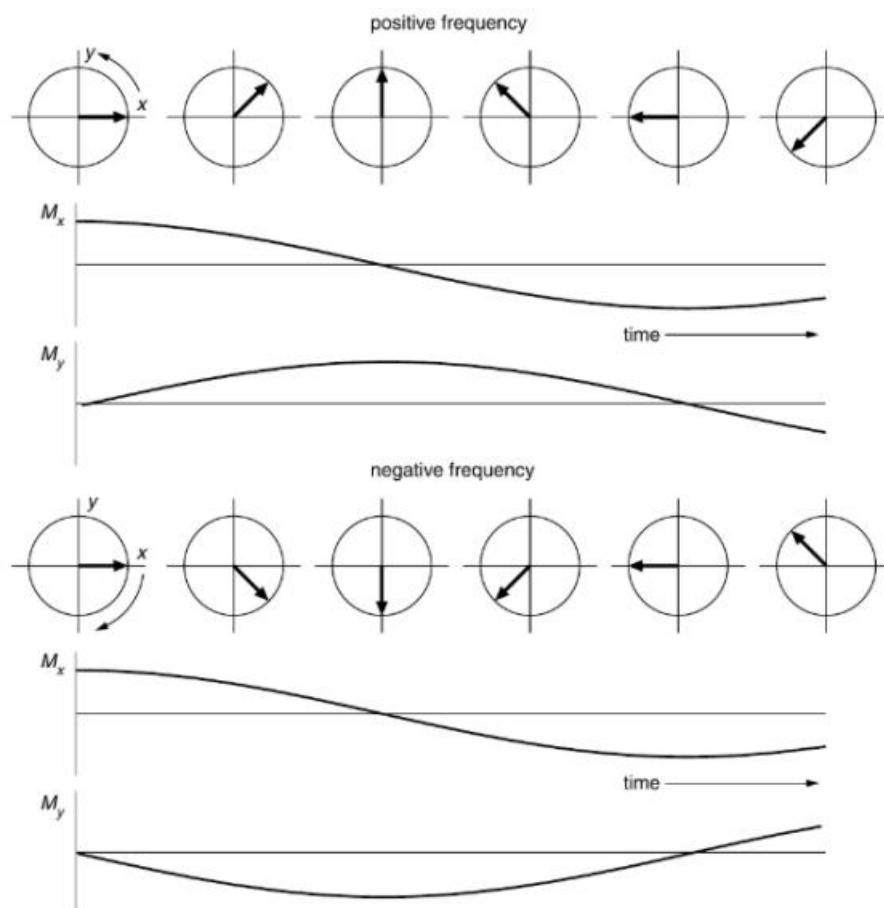


Рисунок 2.9 – Эволюция реальной и мнимой частей РЧ сигнала ядерной намагниченностей [104]

2.5.8 Регистрация спектров ЯМР ^{23}Na

Статический ЯМР сигнал ^{23}Na формировался при воздействии на ядерную систему одиночными импульсами длительностью $p_\tau = 2\text{--}2.4$ мкс. Данная длительность импульса соответствует повороту вектора ядерной намагниченности на $\sim 60^\circ$. При измерении времён спин-решёточной релаксации использовали последовательность двух когерентных радиочастотных импульсов, $\tau_\pi - t_{\text{зад}} - \tau_{\pi/2} - \text{рег}$, где τ_π – длительность инвертирующего импульса,

соответствующая повороту намагниченности на угол π (см. рисунок 2.2), $\tau_{\pi/2}$ – длительность второго импульса, соответствующая повороту намагниченности на угол $\pi/2$, $t_{\text{зад}}$ – время задержки между импульсами, изменяемое в процессе эксперимента. Для нагрева образца в статической воздушной атмосфере использовался коммерческий высокотемпературный широкополосный зонд (Bruker Biospin GmbH), включающий РЧ-катушку с платиновым проводом, немагнитный нагреватель и термопару Е-типа. Спектры ЯМР ^{23}Na с вращением образца под магическим углом были получены на спектрометре AGILENT VNMR 400WB (9.4 Тл, ларморовская частота ^{23}Na $\nu_0 = 105.82$ МГц) при комнатной температуре на нескольких частотах вращения ($\nu_{\text{rot}} = 0$ и 10 кГц). Спектры были получены с помощью Фурье-преобразования сигналов спада свободной индукции после возбуждающего импульса длительностью 2 мкс. Во всех случаях для увеличения соотношения сигнал/шум осуществлялось многократное накопление сигнала.

3 КАТИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В СОЕДИНЕНИЯХ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

В данной главе приведены результаты исследования катионной подвижности в соединениях $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ с $0.1 \leq x \leq 0.4$, $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$ с $0.4 \leq x \leq 0.6$ и $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ с $0.1 \leq x \leq 0.5$. Выявлены механизмы ионного транспорта, а также определены параметры движения атомов натрия.

Материалы данной главы опубликованы в работах [A1, A4].

3.1 Исследование катионного транспорта в $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$)

3.1.1 Кристаллическая и электронная структуры

Дифрактограммы соединений $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$) имеют профиль, характерный для $\text{Na}_{0.625}\text{Zn}_{0.625}\text{Sc}_{1.375}(\text{MoO}_4)_3$, принадлежащий структурному типу NASICON [105]. Области гомогенности для исследованных соединений ограничены составами с $0.1 \leq x \leq 0.4$ для $X = \text{Mo}$ и $0.4 \leq x \leq 0.6$ для $X = \text{W}$. Рентгенограммы изученных соединений проиндицированы в ромбоэдрической сингонии, пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$. Наблюдаемые, расчётные и разностные рентгенограммы представлены на рисунке 3.1. Кристаллографические параметры приведены в таблице 3.1. С ростом x наблюдается уменьшение параметра a и увеличение параметра c ; при этом объём элементарной ячейки уменьшается. Координаты атомов представлены в таблице 3.2

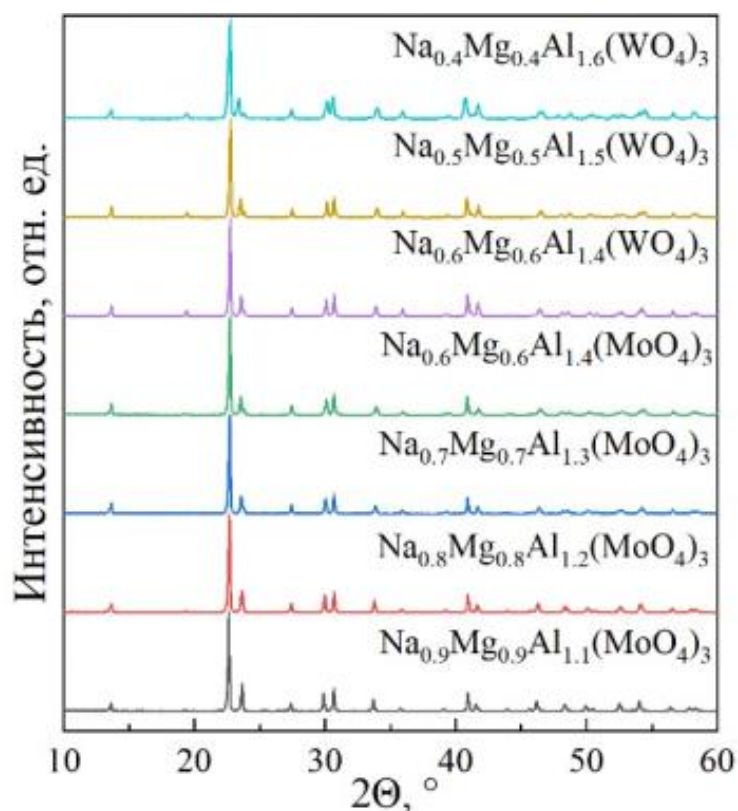


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы соединений $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$)

Таблица 3.1 – Параметры кристаллических решёток $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$)

	$\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{0.7}\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$
$a, \text{Å}$	9.21973(4)	9.18743(14)	9.15510(12)
$c, \text{Å}$	22.60184(12)	22.63970(27)	22.75838(31)
$V, \text{Å}^3$	1663.836(13)	1654.97(4)	1651.96(4)

Таблица 3.2 – Координаты атомов и эквивалентные изотропные тепловые параметры в структуре $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$

Атом	x	y	z	U_i/U_e^*100	Заселённость
Na	0.000000	0.000000	0.000000	8.2(11)	0.50
W	0.000000	0.28248(10)	0.250000	2.228(23)	1.00
Al	0.000000	0.000000	0.13861(26)	2.34(19)	0.75
Mg	0.000000	0.000000	0.13861(26)	2.34(19)	0.25
O1	0.1806(8)	0.1489(8)	0.08914(34)	4.11(26)	1.00
O2	0.0199(9)	0.1803(8)	0.18977(29)	2.90(24)	1.00

Кристаллическая решётка всех соединений состоит из октаэдров Al/MgO₆, которые делят общие вершины с тетраэдрами Mo/WO₄. Октаэдры Al/MgO₆ формируют цепочки вдоль кристаллографической оси *c*. Отдельное звено цепочки состоит из двух октаэдров Al/MgO₆, а также заключённого между ними октаэдра NaO₆. Такие цепочки смещены друг относительно друга на 1/3 параметра решётки, соответственно, между ними формируется трёхмерная сеть, пригодная для диффузии ионов натрия (см. рисунок 3.2).

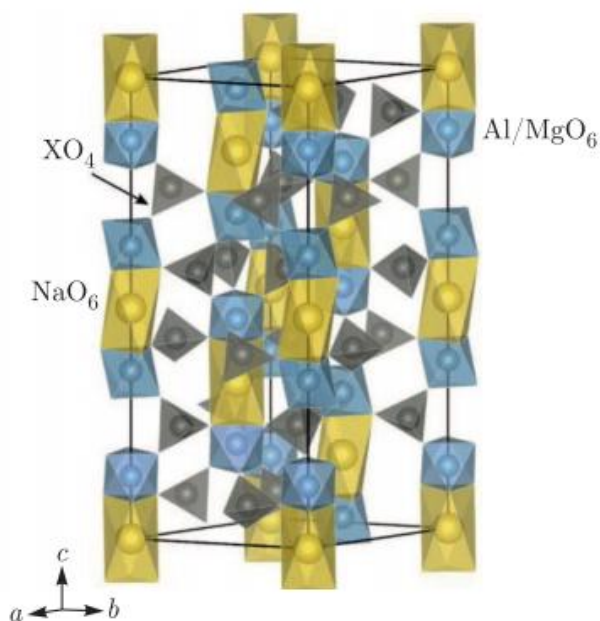


Рисунок 3.2 – Кристаллическая структура соединений Na_{1-x}Mg_{1-x}Al_{1+x}(XO₄)₃ (X = Mo, W); октаэдры NaO₆ показаны жёлтым цветом, октаэдры Al/MgO₆ – синим, тетраэдры XO₄ – серым

Рассчитанные полные и парциальные плотности состояний для NaMgAl(MoO₄)₃ и NaMgAl(WO₄)₃ приведены на рисунке 3.3. Соединения являются широкозонными диэлектриками с шириной запрещённой щели $E_g = 4.5$ и 5.5 эВ, соответственно. Потолок валентной зоны сформирован в основном $2p$ -уровнями кислорода, а дно зоны проводимости – d -уровнями молибдена или вольфрама. Парциальный вклад магния и алюминия в плотность состояний небольшой. Гибридизация состояний кислорода и молибдена (вольфрама) наблюдается в широком диапазоне, наибольшая плотность приходится на интервал от -5 до -3 эВ.

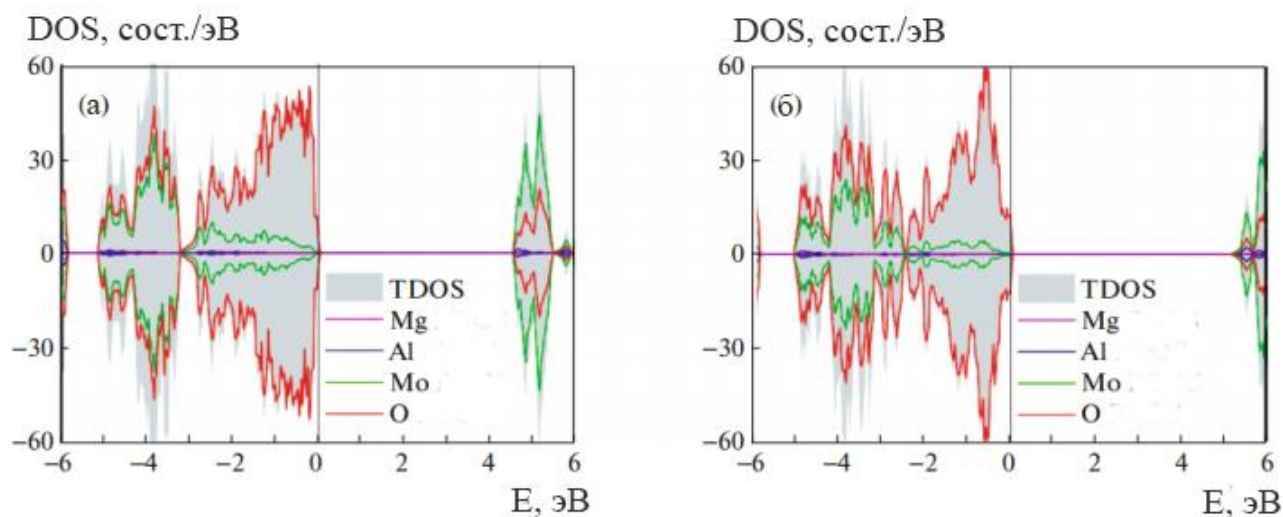


Рисунок 3.3 – Полные и парциальные плотности состояний $\text{NaMgAl}(\text{MoO}_4)_3$ (а) и $\text{NaMgAl}(\text{WO}_4)_3$ (б)

3.1.2 Электропроводность

На рисунке 3.4 представлены графики температурной зависимости электропроводности исследованных соединений. Величина ионной проводимости для молибдатов натрия близка к $\sigma = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 770 \text{ К}$. При повышении температуры до $T = 920 \text{ К}$ проводимость составов возрастает до значений $\approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При температурах $T < 730 \text{ К}$ можно обнаружить следующую корреляцию: величина проводимости выше для соединений с бóльшим x . Подобные закономерности уже обнаруживались ранее [106, 107]. Было высказано предположение, что среди двух конкурирующих факторов: числа носителей заряда и количества вакансий в натриевой подрешётке, – эффект увеличения числа вакансий превалирует. При повышенных температурах зависимость приобретает более сложный вид. Так, в температурных диапазонах 715 – 740 и 815 – 845 К наблюдаются перегибы. Поскольку зависимости до и после перегибов практически линейны, то они могут быть описаны с помощью закона Аррениуса (1.8) с разными значениями энергии активации. Для низкотемпературной области значения E_a составили 0.80, 0.86 и 0.96 эВ для составов с $x = 0.4, 0.3$ и 0.1 , соответственно. В диапазоне температур 730 – 830 К величины E_a изменяются в пределах 1.2 – 1.6 эВ, причём для соединений с бóльшим x величина энергии активации имеет меньшее значение. В области

высоких температур, $T > 830$ К, значения E_a близки для всех соединений и составляют ≈ 0.7 эВ. Стоит отметить, что проводимость вольфрамата состава $\text{Na}_{0.6}\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_{1.4}(\text{WO}_4)_3$ ниже проводимости его молибденового аналога примерно на порядок величины, а её температурная зависимость линейна, без каких-либо выраженных особенностей.

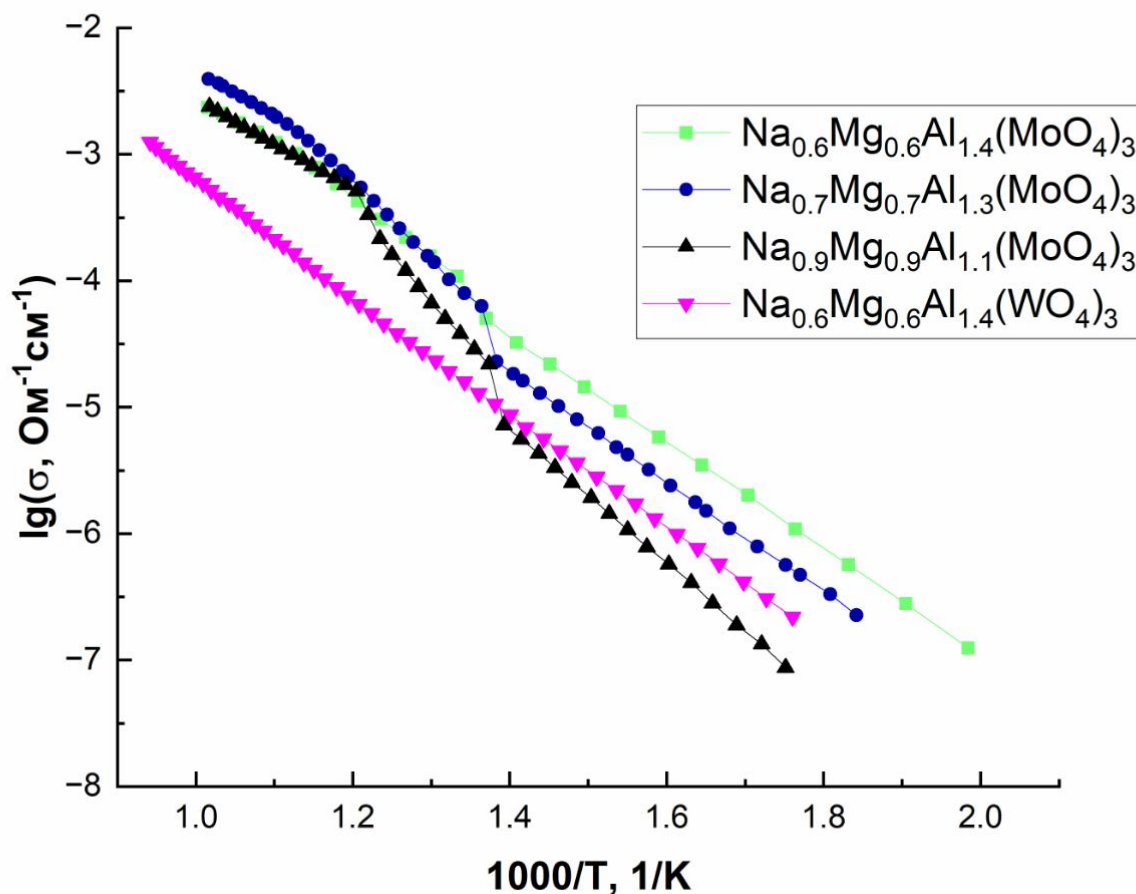


Рисунок 3.4 – Температурные зависимости электропроводности образцов $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$ для $X = \text{Mo}$ и $0.4 \leq x \leq 0.6$ для $X = \text{W}$)

3.1.3 Механизмы катионного транспорта

Спектры ЯМР ^{23}Na для образцов $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($x = 0.1$ для $X = \text{Mo}$ и $x = 0.5$ для $X = \text{W}$) были получены в широком диапазоне температур от 300 до 900 К. Их температурная эволюция приведена на рисунках 3.5 и 3.6.

Данные спектры удовлетворительно описываются в рамках модели, предполагающей доминирующую роль квадрупольных эффектов второго порядка. В рамках данной модели спектры ЯМР ^{23}Na в температурном диапазоне 300–600 К могут быть представлены как одиночная линия, что согласуется с кристаллографическими данными, которые предполагают наличие одной позиции натрия в структуре $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$.

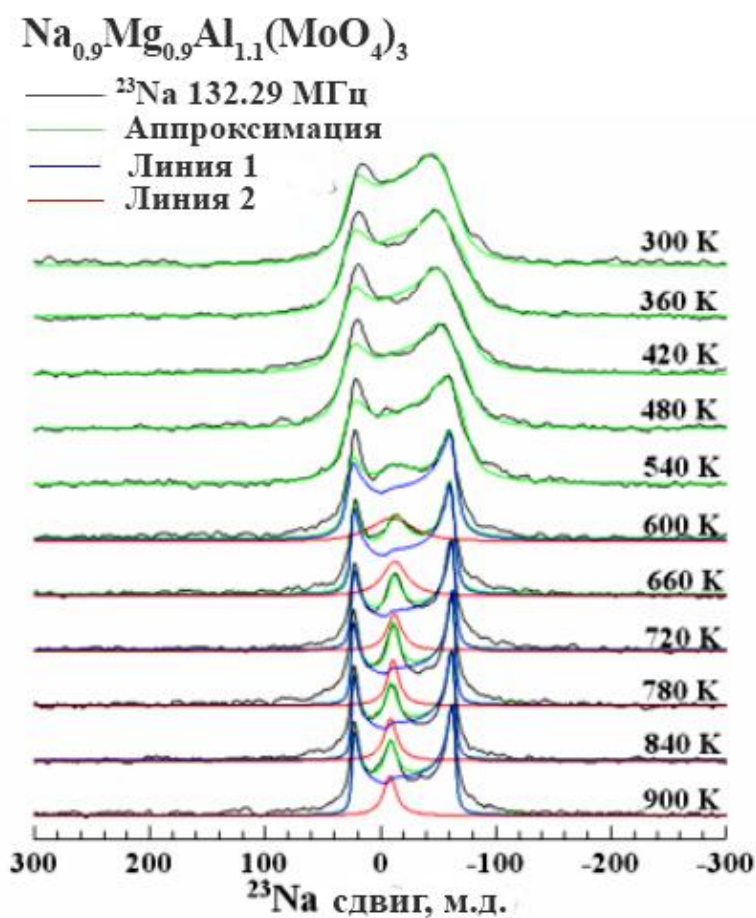


Рисунок 3.5 – Температурные изменения спектров ЯМР ^{23}Na для $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$

Полученные в результате математической обработки значения квадрупольных параметров при комнатной температуре для этой линии составляют: $\nu_Q \approx 1.75$ МГц и $\eta_Q \approx 0.2$. Эти величины хорошо согласуются с оценками, полученными из DFT вычислений. Расчёты параметров тензора ГЭП на атомах натрия дают значения квадрупольной частоты в 1.6 и 1.7 МГц для

$\text{NaMgAl}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{NaMgAl}(\text{WO}_4)_3$, соответственно. Расчётный параметр асимметрии тензора ГЭП из-за высокой симметрии позиции равен нулю.

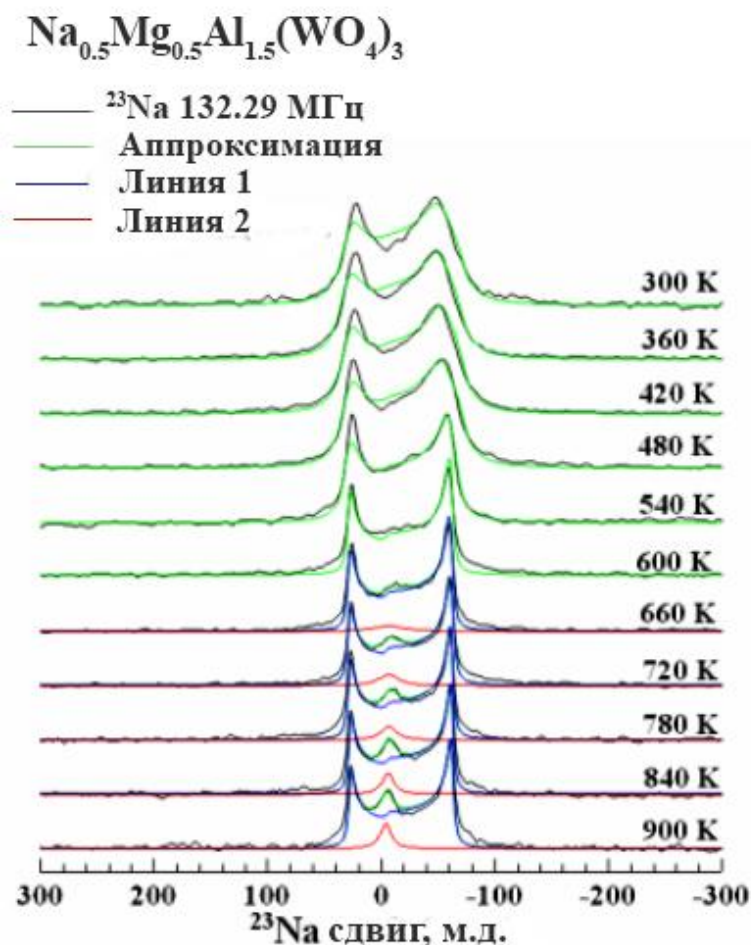


Рисунок 3.6 – Температурная эволюция спектров ЯМР ^{23}Na для $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$

На рисунке 3.7 показано температурное поведение параметров ЯМР ^{23}Na в образцах $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$: приведены зависимости ширины линии, $\Delta\nu$, квадрупольной частоты, ν_Q , параметра асимметрии, η_Q , а также ширины, $\Delta\nu$, и относительной интенсивности, I , дополнительного сигнала, возникающего при повышенных температурах. Приведённые зависимости обладают рядом особенностей. В частности, температурная эволюция спектров характеризуется резким уменьшением величины дипольного уширения, $\Delta\nu$, при $T > 500$ К, которое сопровождается уменьшением величины η_Q . Как было описано в п. 2.5.4, такое поведение типично для систем с быстрой атомной диффузией [87]. Величина $\Delta\nu$ в нашем случае определяется в основном межъядерным диполь-

дипольным взаимодействием. С ростом температуры и частоты ионных скачков, диполь-дипольное взаимодействие начинает усредняться, что приводит к уменьшению ширины линии. Как обсуждалось в п. 2.5.4, «динамическое» сужение ЯМР-спектра ожидается при температуре, при которой характерная частота ионных скачков, τ_d^{-1} , становится сопоставимой с шириной линии «жёсткой решётки», $\Delta\nu_{RL}$, т.е. $\tau_d^{-1} \approx 2\pi\Delta\nu_{RL}$ [87, 89–93]. В случае $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$) значение $\Delta\nu_{RL} \approx 2$ кГц, что согласуется с «теоретическими» оценками ширины линии, полученными с помощью метода, предложенного Ван Флеком (2.43). Для изученных составов ближайшее окружение Na^+ сформировано двумя ионами $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ на расстоянии $r \approx 3.08$ Å, шестью ионами $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ с $r \approx 5.33$ Å и шестью ионами Na^+ с $r \approx 6.50$ Å. Получаемая величина второго момента равна $\langle \Delta\omega^2 \rangle \approx 10^7$ с⁻², что, в свою очередь, даёт значение $\Delta\nu \approx 1.5$ кГц. В таком случае можно оценить $\tau_d^{-1} \approx 10^4$ с⁻¹ при $T \approx 450$ и 550 К для $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$, соответственно. Кроме частоты ионных перескоков анализ температурной зависимости $\Delta\nu(T)$ позволяет оценить энергию активации движения, E_a . Используя метод оценки, предложенный Уо и Фединым (2.45), и предполагая в качестве величины T_0 значения ≈ 450 и 550 К для $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$, соответственно, мы получим величины энергии активации $E_a \approx 0.8$ и 0.9 эВ. Данные значения хорошо согласуются с величинами энергетических барьеров, полученных в теоретических расчётах (см. ниже). Данные по электропроводности также дают близкие оценки величины $E_a = 0.80, 0.86$ и 0.96 эВ для $\text{Na}_{0.6}\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_{1.4}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_{0.7}\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$, соответственно. Стоит отметить, что для образца $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ «динамические» изменения наблюдаются при более высоких температурах, что указывает на меньшую ионную подвижность. Этот результат совпадает с выводами экспериментов по импедансной спектроскопии.

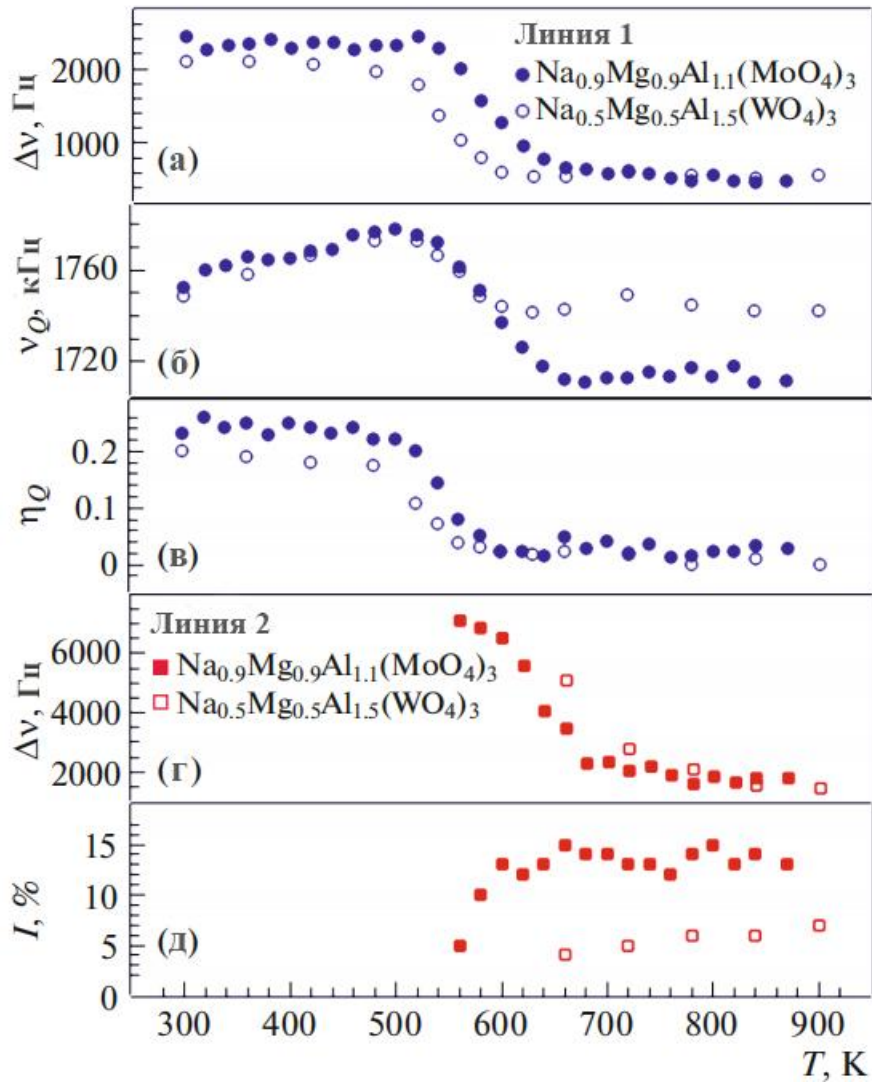


Рисунок 3.7 – Температурные зависимости параметров ЯМР ^{23}Na в образцах $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ (сплошные символы) и $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ (пустые символы) в диапазоне температур 300 – 900 К: дипольного уширения (а); квадрупольной частоты (б) и параметра асимметрии (в) для основной спектральной компоненты (Линия-1 на рис. 3.5 и 3.6, синие символы), а также поведение ширины линии (г) и интенсивности (д) ЯМР-сигнала, помеченного как Линия-2 на рис. 3.5 и 3.6 (красные символы)

Отличительной особенностью приведённых ЯМР-спектров является возникновение дополнительной спектральной компоненты при температурах $T \approx 550$ и 650 К для образцов с $x = 0.1$ и 0.5 , соответственно. Этот ЯМР-сигнал показан на рисунках 3.5 и 3.6 как одиночная линия лоренцевой формы шириной $\Delta\nu \approx 5$ кГц (при $T \approx 600$ К). Тем не менее, как было продемонстрировано выше, данное значение существенно выше ожидаемого. Это позволяет предположить, что дополнительная спектральная компонента, наряду с "основной" ЯМР-линией,

является квадрупольно расщеплённой. Однако так как данный сигнал не регистрируется в явном виде, то точно оценить его квадрупольные параметры не представляется возможным. В то же время обработка спектров в модели, предполагающей наличие квадрупольных эффектов, приведёт к увеличению количества подгоночных параметров, что, в свою очередь, существенно снизит достоверность аппроксимации экспериментальных данных. Исходя из этого, мы ограничились простейшей моделью.

Природа возникновения этой линии на сегодняшний день не совсем ясна. Можно предложить несколько возможных сценариев. Простейший из них – появление в структуре исследуемых соединений «особых» позиций, отличающихся от регулярных. Действительно, хорошо известно, что структура родственных соединений $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ существенно изменяется с увеличением температуры [108]. Такие локальные искажения могут вести к появлению натриевых позиций, в которых ближайшее окружение значительно отличается от «регулярного» (в позициях *6b*) [109]. Эти позиции могут давать дополнительный сигнал на спектрах ЯМР. Альтернативным объяснением является статистическое формирование специфических катионных окружений натрия. Ближайшими некислородными соседями натрия в структуре исследуемых оксидов являются катионы $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$. Если предполагать, что появление того или иного катиона в окружении натрия статистически равновероятно, то с помощью формулы Бернулли, можно рассчитать вероятность появления различных комбинаций парного распределения ближайшего окружения натрия: Mg–Na–Mg (Na_{Mg}), Al–Na–Al (Na_{Al}) и Mg–Na–Al (Na_{MgAl}). Согласно теореме Бернулли если вероятность наступления некоторого события, p , в каждом испытании постоянна, то вероятность того, что данное событие наступит ровно k раз в n независимых испытаниях, P_n^k , равна:

$$P_n^k = C_n^k p^k q^{n-k}, \quad (3.1)$$

где $C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$, $q = 1-p$. Воспользовавшись этим выражением, мы получим для локальных окружений Mg–Na–Mg, Mg–Na–Al и Al–Na–Al вероятности 0.06, 0.38 и 0.56 для состава $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$; и 0.2, 0.5 и 0.3 для образца $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$.

Важно также подчеркнуть, что дополнительный сигнал появляется в области температур, где уже наблюдаются трансляционные перескоки атомов натрия (на шкале частот ЯМР). Кроме того, с ростом температуры ширина дополнительной линии существенно уменьшается, в то время как её относительная интенсивность возрастает. Наблюдаемое сужение дополнительной линии на спектрах ЯМР по мере роста температуры вызвано, вероятно, усреднением диполь-дипольного и квадрупольного взаимодействий вследствие движения ионов. Таким образом, на основании этих фактов можно предполагать «динамическую» природу формирования дополнительной спектральной компоненты, которая связана с реализацией ионных перескоков, характер которых существенным образом отличается от основного механизма диффузии (поскольку дополнительный сигнал ЯМР значительно отличается от основного). В роли таких перескоков могут выступать локальные скачки (вперёд-назад) вблизи «особых» позиций, которые играют роль ловушек для диффузии натрия. Можно предполагать, что такими ловушками являются позиции Na_{Mg} . С одной стороны, вероятности формирования таких позиций хорошо согласуются с величинами относительной интенсивности дополнительной линии на спектрах ЯМР. Действительно, вероятность формирования локального окружения Na_{Mg} количественно соответствуют интенсивности дополнительной линии ЯМР в области высоких температур: $\approx 5\%$ для состава с $x = 0.5$, и 15% для состава с $x = 0.1$ (см. рисунок 3.7г, д). С другой – согласно данным *ab initio* вычислений, величина барьера для скачка в направлении $\text{Na}_{\text{Al}} \rightarrow \text{Na}_i \rightarrow \text{Na}_{\text{Mg}}$ заметно ниже аналогичной величины для обратного перескока $\text{Na}_{\text{Mg}} \rightarrow \text{Na}_i \rightarrow \text{Na}_{\text{Al}}$ (см. рисунок 3.8). Разница в величине барьера объясняется различием в энергиях образования вакансий натрия в позициях Na_{Mg} и Na_{Al} . Это указывает на то, что натрий в

позиции Na_{Al} слабее связан со своим ближайшим окружением, чем в позиции Na_{Mg} .

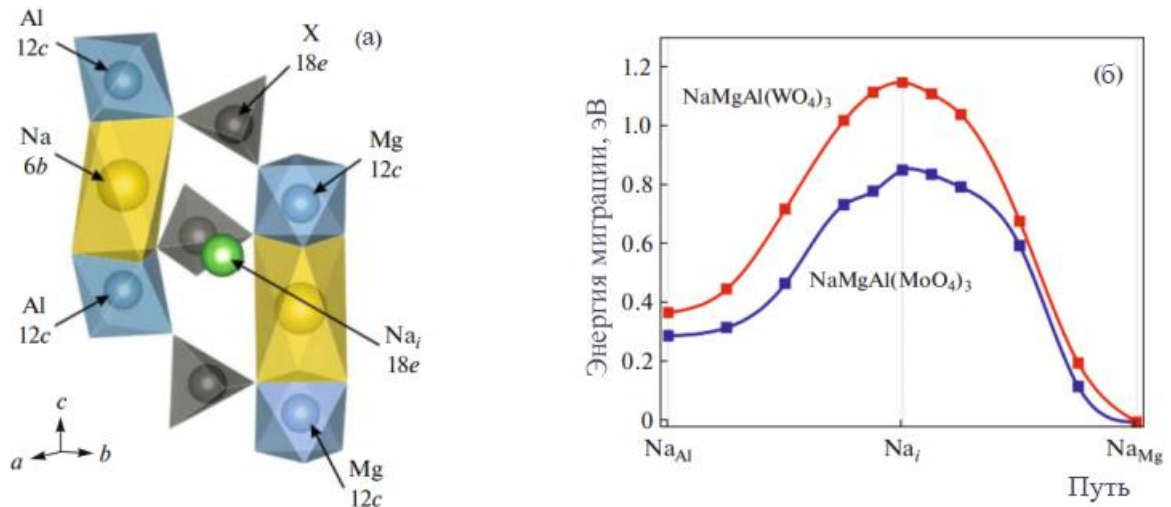


Рисунок 3.8 – Фрагмент структуры типа NASICON (а) и энергия миграции в $\text{NaMgAl}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{NaMgAl}(\text{WO}_4)_3$ (б)

Таким образом, общий сценарий ионного транспорта в соединениях $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$) выглядит следующим образом: при повышении температуры в первую очередь «активируются» атомы натрия в позициях с «алюминиевым» (Na_{Al}) и со смешанным (Na_{MgAl}) окружениями. Перескоки $6b \leftrightarrow 6b$ между этими позициями приводят к появлению диффузии ионов натрия. Согласно данным ЯМР, измерениям электропроводности и теоретическим расчётам частота этих скачков равна $\tau_d^{-1} \approx 10^4 \text{ c}^{-1}$ при $T \approx 450$ и 550 K для $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$, соответственно, а энергия активации составляет примерно $0.7 - 0.9 \text{ эВ}$. В то же время, ионы Na^+ в позициях Na_{Mg} неподвижны (на шкале частот ЯМР) вплоть до температур $T \approx 550 \text{ K}$ для $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ и 650 K для $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$. При дальнейшем повышении температуры начинают происходить локальные перескоки (например $6b \leftrightarrow 18e$), которые усредняют диполь-дипольное и квадрупольное взаимодействия для соответствующих ядер ^{23}Na . В результате этого на спектрах ЯМР появляется дополнительная линия. С дальнейшим ростом температуры энергия скачка становится достаточной, чтобы покинуть ловушку и совершить полный перескок

$6b \leftrightarrow 18e \leftrightarrow 6b$. При вовлечении данных атомов в диффузионные процессы скачкообразным образом растёт электропроводность при $T \approx 720$ К в образцах $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$. Энергетический барьер для выхода атома натрия из позиции Na_{Mg} составляет 1.4 ± 0.2 эВ. Следует, однако, отметить, что разница в вероятности локального скачка ($6b \leftrightarrow 18e$) вблизи ловушки и полного перескока ($6b \leftrightarrow 18e \leftrightarrow 6b$) сохраняется вплоть до самых высоких температур, так как дополнительная ЯМР-линия присутствует на спектре до $T = 900$ К. Таким образом, ион натрия, мигрируя по объёму образца, периодически попадает в ловушку Na_{Mg} и совершает большое количество локальных скачков $6b \leftrightarrow 18e$, прежде чем покинуть её.

Ещё одной особенностью, обнаруживаемой на зависимости $\sigma(T)$ является второй перегиб, наблюдаемый для некоторых составов при $T \approx 830$ К (см. рисунок 3.4). На данный момент детальная интерпретация этого феномена является довольно затруднительной. Возможным объяснением могут служить локальные искажения решётки, в частности смещение ионов Mg^{2+} из их равновесных положений. В ряде NASICON-фосфатов наблюдалась даже относительно быстрая диффузия ионов Mg^{2+} [110]. Предложенный сценарий выглядит вполне разумным: смещения магния, приводящие к локальным искажениям структуры, могут понижать величину E_a для скачков натрия, что и отражается на зависимости $\sigma(T)$.

Таким образом, измерения электропроводности и данные ЯМР-исследований указывают на наличие довольно быстрой диффузии натрия в исследуемых образцах $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$): частота ионных перескоков достигает значений 10^4 с^{-1} при $T \approx 500$ К с энергией активации 0.8–0.9 эВ. Ионная проводимость достигает значений $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T > 800$ К, что позволяет рассматривать исследуемые соединения как перспективные для ряда практических приложений. Однако, несмотря на достигнутые показатели, поиск путей для дальнейшего ускорения ионной динамики остаётся актуальной задачей. Как было сказано в главе 1.2, расширение кристаллической решётки является одним из возможных вариантов улучшения транспортных свойств в соединениях

с NASICON-подобной структурой. Исходя из этого, представлялось разумным провести изовалентное замещение ионов Al^{3+} на In^{3+} , обладающих бóльшим ионным радиусом.

3.2 Исследование катионного транспорта в $Na_{1-x}Mg_{1-x}In_{1+x}(MoO_4)_3$

3.2.1 Кристаллическая и электронная структуры

Молибдаты $Na_{1-x}Mg_{1-x}In_{1+x}(MoO_4)_3$ со структурой типа NASICON кристаллизуются в широкой области гомогенности: $0.1 < x < 0.5$. Соединения обладают структурой с ромбоэдрической сингонией, пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$. Образцы содержат небольшое количество примесей, таких как In_2O_3 и $NaMg_3In(MoO_4)_5$, чья концентрация не превышает 3.6 масс.%. Расчётные, наблюдаемые и разностные дифрактограммы представлены на рисунке 3.9. Параметры кристаллической структуры приведены в таблице 3.3. Координаты атомов содержатся в таблице 3.4.

Структура $Na_{1-x}Mg_{1-x}In_{1+x}(MoO_4)_3$ аналогична структуре соединений $Na_{1-x}Mg_{1-x}Al_{1+x}(XO_4)_3$ ($X = Mo, W$) и состоит из октаэдров Mg/InO_6 , соединённых общими гранями с октаэдрами NaO_6 , а также общими вершинами с тетраэдрами MoO_4 . Формируемые таким образом цепочки из двух октаэдров Mg/InO_6 и заключённого между ними октаэдра NaO_6 располагаются вдоль оси c и смещены на треть периода решётки (см. рисунок 3.10). Благодаря такому расположению цепочек между ними формируется трёхмерная сеть каналов, в которой возможна диффузия ионов натрия.

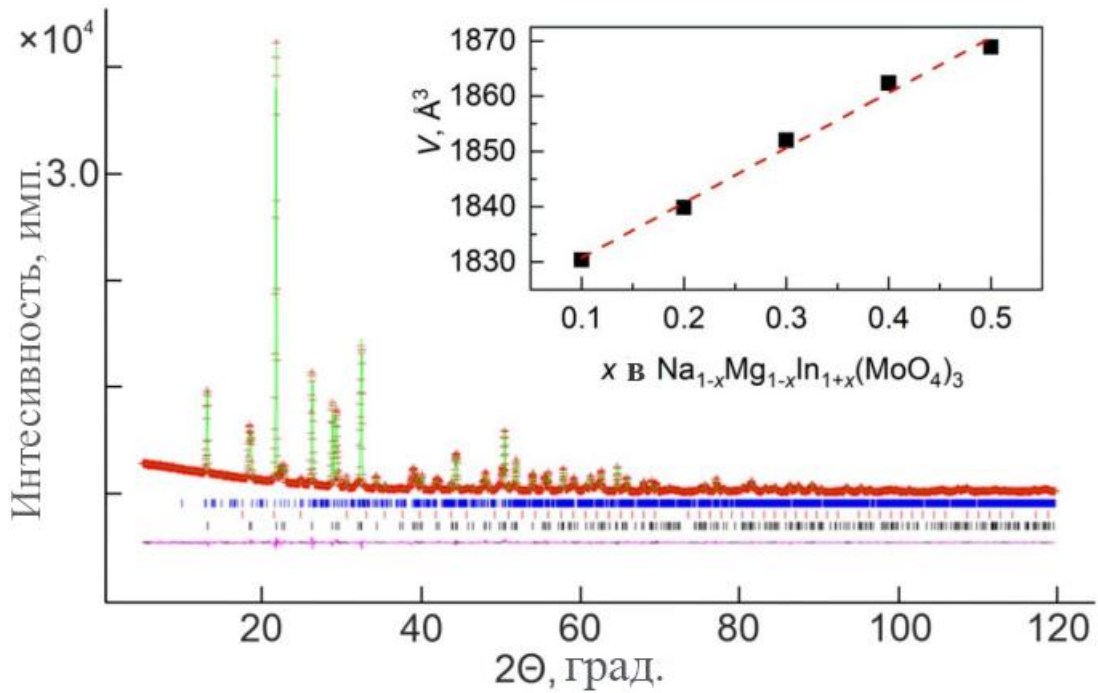


Рисунок 3.9 – Экспериментальные (крестики), рассчитанные (сплошная линия) и разностные (нижняя линия) рентгенограммы для $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{In}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$. Серия отсечек соответствует брэгговским рефлексам от: $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ (чёрный), In_2O_3 (красный) и $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ (синий). На вставке представлена зависимость объёма элементарной ячейки, V , от концентрации индия, x

Таблица 3.3 – Структурные данные для $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($x = 0.1 - 0.5$)

	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$	$x = 0.5$
Постоянные решётки					
$a = b, \text{Å}$	9.52162(5)	9.53108(5)	9.53533(6)	9.53950(5)	9.53854(6)
$c, \text{Å}$	23.3124(3)	23.3870(4)	23.5203(5)	23.6313(4)	23.7191(6)
$V, \text{Å}^3$	1830.37(3)	1839.88(3)	1852.02(4)	1862.39(3)	1868.93(5)
Масс% примеси:					
In_2O_3	0.7%	0.8%	0.9%	1.0%	1.0%
$\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$	2.0%	3.6%	2.8%	2.0%	2.7%
$wRp, \%$	6.11	4.99	4.46	3.56	4.80
$Rp, \%$	4.43	3.65	3.25	2.57	3.46
$R(F^2), \%$	4.72	4.40	3.90	3.48	3.68

χ^2	2.960	2.238	1.721	2.004	2.107
----------	-------	-------	-------	-------	-------

Таблица 3.4 – Координаты атомов и тепловые параметры в структуре $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($x = 0.1 - 0.5$)

Атом		$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$	$x = 0.5$
Mo	x/a	0.28664(11)	0.28594(10)	0.28515(9)	0.28479(7)	0.28422(9)
	y/b	0	0	0	0	0
	z/c	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	$U_i/U_e * 100$	2.639(22)	2.430(20)	2.484(21)	2.990(18)	2.570(26)
Mg/In	x/a	0	0	0	0	0
	y/b	0	0	0	0	0
	z/c	0.63819(6)	0.63831(5)	0.63850(4)	0.639014(32)	0.63943(4)
	$U_i/U_e * 100$	2.38(4)	2.001(29)	2.189(29)	2.541(22)	2.185(30)
	Заселённость	0.45/0.55	0.40/0.60	0.35/0.65	0.30/0.70	0.25/0.75
Na	x/a	0	0	0	0	0
	y/b	0	0	0	0	0
	z/c	0	0	0	0	0
	$U_i/U_e * 100$	4.06(30)	4.12(30)	4.02(31)	4.75(27)	4.7(5)
	Заселённость	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5
O1	x/a	0.1824(6)	0.1875(5)	0.1887(4)	0.18830(29)	0.1906(4)
	y/b	0.1564(5)	0.1581(4)	0.1576(4)	0.15933(30)	0.1592(4)
	z/c	0.1592(4)	0.08459(26)	0.08583(20)	0.08539(14)	0.08682(20)
	$U_i/U_e * 100$	3.43(18)	4.03(16)	4.03(16)	4.31(11)	4.19(16)
O2	x/a	0.0059(7)	0.0086(6)	0.0159(5)	0.01299(39)	0.0180(5)
	y/b	0.1856(6)	0.1877(6)	0.1896(5)	0.18651(35)	0.18651(35)
	z/c	0.18802(24)	0.18796(20)	0.18908(17)	0.18939(13)	0.18928(19)
	$U_i/U_e * 100$	3.57(17)	3.61(15)	4.01(14)	5.08(11)	4.94(17)

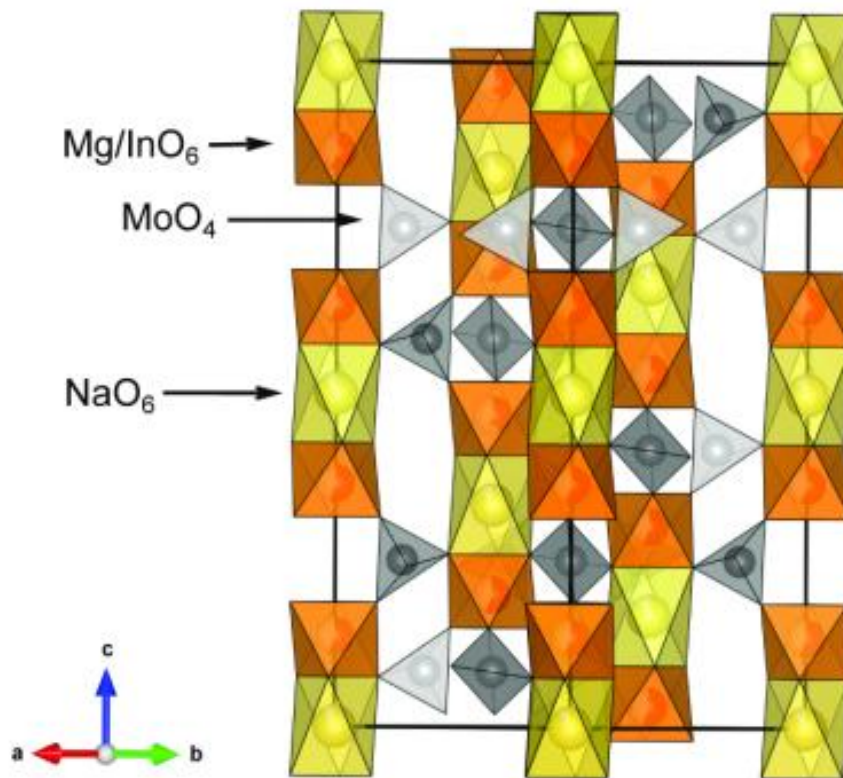


Рисунок 3.10 – Кристаллическая структура соединений $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$; октаэдры NaO_6 отмечены жёлтым цветом, октаэдры In/MgO_6 – оранжевым, тетраэдры MoO_4 – серым

Согласно расчётам соединение $\text{NaMgIn}(\text{MoO}_4)_3$ является диэлектриком с шириной запрещённой щели, слабо зависящей от взаимного расположения Mg/In : $E_g = 3.51$ эВ, если ионы Na расположены в окружениях Mg-Mg и In-In ; и 3.59 эВ, если окружение смешанное. Рассчитанные полная и частичные плотности состояний для $\text{NaMgIn}(\text{MoO}_4)_3$ приведены на рисунке 3.11. Потолок валентной зоны сформирован в основном $2p$ -состояниями кислорода. Гибридные $4d$ -состояния молибдена и $2p$ -состояния кислорода расположены в основном в диапазоне от -5 до -2 эВ. Дно зоны проводимости сформировано $4d$ -состояниями молибдена и $2p$ -состояниями кислорода. Плотность $5s$ - и $5p$ -состояний индия около валентной зоны очень мала, но они вносят свой вклад в дно зоны проводимости. Плотность $3s$ - и $3p$ -состояний магния крайне низкая во всём диапазоне энергий.

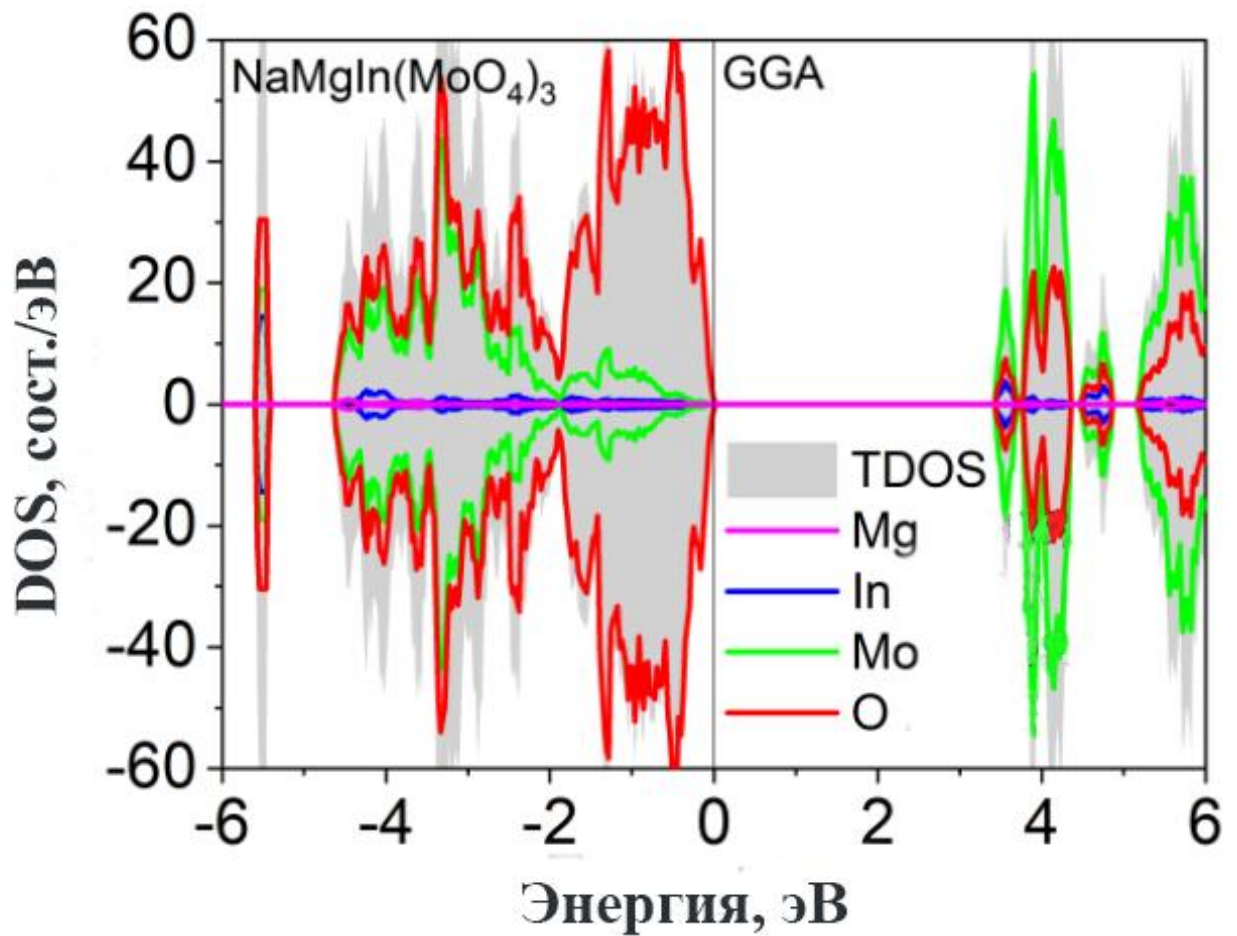


Рисунок 3.11 – Полная и парциальные плотности состояний в $\text{NaMgIn}(\text{MoO}_4)_3$

3.2.2 Электропроводность

Измерения электропроводности проводились с использованием метода импедансной спектроскопии. Температурная зависимость электропроводности для молибдатов $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ представлена на рисунке 3.12.

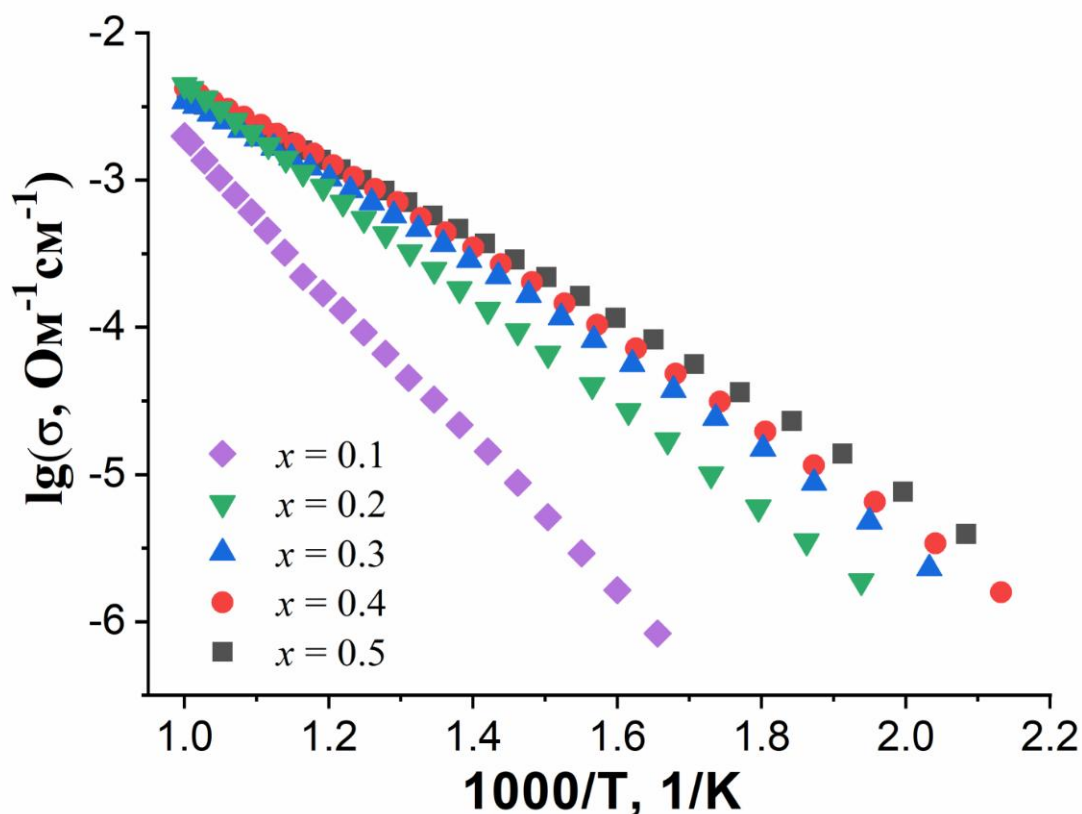


Рисунок 3.12 – Температурные зависимости ионной проводимости для $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($x = 0.1 - 0.5$) в температурном диапазоне 470 – 1020 К

Зависимости $\lg\sigma(T^{-1})$ для $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, в отличие от $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, линейны и не имеют явных перегибов. Это позволяет описать их с помощью единого уравнения Аррениуса (1.8) во всей исследованной области температур, откуда можно оценить $E_a \approx 0.7$ и 1.1 эВ для $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{In}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{In}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$, соответственно. Проводимость достигает значений в $5 \cdot 10^{-4}$ и $7 \cdot 10^{-5}$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 770 К для образцов с $x = 0.5$ и $x = 0.1$, соответственно, характерных для многих твёрдых натриевых электролитов [45, 46, 111–114].

3.2.3 Механизмы катионного транспорта

Температурная эволюция спектров ЯМР ^{23}Na , полученных в интервале температур 300–900 К для $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{In}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{In}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$, приведена на рисунках 3.13 и 3.14.

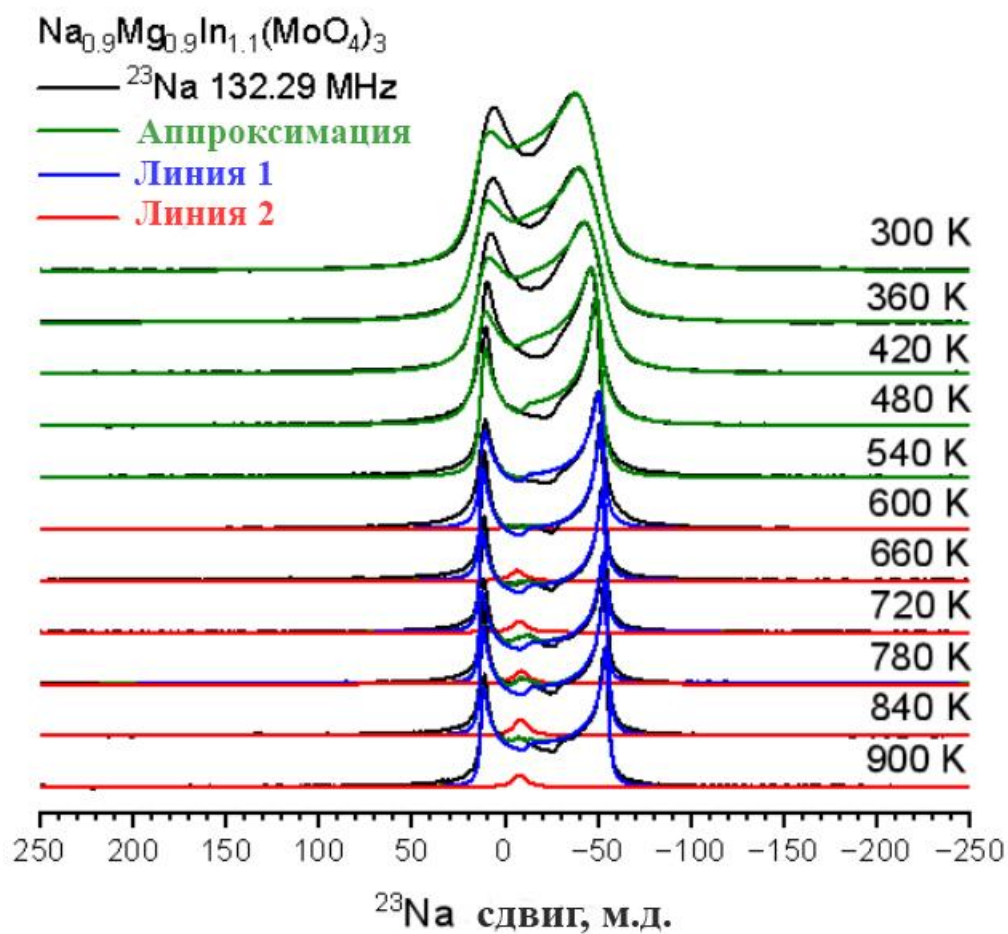


Рисунок 3.13 – Температурная эволюция спектров ЯМР ^{23}Na в $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{In}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$. Экспериментальные данные показаны чёрной линией, зелёная линия является результатом обработки спектров. Синяя и красная линии представляют две различные спектральные компоненты

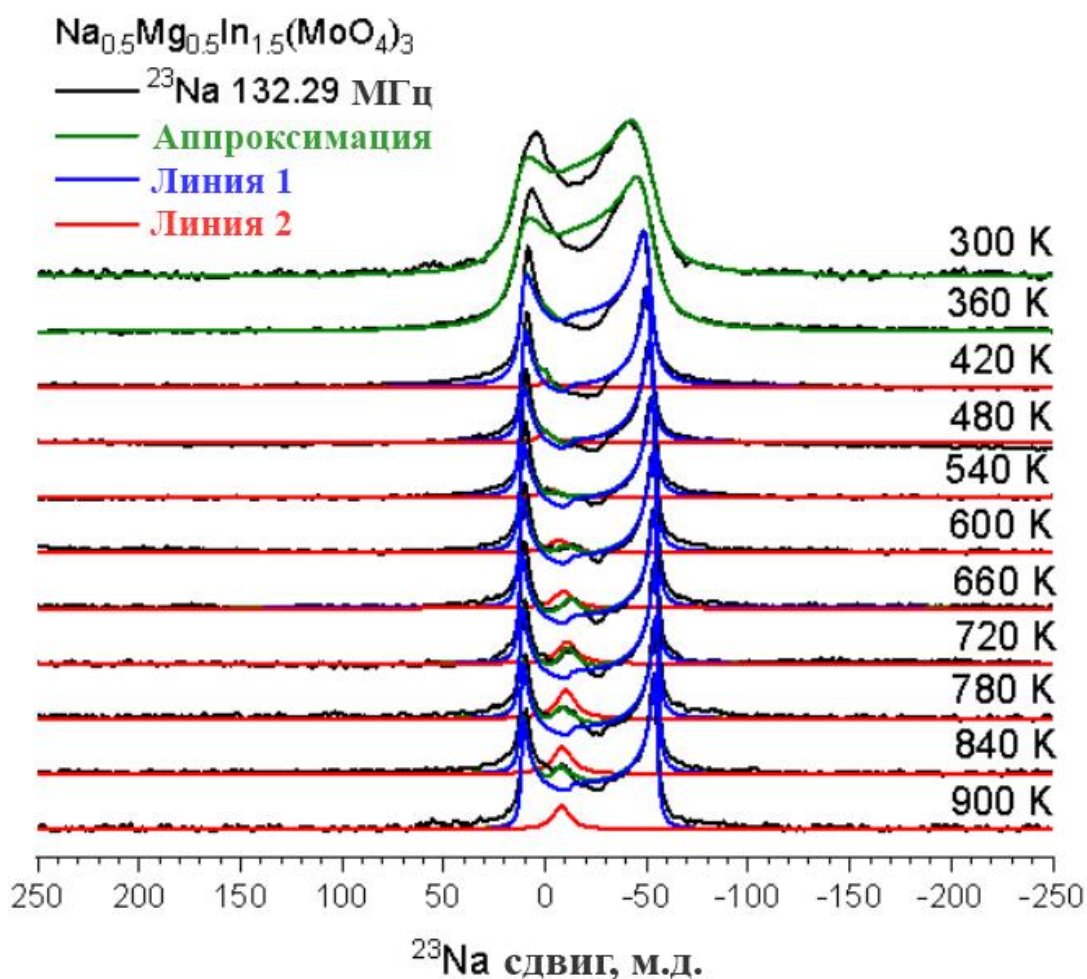


Рисунок 3.14 – Температурная эволюция спектров ЯМР ^{23}Na в $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{In}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$. Экспериментальные данные показаны чёрной линией, зелёная линия является результатом обработки спектров. Синяя и красная линии представляют две различные спектральные компоненты

Наилучшая аппроксимация данных спектров достигается в модели, предполагающей доминирующую роль квадрупольных эффектов второго порядка. В рамках этой модели в области температур 300–400 К спектры могут быть описаны одиночной линией, что согласуется со структурными особенностями исследуемых соединений, где предполагается наличие одной кристаллографической позиции натрия. Значения квадрупольных параметров при комнатной температуре, полученные после моделирования спектров ($\nu_Q = 1470 \pm 30$ кГц и $\eta_Q = 0.1 - 0.15$), согласуются с оценками соответствующих величин из теоретических вычислений.

Компоненты тензора ГЭП на ядрах ^{23}Na были рассчитаны с использованием метода DFT. Все шесть атомов натрия в элементарной ячейке $\text{NaMgIn}(\text{MoO}_4)_3$ эквивалентны, если в качестве ближайших соседей присутствуют как атомы Mg, так и атомы In. Для этой конфигурации $\nu_Q = 1450$ кГц и $\eta_Q = 0$. Неэквивалентные позиции натрия возникают, когда их соседями являются только атомы In или Mg. Для этих конфигураций получены разные квадрупольные частоты: 1090 и 1420 кГц, соответственно. Таким образом, расчёты DFT предсказывают для $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ наличие сигнала ЯМР ^{23}Na с параметрами квадрупольного взаимодействия $\nu_Q \approx 1.4$ МГц и $\eta_Q = 0$.

Температурное поведение параметров спектров ЯМР ^{23}Na приведено на рисунке 3.15: показаны зависимости ширины линии, $\Delta\nu$, квадрупольной частоты, ν_Q , а также интенсивности дополнительного ЯМР-сигнала, возникающего при повышенных температурах, I .

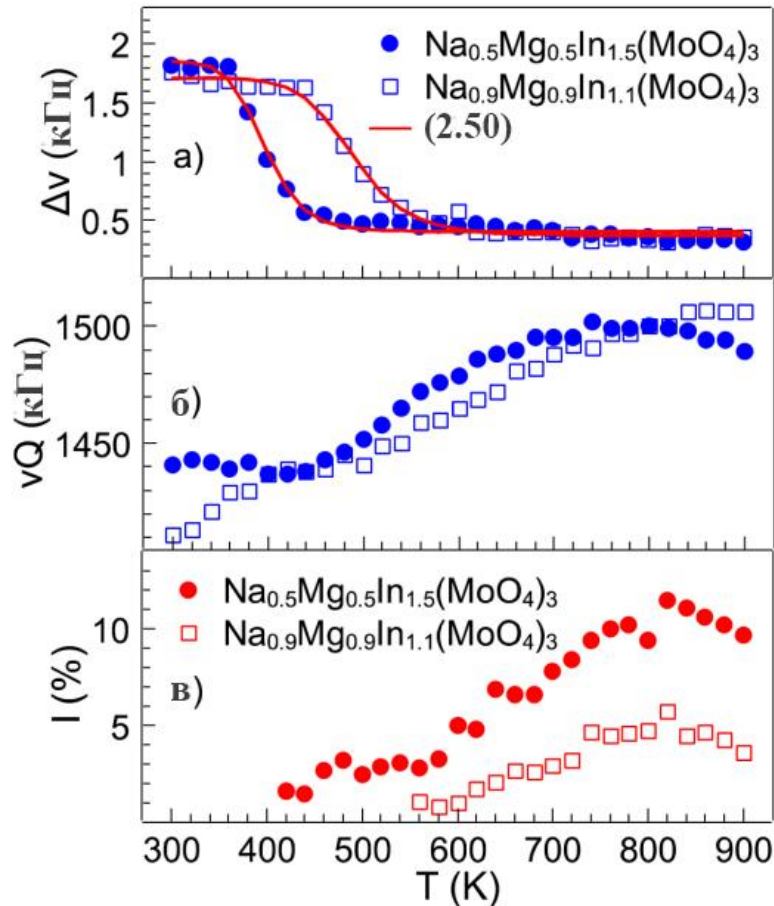


Рисунок 3.15 – Температурные зависимости параметров ЯМР ^{23}Na для $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{In}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$ (сплошные кружки) и $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{In}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ (пустые квадраты) в диапазоне температур 300 – 900 К. На рисунках (а) и (б) показаны температурные зависимости дипольного уширения линии $\Delta\nu$ и квадрупольной частоты ν_Q . На рисунке (в) представлены данные по интенсивности дополнительного сигнала ЯМР, возникающего с ростом температуры

В области низких температур ширина линии составляет ≈ 1.8 кГц. Экспериментально наблюдаемое значение $\Delta\nu$ для «жесткой решётки» хорошо согласуется с теоретическим прогнозом. В случае $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ интенсивность диполь-дипольного взаимодействия определяется в основном взаимодействиями $^{23}\text{Na}-^{23}\text{Na}$ и $^{23}\text{Na}-^{115}\text{In}$, т.к. магнитные изотопы других ядер (имеющие ненулевой спин I) имеют очень низкое природное содержание и взаимодействие с ними на несколько порядков слабее по величине. Расчёт по методу моментов (2.44) приводит к величине $\Delta\nu \approx 1.7$ кГц. Как и в случае с Al-содержащими материалами, температурная эволюция спектров ЯМР ^{23}Na для $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ характеризуется резким уменьшением величины $\Delta\nu$ при

$T > 400$ К. Как отмечалось в разделе 2.4, такое поведение типично для систем с быстрой атомной диффузией [87]. Из анализа температурной зависимости дипольного уширения линии можно оценить параметры атомного движения. Принимая во внимание величину $\Delta\nu_{\text{RL}} \approx 2$ кГц, можно оценить $\tau_d^{-1} \sim 10^3 - 10^4$ с⁻¹ при $T \approx 350 - 400$ К для $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{In}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$ и при $T \approx 450 - 500$ К для $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{In}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$. Выражение (2.45) даёт величину $E_a \approx 0.6$ и 0.7 эВ для $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ с $x = 0.5$ и 0.1 , соответственно. Стоит отметить, что данный метод оценки является достаточно приближённым. Более точную оценку можно получить из анализа температурной зависимости $\Delta\nu(T)$. Результаты аппроксимации экспериментальных данных по $\Delta\nu(T)$ уравнением (2.50) показаны на рисунке 3.15а сплошными линиями. Полученные оценки $E_a = 0.72$ и 0.69 эВ для соединений с $x = 0.1$ и 0.5 , соответственно, хорошо согласуются с результатами DFT расчётов, где вычисленные барьеры находятся в диапазоне $0.65 - 0.75$ эВ (см. рисунок 3.16); а также с результатами импедансной спектроскопии. Как показано выше, оценки частоты ионных перескоков дают значения $\tau_d^{-1} \sim 10^3 - 10^4$ с⁻¹ при $T \approx 400$ и 500 К для $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{In}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{In}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$, соответственно. Таким образом, принимая среднюю длину прыжка ≈ 6.7 Å, из известных соотношений Нернста-Эйнштейна (1.7) и Эйнштейна-Смолуховского (1.5) можно ожидать $\sigma \sim 10^{-7}$ Ом⁻¹·см⁻¹ в этом температурном диапазоне. Экстраполяция экспериментальных данных по ионной проводимости даёт значения $\sigma \sim 10^{-7}$ и 10^{-8} Ом⁻¹·см⁻¹ при $T = 400$ и 500 К для образцов с $x = 0.5$ и 0.1 , соответственно.

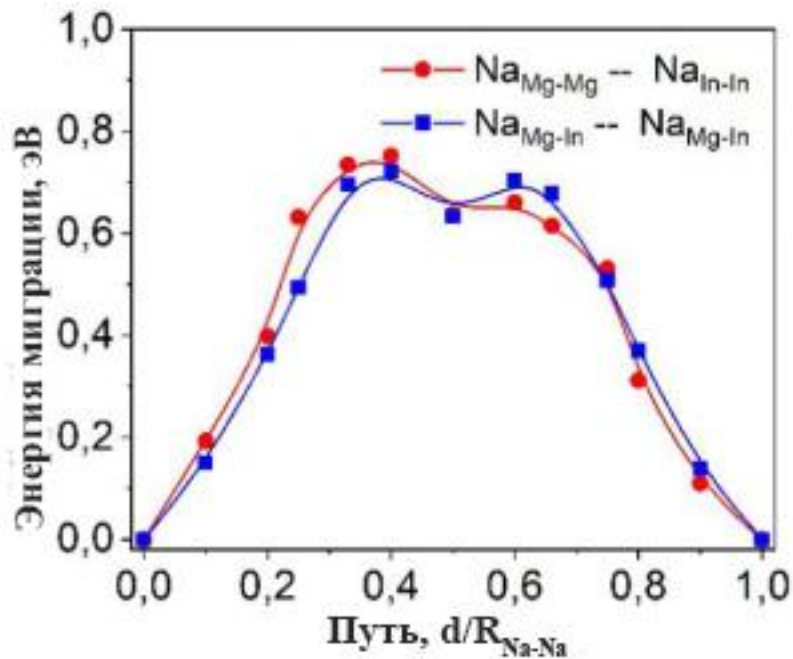


Рисунок 3.16 – Энергия активации скачков натрия между позициями с разными окружениями

Как и в случае Al-содержащих составов, отличительной чертой ЯМР спектров ^{23}Na в $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ является возникновение дополнительной компоненты при $T \approx 400$ К для образца с $x = 0.5$, и $T \approx 550$ К для состава с $x = 0.1$. Этот сигнал может быть описан линией лоренцевой формы с шириной $\Delta\nu = 1.5 \pm 0.2$ кГц во всём температурном диапазоне. Относительная интенсивность этого сигнала увеличивается с ростом температуры и достигает некоторого плато при $T = 800\text{--}900$ К. Максимальные значения интенсивности равны $I \approx 5\%$ для $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{In}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ и $I \approx 10\text{--}15\%$ для $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{In}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$. На первый взгляд, наиболее простым и очевидным объяснением появления этой линии ЯМР является её отнесение к вторичной/примесной фазе $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$. Действительно, при самых высоких температурах интенсивность этого дополнительного сигнала ЯМР коррелирует с содержанием этой фазы (см. таблицу 3.3). Однако с понижением температуры интенсивность этой линии начинает уменьшаться, при этом ширина линии остаётся практически неизменной; следовательно, этот результат нельзя приписать «исчезновению» сигнала ЯМР из-за уширения линии. Таким образом, можно говорить именно об изменении амплитуды дополнительного сигнала. Этот феномен достаточно сложно объяснить, если придерживаться данного сценария.

В главе 3.1 были рассмотрены несколько возможных вариантов природы дополнительного сигнала в Al-содержащих аналогах. В частности, предложен наиболее, по-нашему мнению, вероятный «динамический» сценарий, связанный с локализованными перескоками ионов натрия вблизи ловушек Na_{Mg} . Тем не менее в отличие от составов с алюминием, в соединениях $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ среди возможных вариантов парного распределения в ближайшем окружении натрия не удаётся найти такое, вероятность формирования которого согласовалась бы с наблюдаемой интенсивностью дополнительного ЯМР-сигнала. В связи с этим представлялось целесообразным рассмотреть и вторую координационную сферу натрия. В этом случае катионное окружение включает в себя восемь атомов Mg и In, расположенных на разных расстояниях. Интересно, что если оценить вероятности нахождения определённого количества ионов индия среди этих восьми соседей, воспользовавшись формулой Бернулли (3.1), то станет ясно, что максимальная наблюдаемая интенсивность дополнительного сигнала ЯМР ($I \approx 5\%$ для образца с $x = 0.1$, и $10 - 15\%$ для состава с $x = 0.5$) хорошо коррелирует с вероятностью образования локальных координаций, обогащённых индием (с семью и/или восемью атомами In, см. рисунок 3.17). Таким образом, можно предполагать, что дополнительный сигнал в In-содержащих образцах обладает схожей природой с аналогичным сигналом в соединениях с алюминием, т.е. обусловлен возникновением локализованных скачков натрия вблизи ловушек. Однако роль ловушек в этом случае играют не «магниево-натриевые» пары, а более объёмные кластеры, обогащённые индием.

В рамках этого сценария можно также объяснить отсутствие характерных «изломов» на температурной зависимости электропроводности, наблюдавшихся в Al-содержащих молибдатах (см. рисунок 3.4). Как видно из рисунка 3.16, энергетические барьеры для скачков из окружений In – Na – In и Mg – Na – Mg слабо отличаются друг от друга. Таким образом, даже если окружения определённого вида будут играть роль «ловушек» в соединении, «активация» таких позиций не приведёт к появлению существенных изменений на графике зависимости величины ионной проводимости от температуры.

Следует отметить, что природа возникновения локализованных скачков в соединениях $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ на сегодняшний день недостаточно прояснена. Для детальных выводов необходимы дополнительные исследования, позволяющие экспериментально обнаружить столь маломасштабные (на уровне локальных атомных смещений) и слабовыраженные (менее 15% от всех атомов Na) эффекты. Очевидно, что решение этой задачи выходит за рамки настоящей диссертационной работы. Тем не менее данный результат никак не влияет на основные выводы исследования.

Обобщая полученные результаты для Al- и In-содержащих молибдатов со структурой типа NASICON, можно сделать вывод, что в обоих случаях гетеровалентное замещение $\text{In}^{3+}/\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ приводит к значительному увеличению подвижности натрия. Более того, динамика ионов существенно ускоряется при замене иона алюминия на более крупный по размерам индий. В целом, подвижность натрия в исследованных молибдатах ниже, чем в силикофосфатах $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. Тем не менее, принимая во внимание значения ионной проводимости и энергии активации ($\sigma \sim 10^{-3} - 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $T > 800 \text{ К}$, $E_a \approx 0.7 \text{ эВ}$), молибдаты и вольфраматы со структурой типа NASICON однозначно заслуживают более пристального внимания как для дальнейших фундаментальных исследований, так и с точки зрения возможных практических приложений.

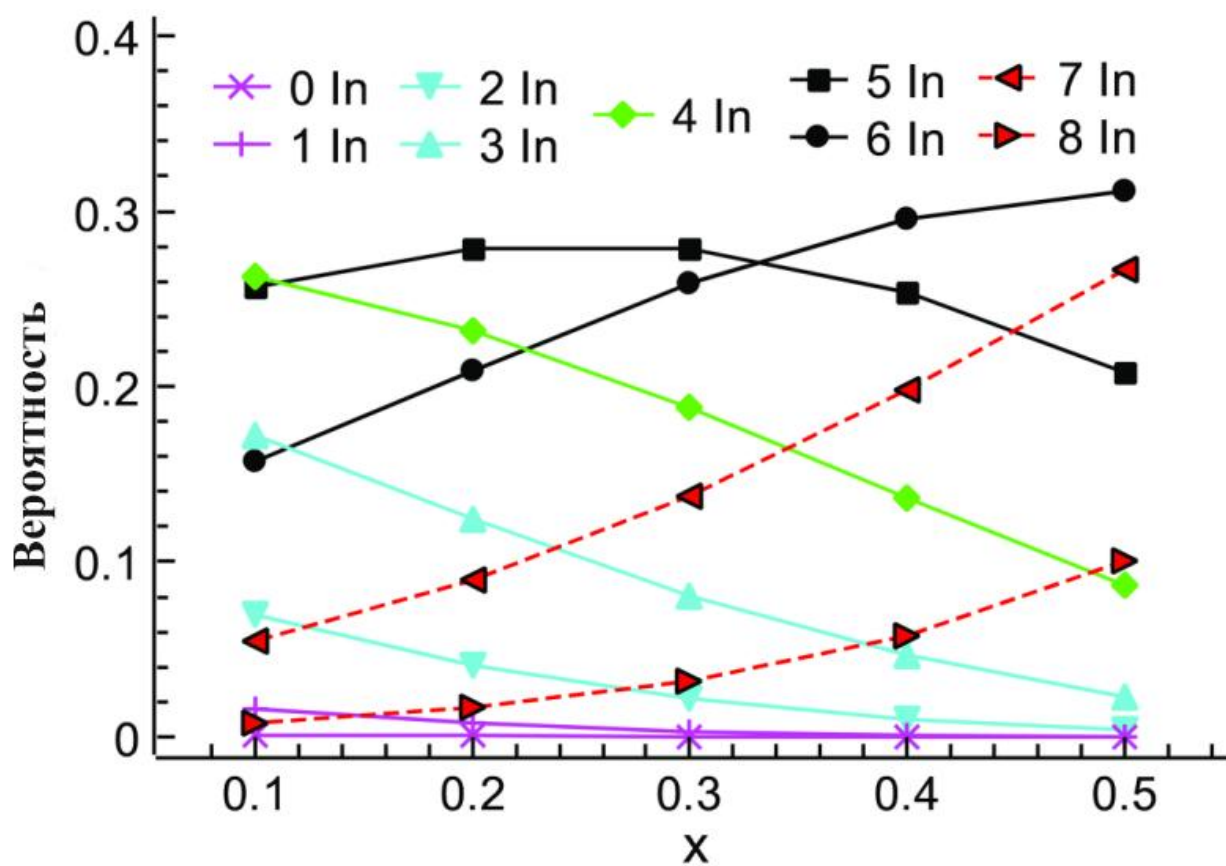


Рисунок 3.17 – Вероятность нахождения конкретного числа атомов индия в ближайшем окружении натрия в $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$

4 КАТИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В СОЕДИНЕНИЯХ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ШЕЕЛИТ

В данной главе приведены результаты исследования катионной подвижности в соединениях $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_3$ с $x = 0.0, 0.05, 0.075, 0.1$; $M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$. Изучены транспортные свойства, а также выявлены механизмы диффузии ионов натрия на уровне элементарных атомных перескоков.

Материалы данной главы опубликованы в работах [A2, A3].

4.1 Исследование катионного транспорта в $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$

4.1.1 Кристаллическая и электронная структуры

Согласно данным рентгеновской дифракции молибдат $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ кристаллизуется в структуре с моноклинной решёткой, пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$. Рентгенограмма молибдата $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ проиндексирована в тетрагональной сингонии, пр. гр. $I4_1/a$, $Z = 4$. Наблюдаемые, расчётные и разностные рентгенограммы для соединений представлены на рисунке 4.1. В образцах фиксируется присутствие малого количества примесных фаз, содержание которых не превышает 1.6 масс.%. Кристаллографические параметры приведены в таблице 4.1. Координаты атомов представлены в таблицах 4.2 и 4.3.

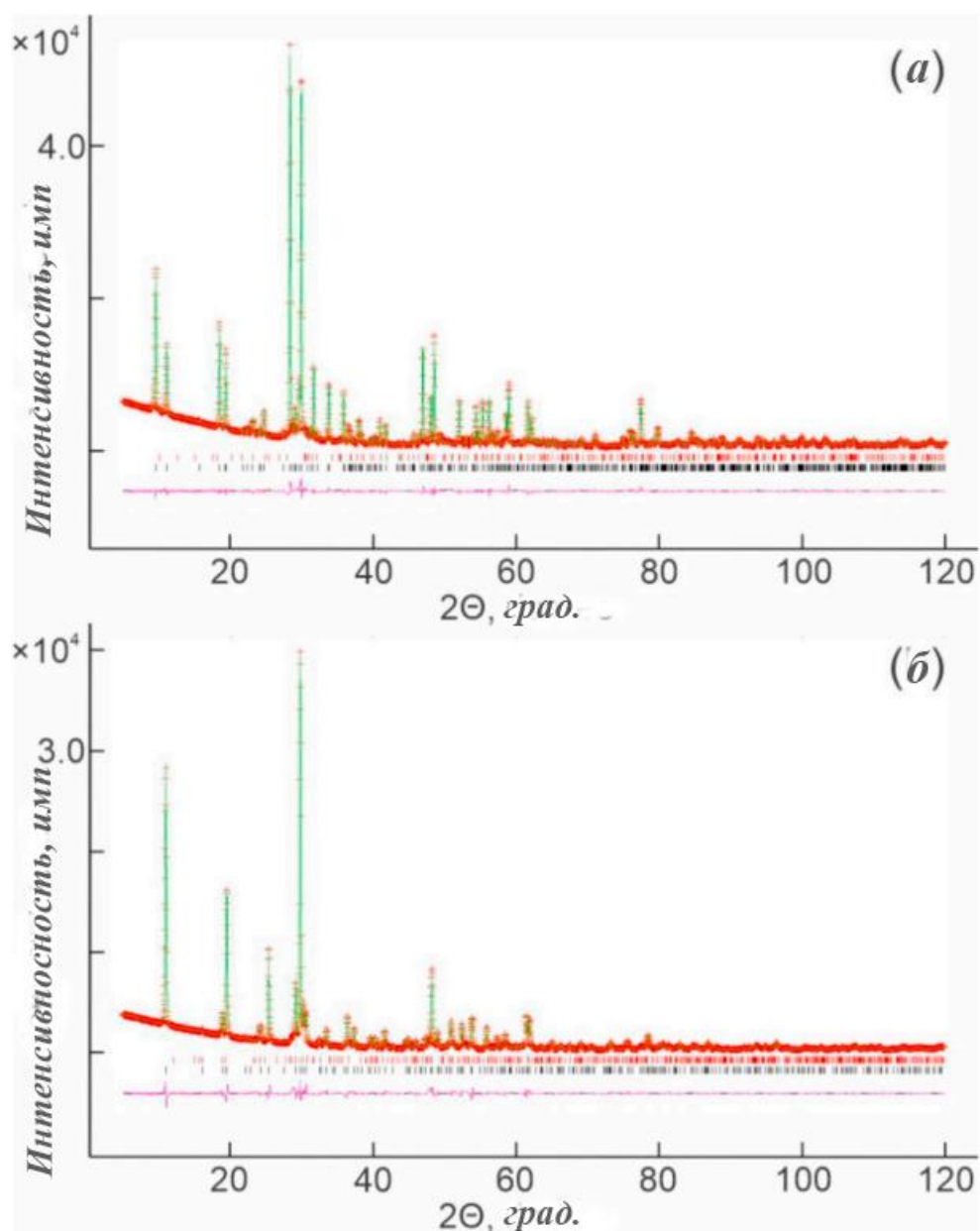


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы соединений $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ (а) и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ (б)

Таблица 4.1 – Параметры кристаллической структуры $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$

	$\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$
Пространственная группа	$C2/c$	$I4_1/a$
a , Å	16.37355(1)	11.02940(19)
b , Å	11.31264(10)	11.02940(19)
c , Å	5.02406(5)	11.69877(35)
β , °	103.5466(6)	90
V , Å ³	904.708(15)	1423.13(5)
Z	4	4
$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, масс. %		0.5

Zr(MoO ₄) ₂ , масс.%	1.6	
R_{wp} , %	4.77	8.35
R_p , %	3.42	5.63
$R(F^2)$, %	2.254	3.879
χ^2	4.50	4.96

Таблица 4.2 – Координаты атомов и тепловые параметры Na₂Zr(MoO₄)₃

Атом	x	y	z	U_i/U_e
Mo1	0.000000	0.14545(15)	0.250000	3.73(11)
Mo2	0.16215(9)	0.39365(13)	0.39365(13)	3.78(9)
Zr	0.000000	0.62428(19)	0.250000	3.65(12)
Na	0.1617(4)	0.8760(5)	0.4102(13)	4.00(19)
O1	4.00(19)	0.0607(7)	0.4366(17)	3.97(27)
O2	0.0487(5)	0.2287(7)	0.0253(17)	4.21(31)
O3	0.2293(6)	0.4640(8)	0.6494(21)	6.13(36)
O4	0.0734(4)	0.4649(7)	0.1249(17)	4.10(30)
O5	0.2141(6)	0.3013(8)	0.2511(20)	6.31(34)
O6	0.1061(5)	0.3057(8)	0.5932(18)	4.86(29)

Таблица 4.3 – Координаты атомов и тепловые параметры Na₄Zr(MoO₄)₄

Атом	x	y	z	U_i/U_e
Mo	0.17884(20)	0.33654(21)	0.37236(30)	3.77(6)
Zr	0.000000	0.250000	0.125000	3.09(15)
Na	0.2280(8)	0.3592(9)	-0.1028(8)	4.72(33)
O1	0.1755(17)	0.4540(18)	0.4585(14)	6.7(6)
O2	0.3194(15)	0.3269(13)	0.3200(12)	6.3(6)
O3	0.0535(17)	0.3614(11)	0.2703(10)	6.1(7)
O4	0.1510(15)	0.2028(15)	0.4470(10)	4.1(5)

Соединение Na₂Zr(MoO₄)₃ относится к группе моноклинно искажённого шеелита. Его трёхмерный каркас состоит из полиэдров NaO₈ и ZrO₈, имеющих

общие рёбра, а также тетраэдров MoO_4 , делящих вершины с NaO_8 . В отличие от CaWO_4 , в соединении $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ слой, состоящий из полиэдров ZrO_8 и тетраэдров $\text{Mo}(1)\text{O}_4$, чередуется вдоль оси a с двумя слоями NaO_8 и $\text{Mo}(2)\text{O}_4$. Расстояние между ближайшими кристаллографическими позициями натрия в этих слоях составляет 4.010 Å и 3.766 Å, в то время как кратчайшее расстояние между ионами натрия в разных слоях составляет 5.161 Å. Натриевые полиэдры формируют зигзагообразные каналы вдоль оси b (см. рисунок 4.2а).

Кристаллическая решётка $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ сохраняет только общий шеелитоподобный мотив распределения катионов. Окружение ионов кислорода сильно изменяется, что влияет на длины связей $\text{Na}-\text{O}$. В результате таких искажений изменяется координационное число ионов натрия с восьми до шести. Атомы молибдена имеют тетраэдрическое окружение, атомы циркония формируют полиэдры ZrO_8 . В целом, структура $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ состоит из полиэдров ZrO_8 , делящих общие вершины с тетраэдрами MoO_4 , в то время как образующиеся в структуре пустоты заполняются октаэдрами NaO_6 . Эти октаэдры формируют спиралевидные каналы вдоль оси c (см. рисунок 4.2б). Расстояние между ближайшими атомами натрия в них составляет 3.674 Å, в то время как расстояние между ближайшими атомами натрия в двух соседних каналах равняется 4.231 Å.

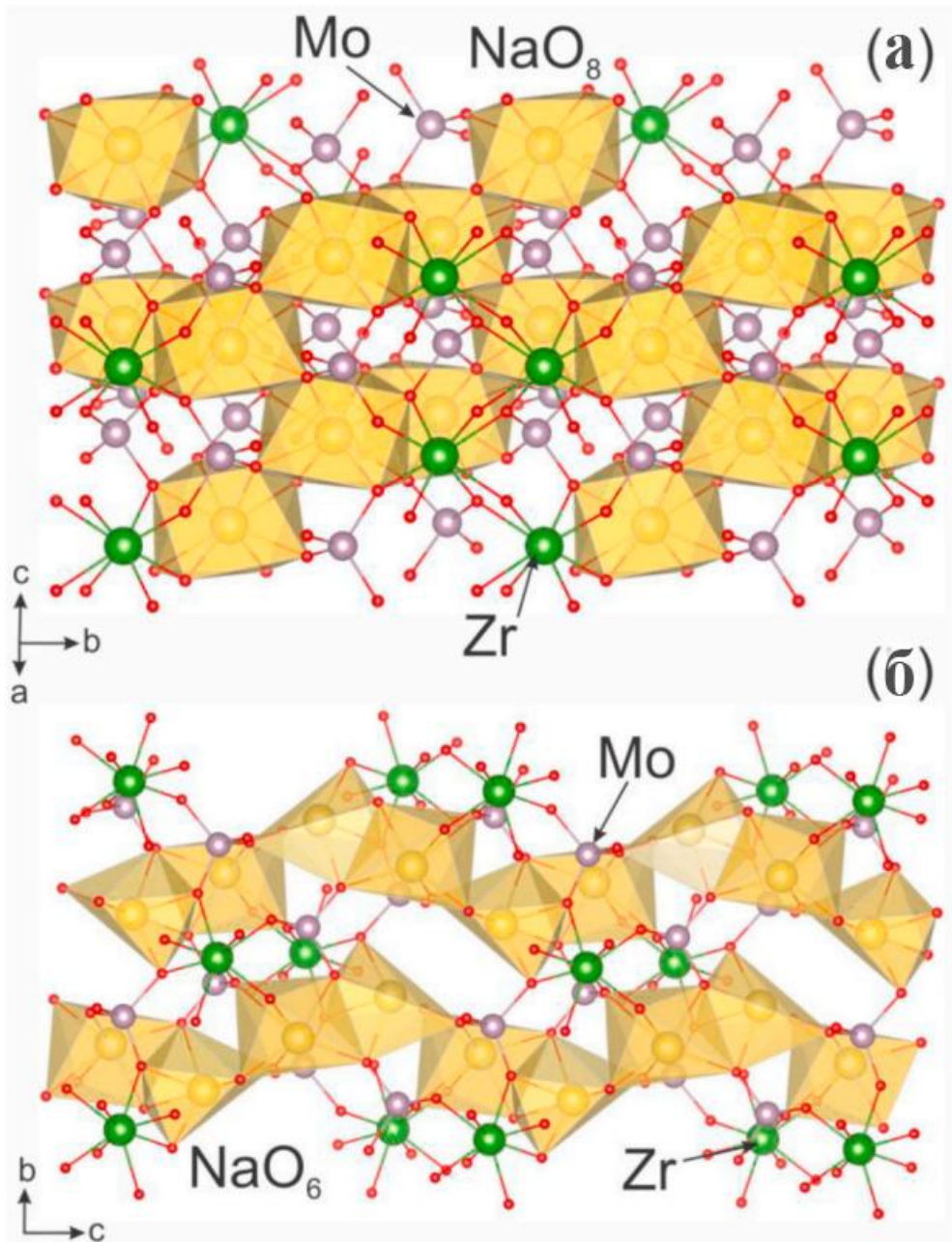


Рисунок 4.2 – Кристаллическая структура соединений $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ (а) и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ (б)

Рассчитанные полные и парциальные плотности состояний для $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ приведены на рисунке 4.3. Соединения являются диэлектриками с шириной запрещённой щели $E_g = 2.75$ эВ и 3.39 эВ, соответственно. Некоторое различие в значениях ширины запрещённой зоны для исследуемых материалов обусловлено, очевидно, структурными особенностями, в частности большей плотностью структуры (см. таблицу 4.1) и, соответственно, более сильными межатомными связями в случае $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$. В целом, как для

MoO₃, так и для родственных оксидов со структурой типа шеелит величина E_g лежит, согласно литературным данным [115–117], в диапазоне 2.5–3.5 эВ.

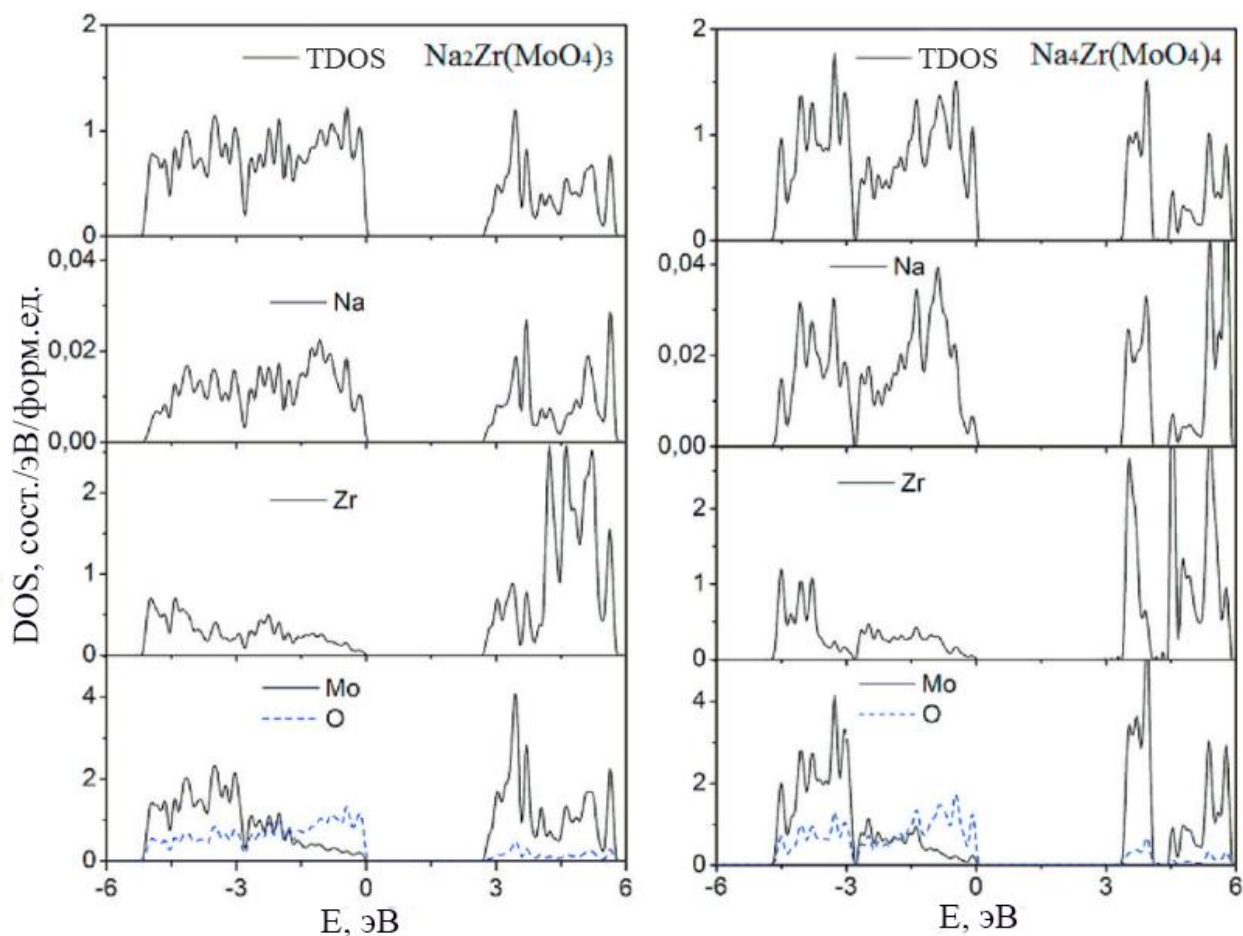


Рисунок 4.3 – Полные и парциальные плотности состояний для Na₂Zr(MoO₄)₃ и Na₄Zr(MoO₄)₄

Валентная зона составлена в основном из $4d$ -состояний молибдена, гибридованными с $2p$ -состояниями кислорода. С ростом энергии вклад $4d$ -состояний молибдена уменьшается и вблизи уровня Ферми основной вклад дают только $2p$ -состояния кислорода. Существенный вклад в ПЭС валентной зоны также вносят $4d$ -состояния циркония. Дно зоны проводимости формируется $4d$ -состояниями молибдена и циркония с небольшой примесью антисвязывающих $2p$ -состояний кислорода. Вклад $3s$ - и $3p$ -состояний натрия небольшой во всём энергетическом интервале ПЭС.

4.1.2 Электропроводность

Измерения электропроводности были проведены с использованием метода импедансной спектроскопии. Температурная зависимость ионной проводимости для обоих образцов представлена на рисунке 4.4.

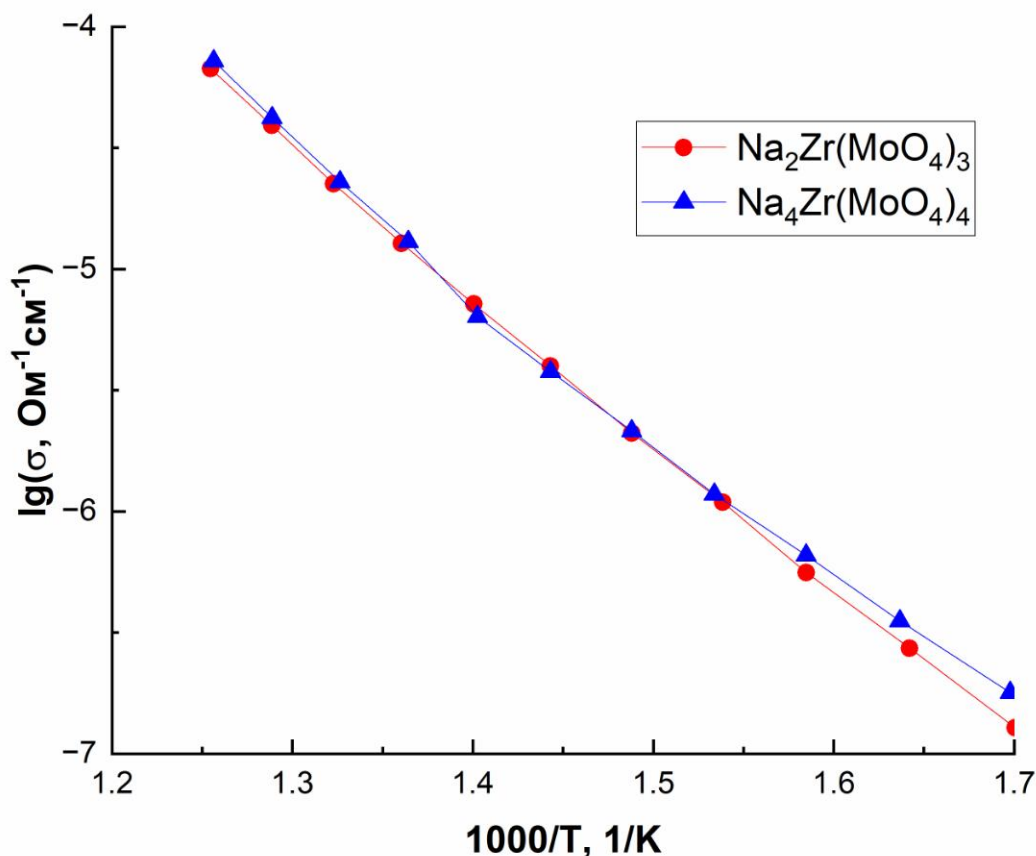


Рисунок 4.4 – Температурная зависимость ионной проводимости для $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$

Зависимость $\lg\sigma(T^{-1})$ практически линейна и не имеет каких-либо скачков или резких перегибов. Энергия активации электропроводности была рассчитана с помощью уравнения Аррениуса (1.8). Полученные величины $E_a = 1.27$ и 1.23 эВ, для $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, соответственно. Схожие значения демонстрируют и другие шеелитоподобные соединения [66–68]. При $T = 770$ К электропроводность достигает величин $3.9 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и $4.2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, соответственно. В работе [68] приводятся близкие

значения, однако для ряда других натрийпроводящих молибдатов [113, 114, 118] соответствующие величины несколько выше.

4.1.3 ЯМР-исследования механизмов катионного транспорта

4.1.3.1 ЯМР-спектроскопия с вращением образца под магическим углом

Для определения основных взаимодействий, определяющих форму ЯМР-спектров ^{23}Na были проведены эксперименты с вращением образца под «магическим» углом (MAS ЯМР). Как известно, этот метод усредняет определённые типы взаимодействий в твёрдом теле. Благодаря этому сравнение данных в статическом режиме и с вращением образца под «магическим» углом позволяет оценить вклад различных взаимодействий в общую форму спектра. На рисунке 4.5 приведены спектры ЯМР для $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, записанные при частоте вращения $\nu_{rot} = 0$ и 10 кГц, соответственно.

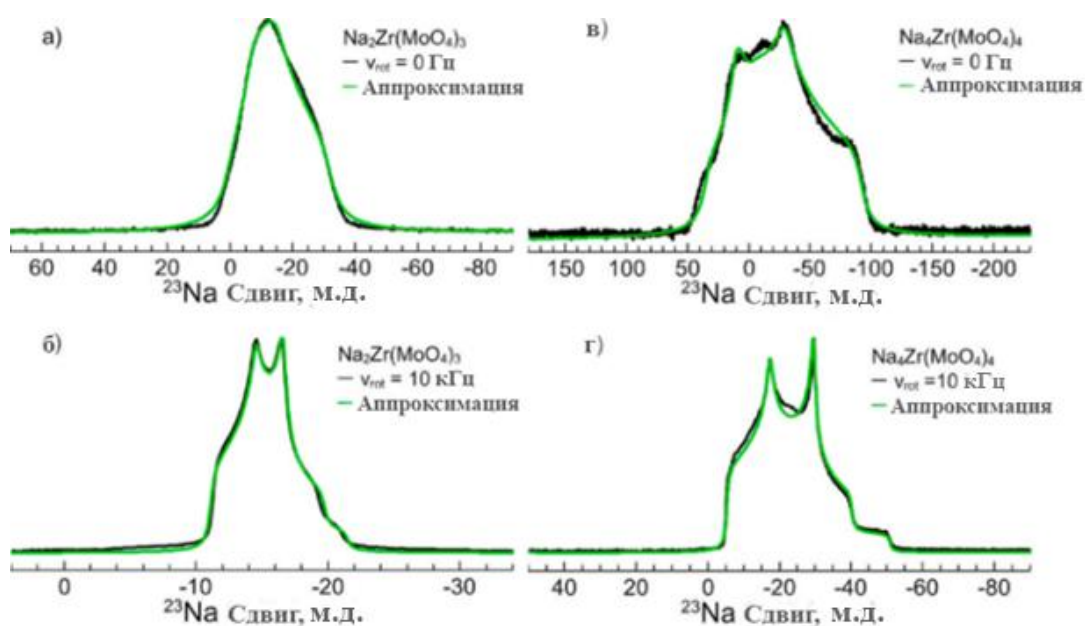


Рисунок 4.5 – ^{23}Na MAS спектры, полученные на резонансной частоте $\nu_0 = 105.82$ МГц для $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ (а, б) и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ (в, г) с частотами вращения MAS: 0 (а, в) и 10 кГц (б, г), соответственно. Экспериментальные данные изображены чёрными линиями, зелёные линии – результат аппроксимации в рамках модели «Quad 2nd»

Из представленных результатов видно, что полученные спектры могут быть описаны одной линией, что согласуется со структурными данными, предполагающими наличие одной позиции натрия в обоих составах. Спектр

может быть описан в рамках модели «Quad 2nd», предполагающей доминирующую роль квадрупольного взаимодействия. Таким образом, влиянием других вкладов, в частности анизотропии химического сдвига (CSA – Chemical Shift Anistropy) [119], можно пренебречь. Записанные спектры представляют собой линию центрального перехода ($m_l = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), расщеплённую вследствие влияния квадрупольных эффектов второго порядка. Параметры квадрупольного взаимодействия, полученные при аппроксимации спектров, составляют: $\nu_Q \approx 0.7$ МГц, $\eta_Q = 0.65 \pm 0.06$ для $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\nu_Q \approx 1.4$ МГц, $\eta_Q = 0.53 \pm 0.07$ для $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$. Эти значения близки к величинам, полученным *ab initio* расчётах. Рассчитанные главные компоненты тензора ГЭП, а также оценки квадрупольной частоты и параметра асимметрии приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Компоненты тензора ГЭП, квадрупольная частота и параметр асимметрии для $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, полученные с помощью теоретических вычислений

Соединение	V_{XX}	V_{YY}	V_{ZZ}	ν_Q , МГц	η_Q
$\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$	-7.58	-1.01	8.59	1.08	0.77
$\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$	-8.63	-3.12	11.75	1.48	0.47

4.1.3.2 Высокотемпературная ^{23}Na ЯМР-спектроскопия

На рисунке 4.6 приведена температурная эволюция спектров ЯМР ^{23}Na в соединениях $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$. Температурные зависимости параметров ЯМР, таких как: квадрупольная частота, параметр асимметрии тензора ГЭП, а также ширина и относительная интенсивность дополнительной линии, возникающей в $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ при $T > 550$ К, – приведены на рисунке 4.7.

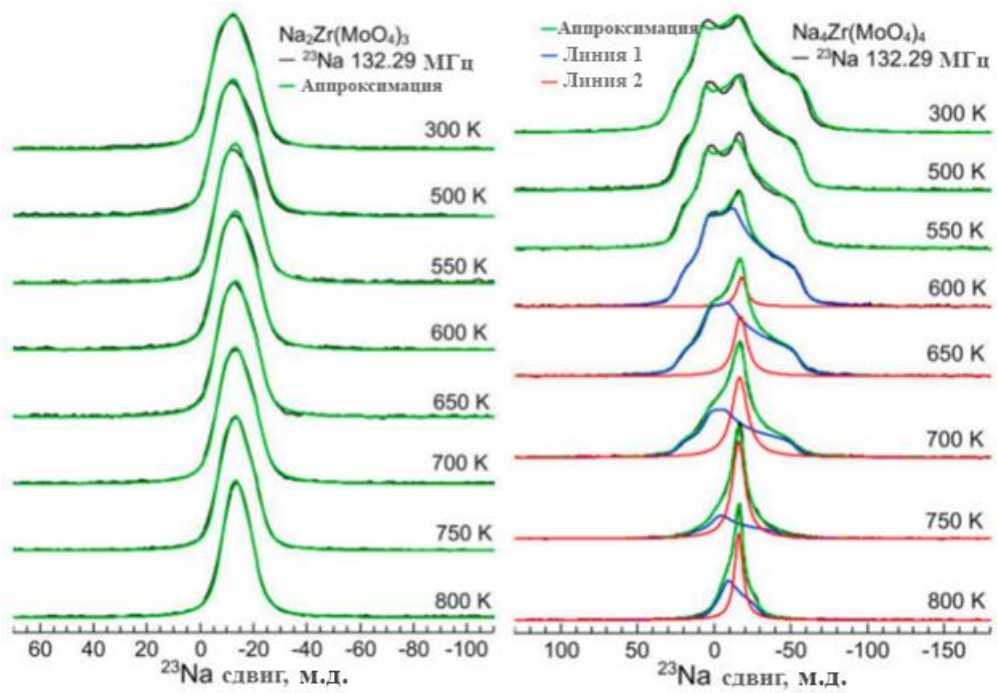


Рисунок 4.6 – Температурная эволюция ЯМР-спектров ^{23}Na для $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$.

Экспериментальные данные показаны чёрным, зелёные линии – результат аппроксимации спектров, синие и красные линии соответствуют двум различным спектральным компонентам (см. текст)

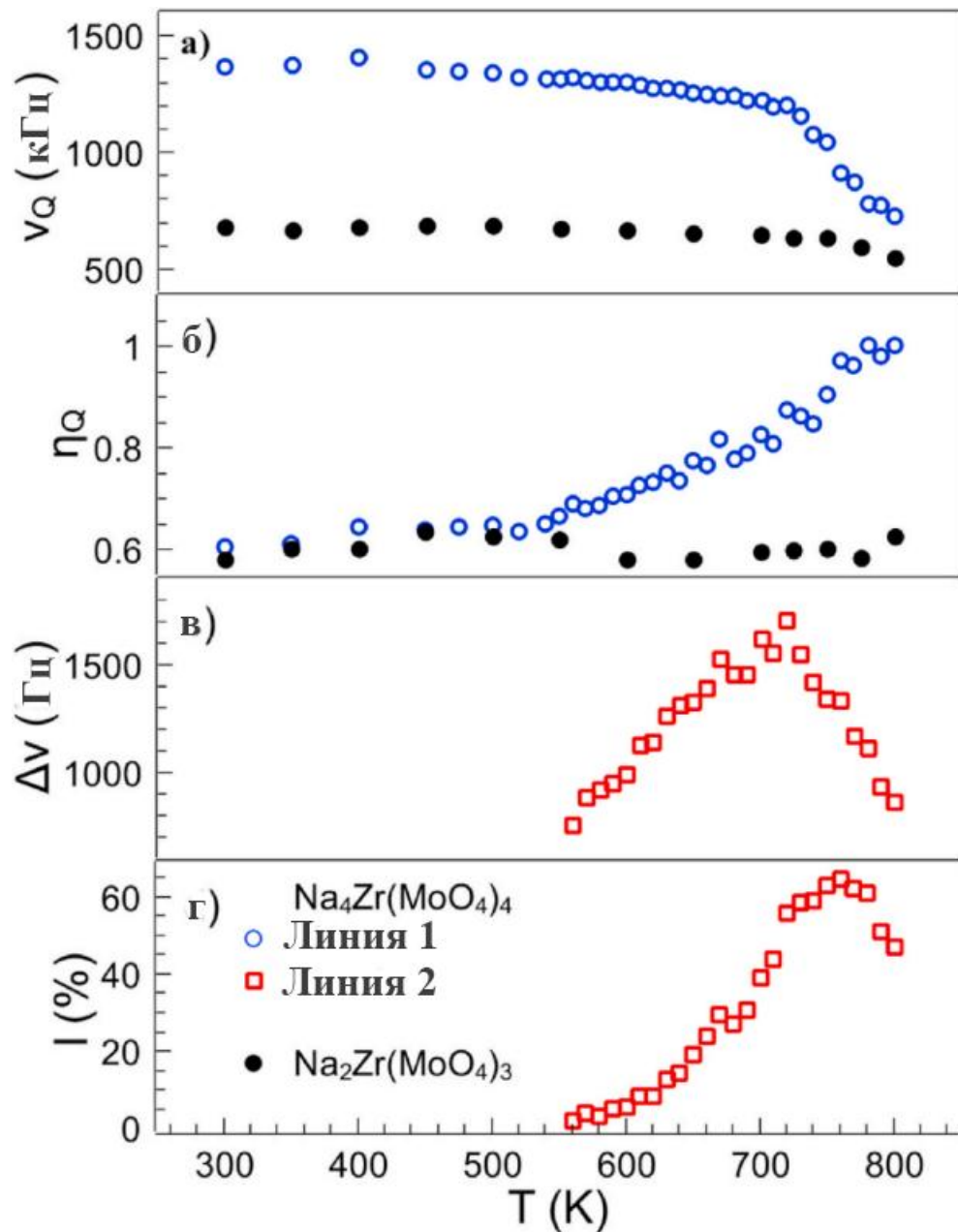


Рисунок 4.7 – Температурная зависимость параметров спектров ЯМР ^{23}Na . Квадрупольная частота (а) и параметр асимметрии (б) тензора ГЭП показаны сплошными чёрными и пустыми синими символами, соответствующими $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и линии 1 в $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, соответственно. Красные пустые символы представляют ширину линии (в) и относительную интенсивность (г) дополнительной линии ЯМР, возникающей в $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ при $T > 550$ К

Форма спектра ЯМР ^{23}Na для образца $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ остаётся неизменной вплоть до $T \approx 750$ К. При дальнейшем повышении температуры наблюдается резкое уменьшение значения квадрупольной частоты, которое, очевидно, связано с изменениями компонент тензора ГЭП, V_{ii} , вследствие скачков ионов натрия [87,

89]. Таким образом, можно предполагать возникновение диффузии ионов натрия при $T > 750$ К.

Для оценки частоты ионных скачков можно воспользоваться методом, описанным в п. 2.5.4. Как было показано выше, в случае $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ взаимодействием, определяющим внешний вид спектра в отсутствии атомного движения, является квадрупольное взаимодействие (эффекты второго порядка). Температура начала динамических изменений при этом соответствует выполнению условия (2.62). Если брать в расчёт значение $\nu_{\text{QRL}} = 0.7$ МГц, оценка τ_d^{-1} составит $\sim 10^4$ с⁻¹ при $T \approx 750$ К. Температурная зависимость частоты ионных скачков подчиняется закону Аррениуса (2.48), откуда можно получить величину энергии активации для элементарного перескока. При $\tau_{d0}^{-1} \sim 10^{11} - 10^{13}$ с⁻¹ и $\tau_d^{-1} \sim 10^4$ с⁻¹ для $T \approx 750$ К энергия активации для диффузии натрия равна: $E_a \approx 1.2$ эВ. Близкие значения получаются в квантово-химических расчётах энергетических барьеров движения натрия по зигзагообразному слою в плоскости ab . Перескоку на расстояние 3.766 Å (см. рисунок 4.8а) соответствует низкий энергетический барьер $E_a = 0.26$ эВ, в то время как для перескока на расстояние 4.010 Å барьер гораздо выше: $E_a = 1.22$ эВ. Энергия активации движения по всему пути в плоскости ab определяется самым большим значением барьера для элементарного скачка. Таким образом, согласно теоретическим расчётам, несмотря на возможность локальных прыжков с низкой энергией активации ($E_a \approx 0.3$ эВ), обусловленных наличием структурной поры, диффузия натрия в решётке $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ должна характеризоваться энергией активации $E_a \approx 1.2$ эВ. Аналогично, из данных по импедансной спектроскопии получаются близкие значения: $E_a \approx 1.27$ эВ.

Сходное температурное поведение $\nu_Q(T)$ наблюдается также и в системе $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, причём температура начала уменьшения величины ν_Q даже несколько ниже ($T = 720$ К). Применяя рассуждения, изложенные выше, и принимая во внимание тот факт, что для $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ значение $\nu_{\text{QRL}} \approx 1.4$ МГц, можно оценить параметры диффузии натрия в данном молибдате: $\tau_d^{-1} \sim 10^4 - 10^5$

с^{-1} при $T = 750 \text{ К}$ и $E_a = 1.0 - 1.1 \text{ эВ}$. Эти значения также близки к оценкам, полученным с помощью *ab initio* расчётов. Энергетический барьер, рассчитанный для перескоков между двумя ближайшими натриевыми позициями, расположенными на расстоянии 3.674 \AA внутри спиралевидных каналов (см. рисунок 4.8б), составляет 1.03 эВ . Такие же результаты получаются из экспериментов по измерению электропроводности, которые дают более низкую оценку для $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ ($E_a = 1.23 \text{ эВ}$) по сравнению с $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ ($E_a = 1.27 \text{ эВ}$).

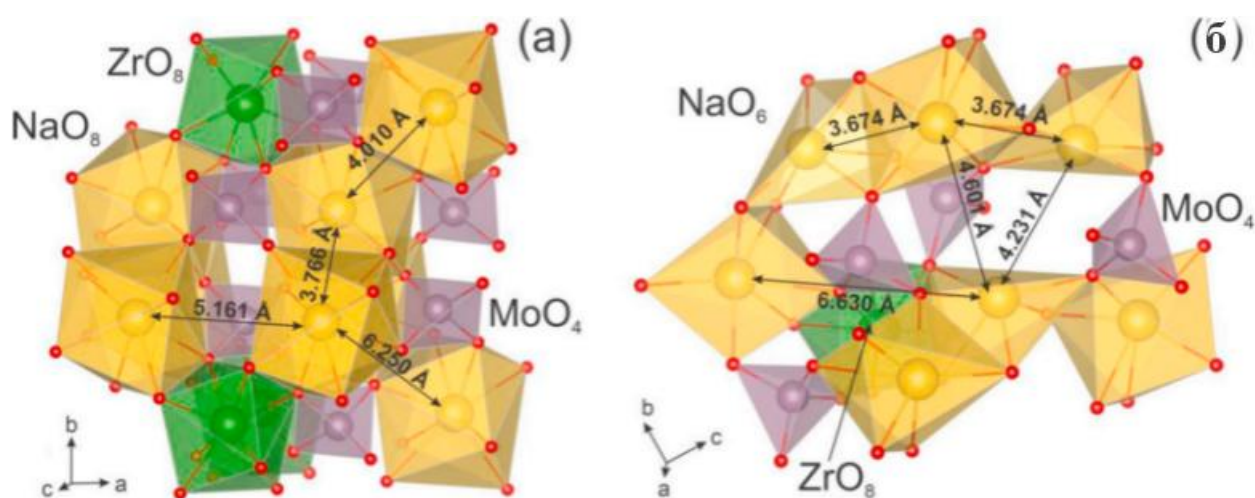


Рисунок 4.8 – Фрагменты кристаллической структуры $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ (а) и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ (б) и межатомные расстояния Na-Na

Наиболее интересные результаты связаны с узкой линией, появляющейся на ЯМР-спектрах ^{23}Na для $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ при $T > 550 \text{ К}$. Ширина данной линии составляет порядка 1 кГц . В таком случае (при малых $\nu_Q^{(2)}$) должны наблюдаться квадрупольные эффекты первого порядка [87, 120] и, соответственно, должны появляться характерные сателлитные линии. Для ядер со спином $I = 3/2$ это пара дополнительных спектральных линий, соответствующих переходам $m_l = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$, смещённых относительно линии центрального перехода на расстояние $\pm 1/2 \nu_Q (1 - \eta_Q)$. Ничего похожего в случае с $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ не наблюдается. Следует также обратить внимание на температурную зависимость ширины этой линии (см. рисунок 4.7в). Вплоть до $T = 700-720 \text{ К}$ величина $\Delta\nu$ растёт монотонно с увеличением температуры, а затем начинает уменьшаться. Сужение линии при

$T > 720$ К обусловлено, очевидно, «активацией» атомной диффузии при этих температурах и, как следствие, усреднением межъядерного взаимодействия. В то же время увеличение $\Delta\nu$ в области температур $550 < T < 700$ К уже не столь очевидно и ожидаемо. Наиболее простым и разумным объяснением наблюдаемой зависимости $\Delta\nu(T)$ является предположение о том, что с ростом температуры часть атомов натрия смещается из своих «обычных» положений. Действительно, структура $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ имеет ряд особенностей. В частности, как видно на рисунке 4.8б, пространство между натриевыми каналами довольно слабо заполнено, а многозарядные катионы Zr^{4+} и Mo^{6+} расположены с «внешней» стороны каналов. Кроме того, часть октаэдров NaO_6 ориентирована таким образом, что они обращены гранью с наибольшей площадью внутрь пустого пространства между натриевыми каналами. Подобные особенности могут способствовать тому, что часть ионов натрия «выдавливается» в межканальное пространство. Такие ядра действительно могут дать дополнительный сигнал на спектре ЯМР. Кроме того, для них можно ожидать и увеличение значения $\Delta\nu$ с ростом температуры вследствие уменьшения межатомного расстояния и увеличения числа ближайших соседей. Подобный сценарий позволяет также объяснить наблюдаемые монотонные изменения компонент тензора ГЭП для «основного» ЯМР-сигнала. Действительно, как видно на рисунке 4.7а,б; появление дополнительной ЯМР-линии сопровождается постепенным увеличением параметра η_Q для основного ЯМР сигнала, в то время как величина ν_Q остаётся в целом постоянной. Такую потерю «аксиальности» тензора ГЭП можно ожидать при локальных смещениях соседних ионов Na^+ , тогда как ближайшее анионное окружение в целом сохраняется.

Следует отметить, что предложенный «статический» сценарий не позволяет описать полученные результаты в полной мере. В частности, довольно трудно объяснить отсутствие квадрупольного расщепления для дополнительной линии. Даже если предполагать, что смещённые атомы оказываются в очень симметричном кислородном окружении, наличие близкорасположенных ионов Zr^{4+} и Mo^{6+} делает вероятность нулевого ГЭП крайне низкой. Кроме того, в этом

случае следовало бы ожидать монотонную температурную зависимость относительной интенсивности у возникающей линии. Тем не менее из рисунка 4.7г видно, что с ростом температуры наблюдается экспоненциальный рост величины I . Такое поведение $I(T)$ соответствует скорее больцмановской зависимости (характерной, например, для числа носителей в полупроводниках), т.е. предполагает уже «динамическую» картину. Для прояснения ситуации помимо анализа спектральных линий ЯМР были проведены измерения скоростей спин-решёточной релаксации ядер ^{23}Na , T_1^{-1} , в диапазоне температур 300–800 К.

4.1.3.3 Скорость спин-решёточной релаксации

Во всём исследованном интервале температур восстановление ядерной намагниченности после инвертирующего импульса характеризуется неэкспоненциальным поведением. Описание зависимости $M_z(t)$ требует, как минимум, двух экспонент (быстрой и медленной) с разными весами:

$$M_z(t) = M_{z,eq} - [M_{z,eq} - M_z(0)] c_s \exp(-\frac{t}{T_{1S}}) + c_f \exp(-\frac{t}{T_{1F}}), \quad (4.1)$$

где $M_{z,eq}$ – равновесное значение ядерной намагниченности, c_s и c_f – весовые коэффициенты, а T_{1S} и T_{1F} – времена спин-решёточной релаксации медленной и быстрой компонент, соответственно.

Появление двух «ветвей» спин-решёточной релаксации ожидаемо в случае квадрупольной релаксации для ядер со спином $I = 3/2$ [121–123]. Тем не менее в нашем случае на спектре ЯМР ^{23}Na в явном виде присутствуют две компоненты с существенно различающимися значениями ν_Q . По этой причине был использован другой подход: данные по $M_z(t)$ были обработаны «растянутой» экспонентой:

$$M_z(t) = M_{z,eq} - (M_{z,eq} - M_z(0)) \exp(-\frac{t}{T_1}^\beta), \quad (4.2)$$

где β характеризует степень отклонения от экспоненциального поведения ($0 < \beta \leq 1$) [124–127]. Полученные данные по $T_1^{-1}(T)$ представлены на рисунке 4.9.

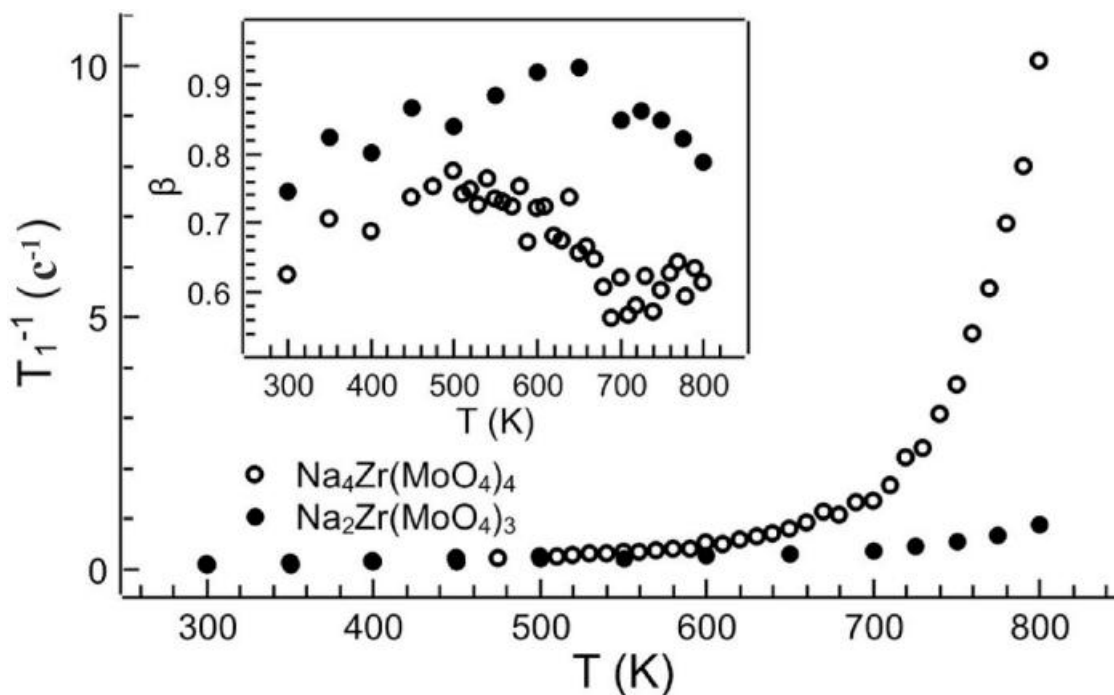


Рисунок 4.9 – Температурная зависимость скорости спин-решёточной релаксации ядер ^{23}Na , T_1^{-1} , измеренной в температурном диапазоне 300–800 К: чёрные сплошные и пустые кружки относятся к составам $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, соответственно. Вставка: температурная зависимость величины β

Как видно из графика, в обоих образцах $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ значения T_1^{-1} при $T < 600$ К практически совпадают, а при дальнейшем повышении температуры наблюдается существенный рост значений скорости релаксации в соединении $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$. Подобный экспоненциальный рост T_1^{-1} обусловлен, очевидно, быстрой ионной динамикой [87, 97, 127]. Как было показано ранее, параметры диффузии ионов натрия в исследуемых оксидах очень близки. Таким образом, наблюдаемая разница в зависимостях $T_1^{-1}(T)$ для двух составов позволяет предположить наличие в $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ дополнительного, более быстрого динамического процесса, проявляющегося при температурах $T > 600$ К. Как отмечалось в пункте 2.5.5, «динамический» вклад в спин-решёточную релаксацию вызывает появление симметричного пика на зависимости $\ln T_1^{-1}(T^{-1})$ [97]. Максимум T_1^{-1} наблюдается при температуре T_{max} , при которой частота атомных перескоков становится сравнимой с ларморовской частотой, $\tau_d^{-1} \approx \omega_0$. При этом углы наклона прямых $\ln T_1^{-1}$ от T^{-1} в области высоких и низких

температур равны E_a/k_B и $-E_a/k_B$, соответственно. Полулогарифмический аррениусовский график T_1^{-1} от $1000/T$ для $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ показан на рисунке 4.10.

Как видно из представленных данных, график $T_1^{-1}(T^{-1})$ обнаруживает два линейных участка в температурных интервалах 590 – 700 и 700 – 800 К. Оценки энергии активации дают значение ~ 1 эВ для высокотемпературного участка, что хорошо согласуется с величиной E_a , полученной при анализе спектральных линий. Таким образом, рост скорости релаксации при $T > 700$ К, как и изменение параметров квадрупольного взаимодействия при $T > 720$ К, обусловлены, очевидно, одним динамическим процессом – диффузией ионов натрия.

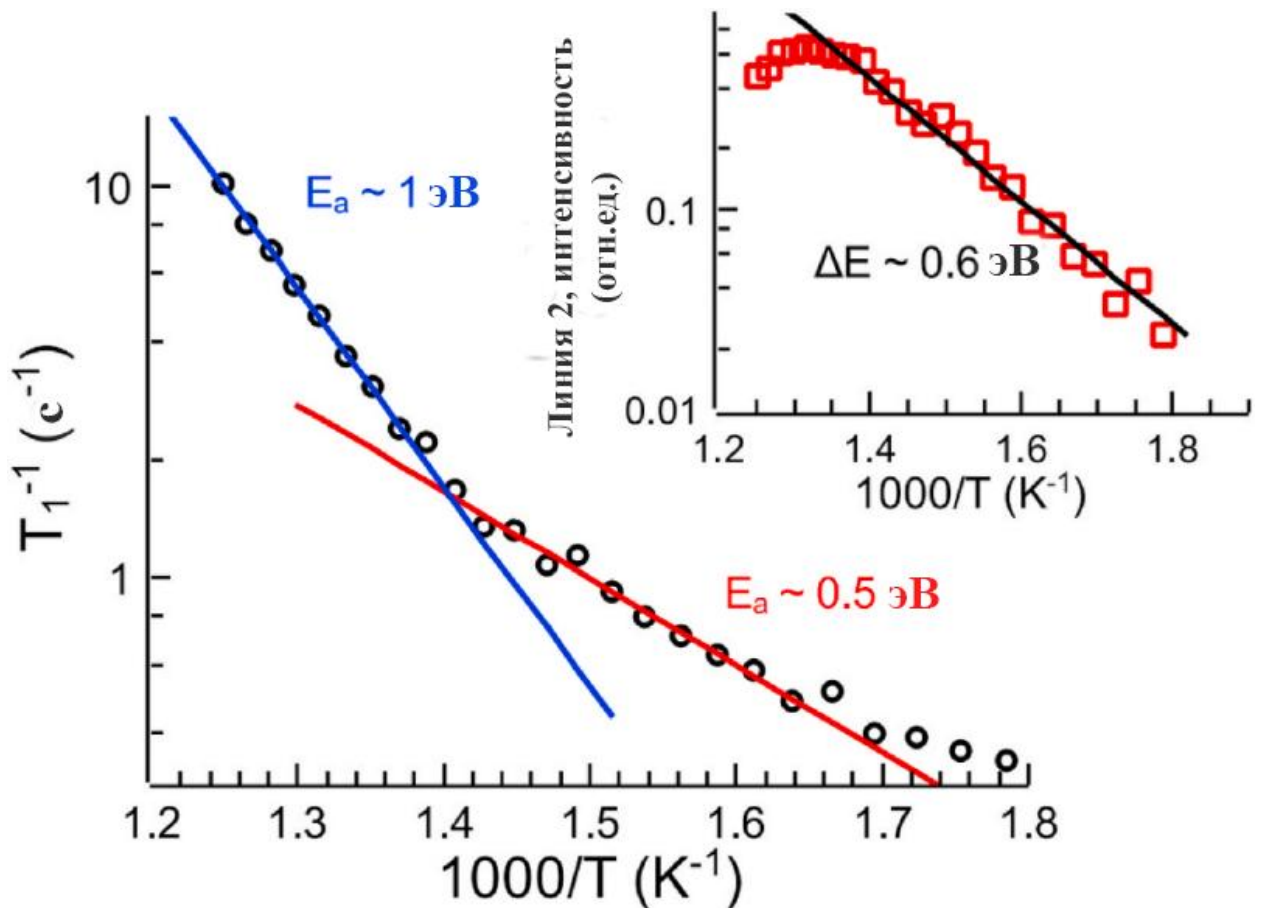
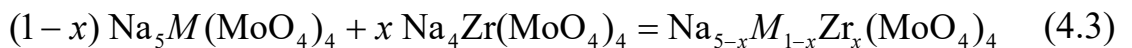


Рисунок 4.10 – Зависимость T_1^{-1} от $1000/T$ для $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$. Вставка: температурная зависимость относительной интенсивности дополнительной ЯМР-линии, возникающей при $T > 550$ К

Зависимость $T_1^{-1}(T^{-1})$ в температурном интервале 590 – 700 К даёт величину $E_a \approx 0.5$ эВ. Согласно DFT расчётам близкое значение $E_a = 0.64$ эВ ожидается для межканальных атомных перескоков (на расстоянии 4.231 Å, см. рисунок 4.8б).

Кроме того, схожее значение $\Delta E \approx 0.6$ эВ (см. рисунок 4.10) получается также из аппроксимации температурной зависимости интенсивности дополнительной ЯМР-линии выражением: $I \sim \exp(-\Delta E/k_B T)$, где ΔE определяет разницу между возбуждённым (подвижные атомы) и основным (статические на шкале частот ЯМР) состояниями. Таким образом, полученные данные позволяют предполагать, что появление узкой спектральной компоненты на ЯМР-спектре и рост скорости спин-решёточной релаксации ядер ^{23}Na обусловлены одним и тем же динамическим процессом, связанным с локализованными перескоками. Следует, однако, отметить, что эти перескоки носят, наиболее вероятно, локальный характер и не дают вклада в общий электроперенос. В противном случае мы бы наблюдали характерные особенности на зависимости $\sigma(T)$.

Если предположение о возникновении локального движения в $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ верно, то можно заключить, что данное соединение является перспективным в качестве возможного натрийпроводящего оксида. Действительно, шеелитоподобная структура $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ предполагает значительную «мягкость» и предоставляет предпосылки для реализации чрезвычайно быстрой диффузии натрия. Основным сдерживающим фактором является, по-видимому, отсутствие вакансий в натриевой подрешётке. При создании вакансий в сочетании с локальными перескоками (с вовлечением значительного количества ионов натрия) можно ожидать хороших транспортных свойств в составах на основе $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$. В этой связи представлялось целесообразным провести исследование родственных соединений $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_3$ с $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Bi}$ и новых твёрдых растворов, полученных по реакции:



4.2 Исследование катионного транспорта в $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$)

4.2.1 Кристаллическая и электронная структуры

Согласно данным рентгеновской дифракции все исследуемые соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пр. гр. $I4_1/a$. Наблюдаемые,

расчётные и разностные рентгенограммы для соединений представлены на рисунке 4.11. Кристаллографические параметры приведены в таблице 4.5. Координаты атомов представлены в таблице 4.6.

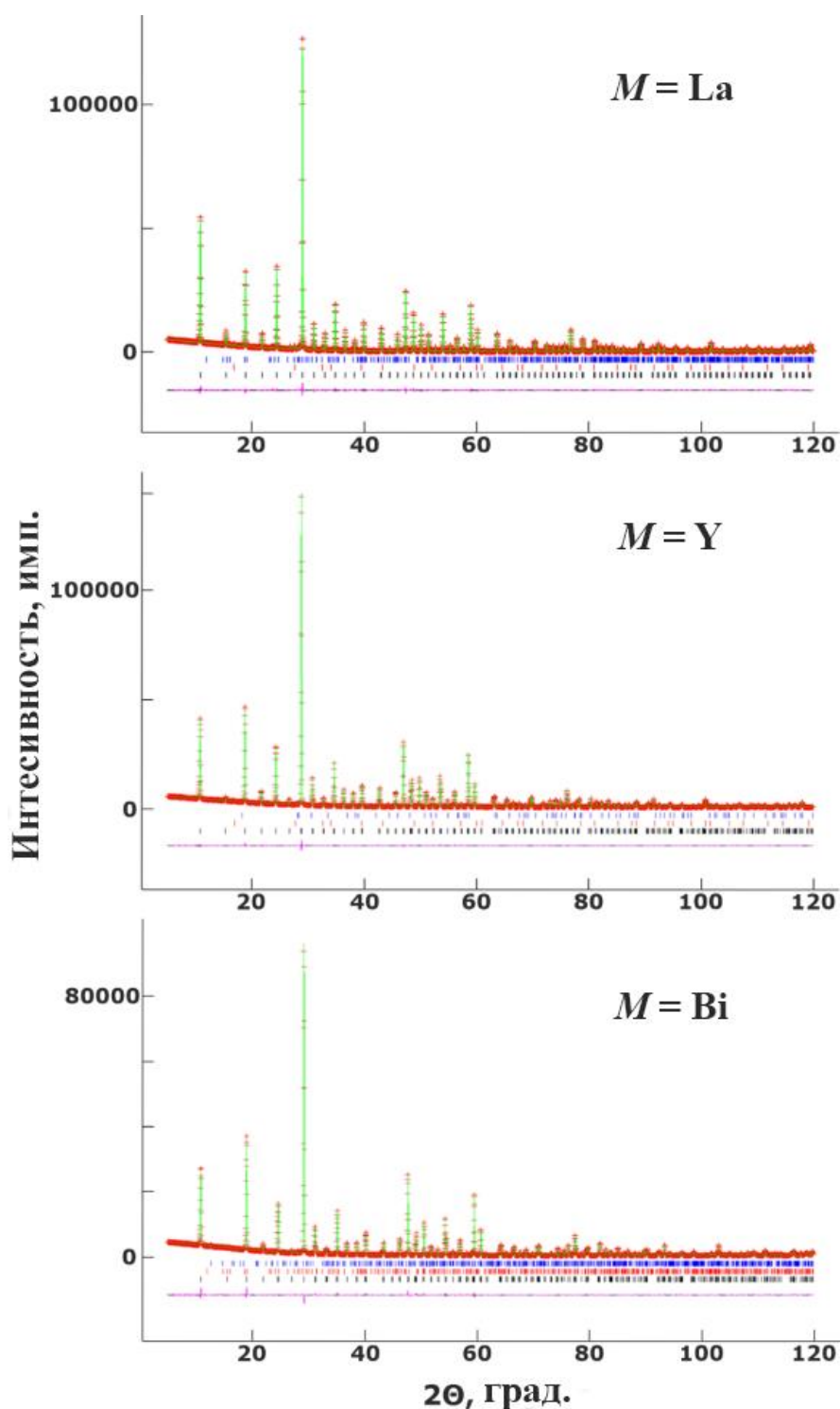


Рисунок 4.11 – Наблюдаемые (кресты), рассчитанные (сплошная линия) и разностные (внизу) рентгеновские дифрактограммы для $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$). Серии штрихов соответствует положению брэгговских рефлексов, соответствующих основной (чёрные), и примесным (синие, красные) фазам

Таблица 4.5 – Кристаллографические данные для $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$)

	$\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{Na}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$
Пр. гр.	$I4_1/a$	$I4_1/a$	$I4_1/a$
$a, \text{Å}$	11.38338(3)	11.57303(3)	11.49444(4)
$b, \text{Å}$	11.38338(3)	11.57303(3)	11.49444(4)
$c, \text{Å}$	11.43864(4)	11.62291(4)	11.51094(6)
$V, \text{Å}^3$	1482.234(7)	1556.716(7)	1520.85(1)
Z	4	4	4
$D_x, \text{г/см}^3$	3.780	3.813	4.209
масс.%, примеси	1.2 – $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 1.8 – $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	0.6 – Na_2MoO_4 0.3 – $\text{Na}_2\text{La}(\text{MoO}_4)_2$	2.1 – Na_2MoO_4 3.1 – $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$
$R_{wp}, \%$	3.81	2.61	4.16
$R_p, \%$	2.85	2.00	2.96
$R(F^2), \%$	2.69	1.94	1.99
χ^2	2.105	1.691	3.133

Таблица 4.6 – Координаты атомов и изотропные тепловые параметры для $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Y}, \text{La}, \text{Bi}$)

Атом	Параметр	$\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$		
		Y	La	Bi
Na1	x/a	0	0	0
	y/b	0.25	0.25	0.25
	z/c	0.625	0.625	0.625
	$U_i/U_e * 100$	4.2(2)	4.6(2)	4.7(3)
Na2	x/a	0.7036(3)	0.7046(3)	0.7046(3)
	y/b	0.1278(3)	0.1244(2)	0.1296(5)
	z/c	0.5945(2)	0.5919(2)	0.5916(4)
	$U_i/U_e * 100$	3.77(7)	3.67(7)	2.8(1)
M	x/a	0.5	0.5	0.5

	y/b	0.25	0.25	0.25
	z/c	0.375	0.375	0.375
	$U_i/U_e * 100$	2.35(3)	2.8(3)	2.70(4)
Mo	x/a	0.81885(5)	0.82198(5)	0.8201(1)
	y/b	0.34366(7)	0.34688(7)	0.3453(1)
	z/c	0.38726(4)	0.39320(5)	0.3911(1)
	$U_i/U_e * 100$	2.60(1)	2.76(2)	2.81(4)
O1	x/a	0.8539(5)	0.8519(4)	0.8464(9)
	y/b	0.2255(4)	0.2247(4)	0.2226(7)
	z/c	0.4719(4)	0.4751(4)	0.4719(7)
	$U_i/U_e * 100$	4.5(2)	5.0(2)	3.5(3)
O2	x/a	0.6120(4)	0.6166(3)	0.6159(7)
	y/b	0.3131(4)	0.3112(3)	0.3142(7)
	z/c	0.5386(3)	0.5489(3)	0.5466(6)
	$U_i/U_e * 100$	2.9(1)	3.6(1)	3.9(4)
O3	x/a	0.6799(4)	0.6894(3)	0.6869(6)
	y/b	0.3336(4)	0.3401(3)	0.3344(7)
	z/c	0.3155(3)	0.3199(3)	0.3122(7)
	$U_i/U_e * 100$	3.3(1)	3.0(1)	4.6(3)
O4	x/a	0.8240(4)	0.8282(4)	0.8257(7)
	y/b	0.4651(4)	0.4650(4)	0.4649(7)
	z/c	0.4790(4)	0.4836(4)	0.4785(10)
	$U_i/U_e * 100$	3.4(1)	4.3(1)	4.9(4)

Структура $\text{Na}_5\text{M}(\text{MoO}_4)_4$ является производной от структуры $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ (см. рисунок 4.12) и состоит из полиэдров MO_8 и соединённых с ними через общие вершины тетраэдров MoO_4 , в то время как пустоты, формирующиеся в структуре, заполняются октаэдрами NaO_6 , связанными между собой через общие рёбра. Главное отличие между двумя структурами заключается в формировании дополнительной позиции натрия ($4a$), которая расположена в пространстве между натриевыми каналами ($16f$), идущими вдоль кристаллографической оси c . Большинство атомов натрия ($16f$) находятся внутри сильно искажённых октаэдров,

длины связей Na–O в которых меняются в пределах от 2.286(12) до 2.510(13) Å. Атомы натрия в позициях $4a$ имеют тетраэдрическое окружение со средней длиной связи Na–O, равной 2.468(9) Å.

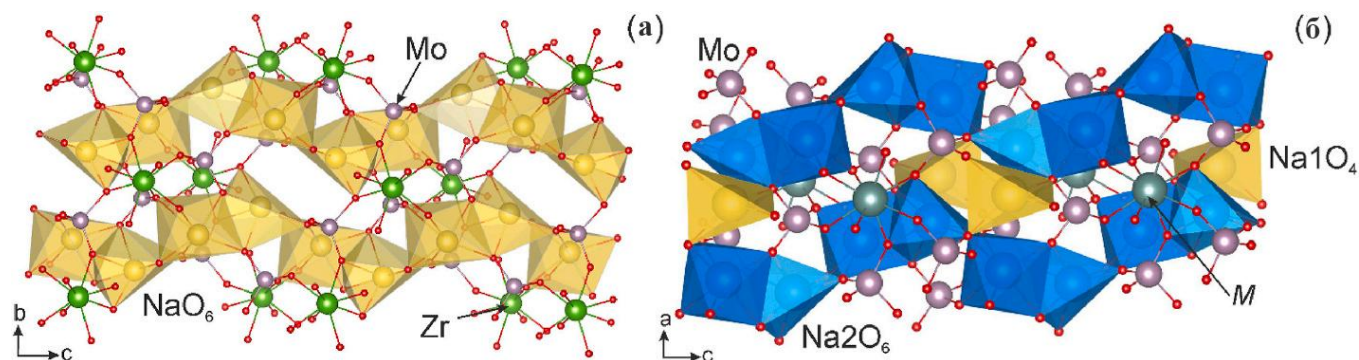


Рисунок 4.12 – Кристаллические структуры $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ (а) и $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Bi}, \text{La}, \text{Y}$) (б)

4.2.2 Электропроводность

Измерения электропроводности были проведены с использованием метода импедансной спектроскопии. Температурная зависимость электропроводности для составов $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$) представлена на рисунке 4.13.

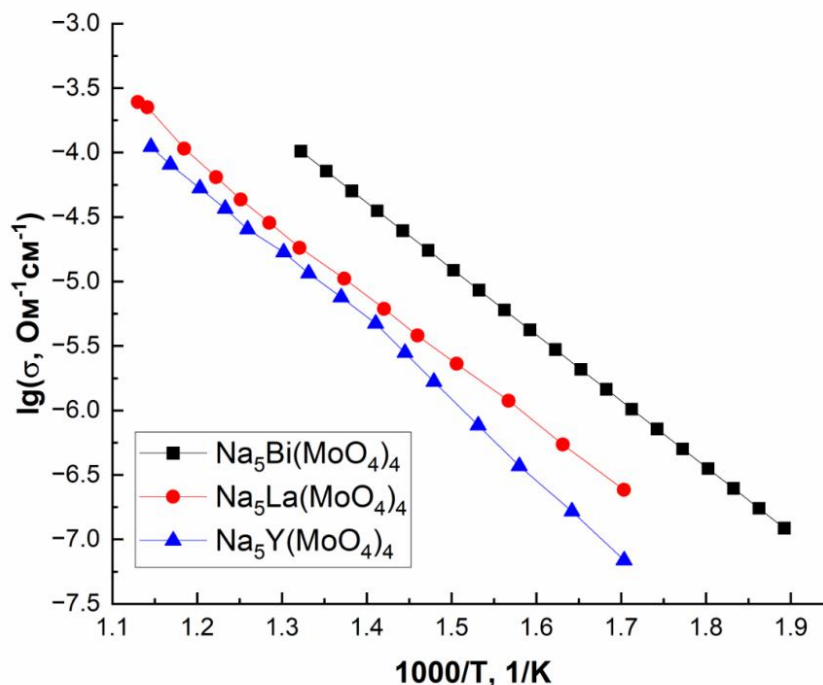


Рисунок 4.13 – Ионная проводимость в $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ в температурном диапазоне 300–900 К для $M = \text{La}, \text{Y}$ и 300–750 К для $M = \text{Bi}$

Как и в случае $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, зависимость $\lg\sigma(T^{-1})$ для $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ с $M = \text{Y}$, La и Bi линейна и не имеет скачков или существенных перегибов. Энергия активации была рассчитана с помощью уравнения (1.8). Значения E_a равны 1.20, 1.17 и 1.08 эВ для $\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$, соответственно. При этом электропроводность достигает величин $4 \cdot 10^{-6}$, $6.3 \cdot 10^{-6}$ и $5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 715 \text{ К}$ для $M = \text{Y}$, La и Bi , соответственно. Следует отметить явно выраженную тенденцию: ионная проводимость увеличивается в ряду $M = \text{Y} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Bi}$.

4.2.3 Механизмы катионного транспорта

На рисунке 4.14 приведена температурная эволюция спектров ЯМР ^{23}Na для $\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$. Для остальных соединений внешний вид спектров качественно аналогичен.

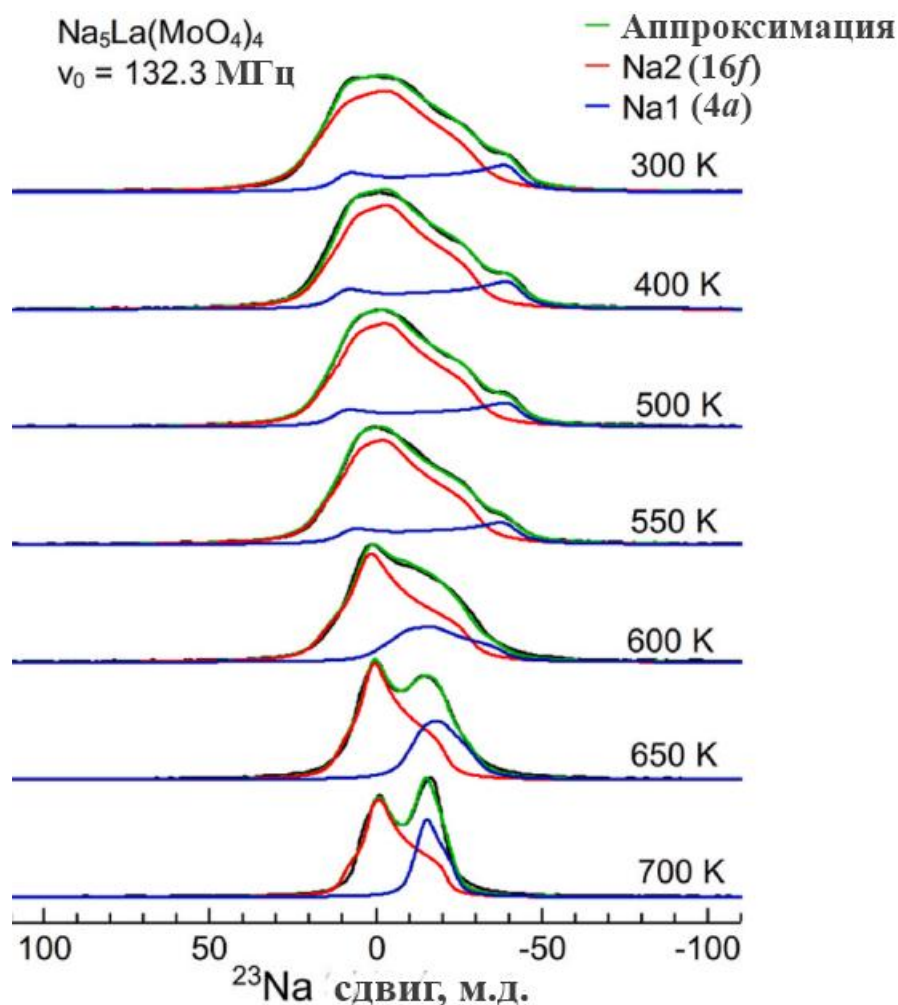


Рисунок 4.14 – ^{23}Na ЯМР спектры, полученные для $\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$ в температурном диапазоне 300–700 К. Чёрным цветом обозначены экспериментальные данные, зелёным – результат обработки спектров. Синие и красные линии – спектральные компоненты, соответствующие позициям натрия $\text{Na}1(4a)$ и $\text{Na}2(16f)$

Наилучшая аппроксимация для данных спектров достигается в рамках модели, предполагающей доминирующую роль квадрупольных эффектов второго порядка. В рамках этой модели спектры можно представить как суперпозицию двух компонент, что связано с наличием в структуре $\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$ двух неэквивалентных кристаллографических позиций натрия. Значения квадрупольной частоты и параметров асимметрии тензора ГЭП составляют: $\nu_Q \approx 1.3$ и 1.0 МГц, и $\eta_Q \approx 0.0$ и 0.7 для $\text{Na}1(4a)$ и $\text{Na}2(16f)$, соответственно, что хорошо согласуется с теоретическими расчётами (см. таблицу 4.7).

Таблица 4.7 – Квадрупольные частоты и параметры асимметрии тензора ГЭП для ядер ^{23}Na в $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$)

	Позиция	ν_Q , МГц	η_Q
$\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$	Na1(4a)	1.49	0.00
	Na2(16f)	1.20	0.76
$\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$	Na1(4a)	1.39	0.00
	Na2(16f)	1.12	0.79
$\text{Na}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$	Na1(4a)	1.58	0.00
	Na2(16f)	1.18	0.80

Кроме того, относительные интенсивности обоих сигналов коррелируют с заселённостью структурных позиций ионов натрия. На основании всех вышеперечисленных фактов, мы можем соотнести две линии ЯМР с двумя кристаллографическими позициями натрия Na1(4a) и Na2(16f).

Температурные зависимости квадрупольных частот, параметра асимметрии тензора ГЭП, а также относительных интенсивностей обеих линий, полученных после симуляции ЯМР-спектров, представлены на рисунке 4.15.

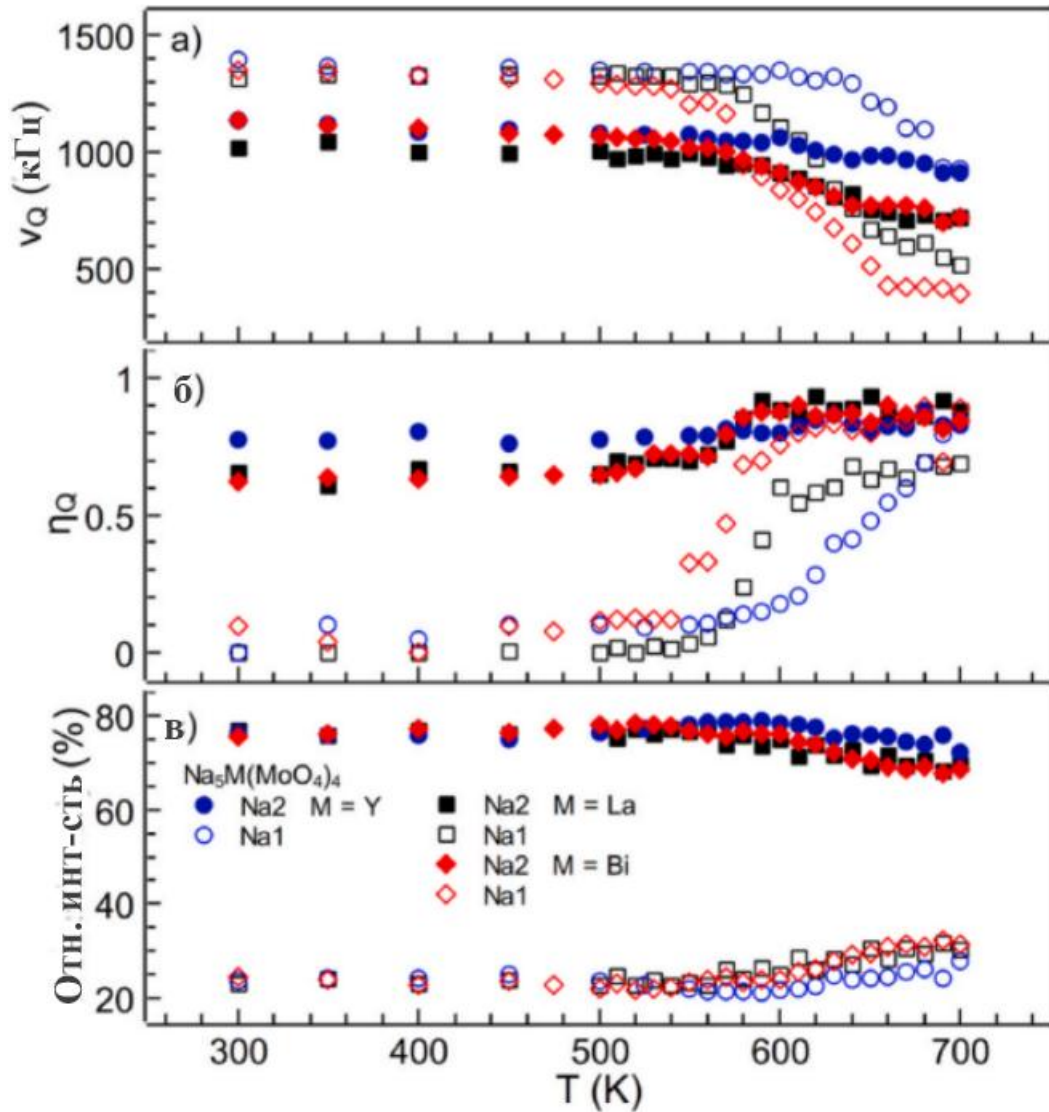


Рисунок 4.15 – Температурные зависимости квадрупольной частоты (а), параметра асимметрии тензора ГЭП (б) и относительной интенсивности (в) двух сигналов ЯМР, обнаруженных в $\text{Na}_5\text{M}(\text{MoO}_4)_4$ в температурном диапазоне 300 – 700 К. Пустыми символами обозначены параметры ЯМР-линии для позиции Na1(4а), сплошными – для Na2(16f)

С ростом температуры наблюдается изменение квадрупольных параметров. Такое резкое уменьшение величины ν_Q связано, наиболее вероятно, с флуктуациями компонент тензора ГЭП вследствие атомных скачков [87, 89]. Как отмечалось в пункте 2.5.4, по температуре начала «динамических» изменений спектра мы можем оценить частоту ионных скачков. В случае $\text{Na}_5\text{M}(\text{MoO}_4)_4$ главную роль играют квадрупольные эффекты второго порядка. Таким образом, частоту перескоков можно оценить по формуле (2.62). Беря в расчёт значения ν_{QRL} при $T < 500$ К, можно оценить: $\tau_d^{-1} \sim 10^3 - 10^4 \text{ с}^{-1}$ при $T \approx 650$ К для $\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$,

600 К для $\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$ и 550 К для $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$. Сужение линии при более низких температурах говорит о более быстрой ионной динамике, что согласуется с результатами экспериментов по измерению электропроводности. Температурная зависимость частоты ионных перескоков, как правило, подчиняется закону Аррениуса (2.48). Отсюда можно получить оценки величины энергии активации для диффузии ионов натрия. Полученная величина E_a имеет значения 1.1, 1.0 и 0.9 эВ для $\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$, соответственно. Эти значения согласуются как с результатами численных расчётов, так и с данными по импедансной спектроскопии. Вычисленные барьеры для различных скачков (см. рисунок 4.16) приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Энергетические барьеры (эВ) для скачков натрия в $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$). Длины прыжков (в Å) указаны для $\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$

Путь	$\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{Na}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$
$\text{Na}2 \leftrightarrow \text{Na}2(3.593 \text{ \AA})$	0.93	0.92	0.87
$\text{Na}2 \leftrightarrow \text{Na}2(4.660 \text{ \AA})$	1.02	1.05	1.02
$\text{Na}2 \leftrightarrow \text{Na}2(5.194 \text{ \AA})$	1.39	1.34	1.38
$\text{Na}2 \leftrightarrow \text{Na}1(4.218 \text{ \AA})$	1.04	1.06	1.04
$\text{Na}2 \leftrightarrow \text{Na}1(3.655 \text{ \AA})$	0.68	0.78	0.79
$\text{Na}1 \leftrightarrow \text{Na}1(6.370 \text{ \AA})$	1.36	1.23	1.30

На основании всех вышеперечисленных фактов можно сделать вывод, что динамика ионов натрия ускоряется в ряду $M = \text{Y} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Bi}$. Для иттрий- и лантансодержащих молибдатов такой эффект можно объяснить увеличением объёма элементарной ячейки, в то время как для висмутсодержащего состава такое объяснение уже неприменимо. В последнем случае причиной может являться большее количество натриевых вакансий в структуре. Действительно, *ab initio* расчёты показывают, что для молибдатов, содержащих Y и La, энергии образования вакансий натрия (E_{vf}) составляют 4.5 эВ ($\text{Na}1(4a)$) и 5.1 эВ ($\text{Na}2(16f)$),

тогда как в $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ соответствующие значения примерно на 0.3 эВ ниже для обеих позиций.

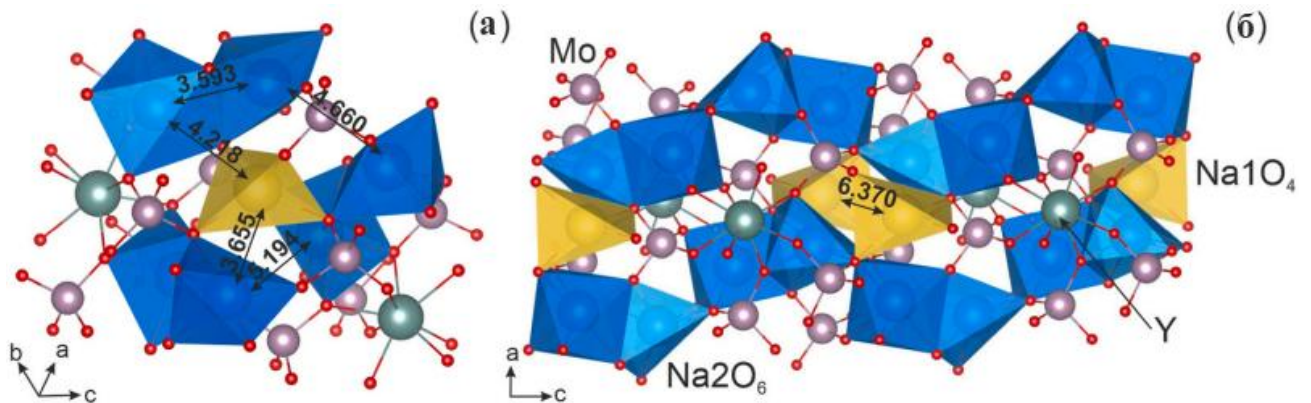


Рисунок 4.16 – Фрагмент кристаллической структуры $\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$ с межатомными расстояниями Na–Na (в Å)

Если данные предположения верны, то создав достаточную концентрацию натриевых вакансий в $\text{Na}_5\text{M}(\text{MoO}_4)_4$, можно добиться значительного улучшения транспортных свойств. Наиболее разумный способ – синтез твёрдых растворов состава $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$. Действительно, по соображениям электронейтральности замещение $\text{M}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ должно приводить к формированию соответствующего количества вакансий в натриевой подрешётке. Между тем, схожесть кристаллических структур $\text{Na}_5\text{M}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ может способствовать синтезу таких соединений в широком диапазоне значений x .

4.3 Твёрдые растворы $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}; x = 0.05, 0.075, 0.1$)

4.3.1 Кристаллическая структура $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}; x = 0.05, 0.075, 0.1$)

Дифрактограммы, полученных твёрдых растворов, представлены на рисунках 4.17–4.19. Соответствующие структурные данные приведены в таблицах 4.9 – 4.11. Координаты атомов указаны в таблицах 4.12 – 4.14.

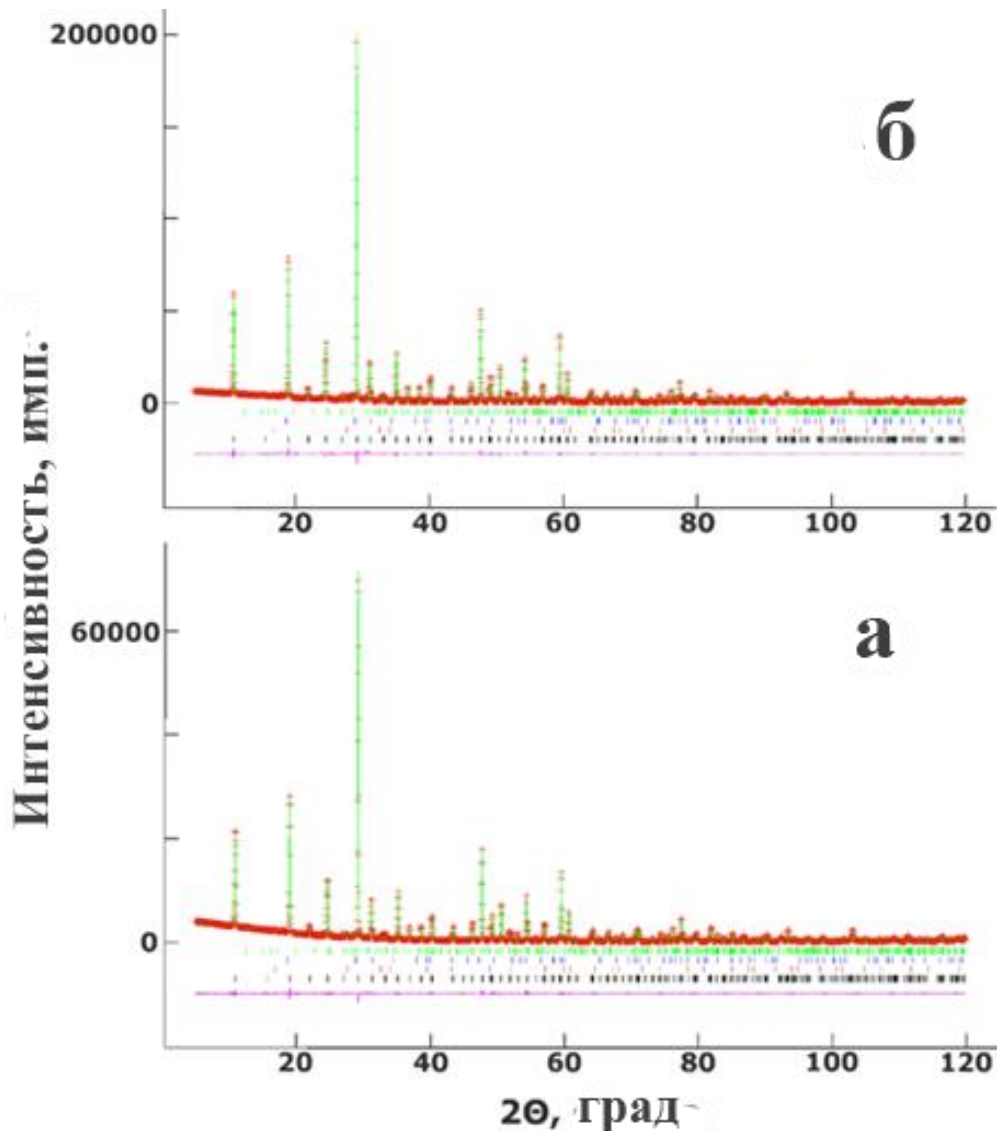


Рисунок 4.17 – Наблюдаемые (кресты), рассчитанные (сплошная линия) и разностные (внизу) рентгеновские дифрактограммы для $\text{Na}_{5-x}\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$. Серии штрихов соответствует положению брэгговских рефлексов, соответствующих основной (чёрные), и примесным (синие, красные) фазам

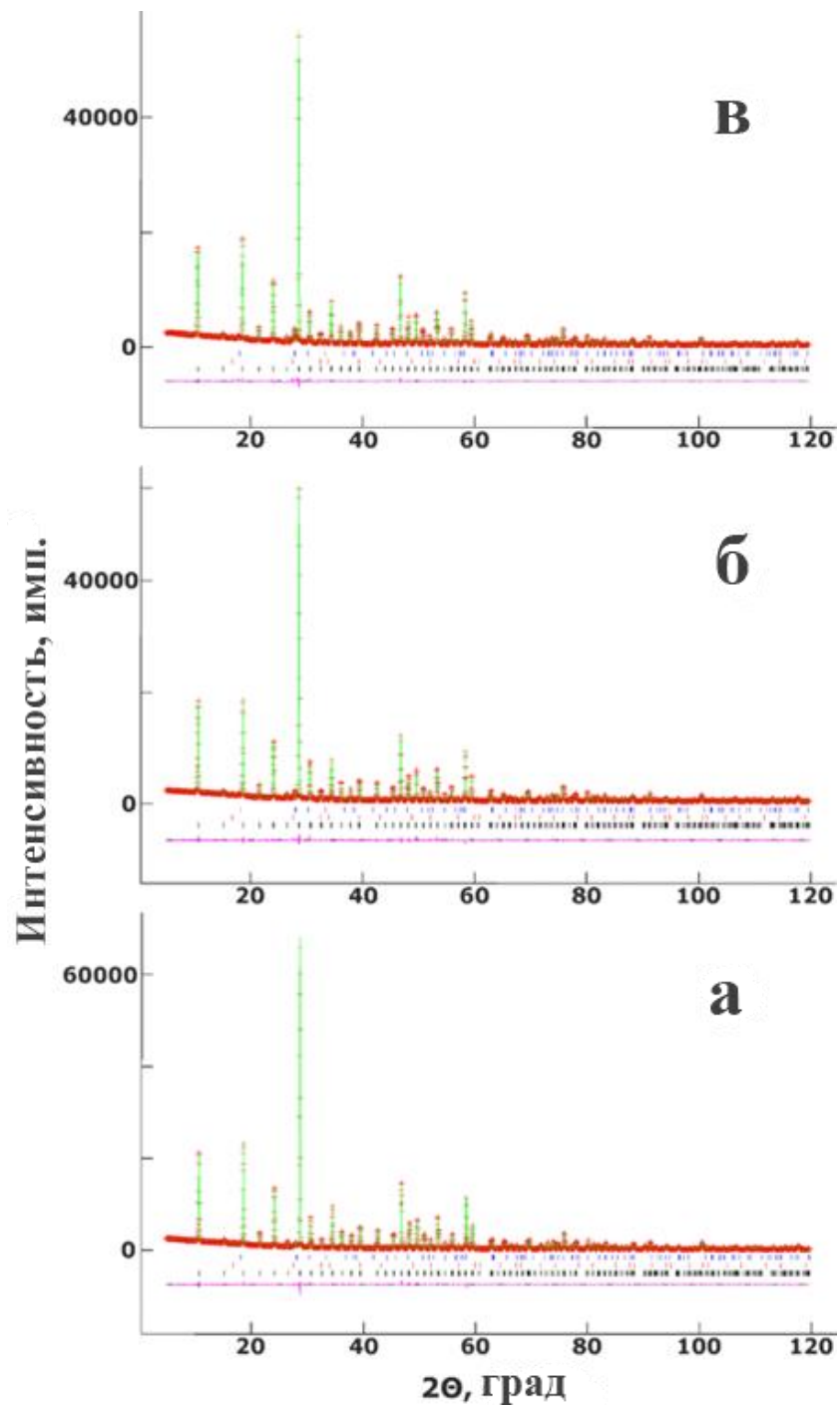


Рисунок 4.18 – Наблюдаемые (кресты), рассчитанные (сплошная линия) и разностные (внизу) рентгеновские дифрактограммы для $\text{Na}_{5-x}\text{La}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$. Серии штрихов соответствует положению брэгговских рефлексов, соответствующих основной (чёрные), и примесным (синие, красные) фазам

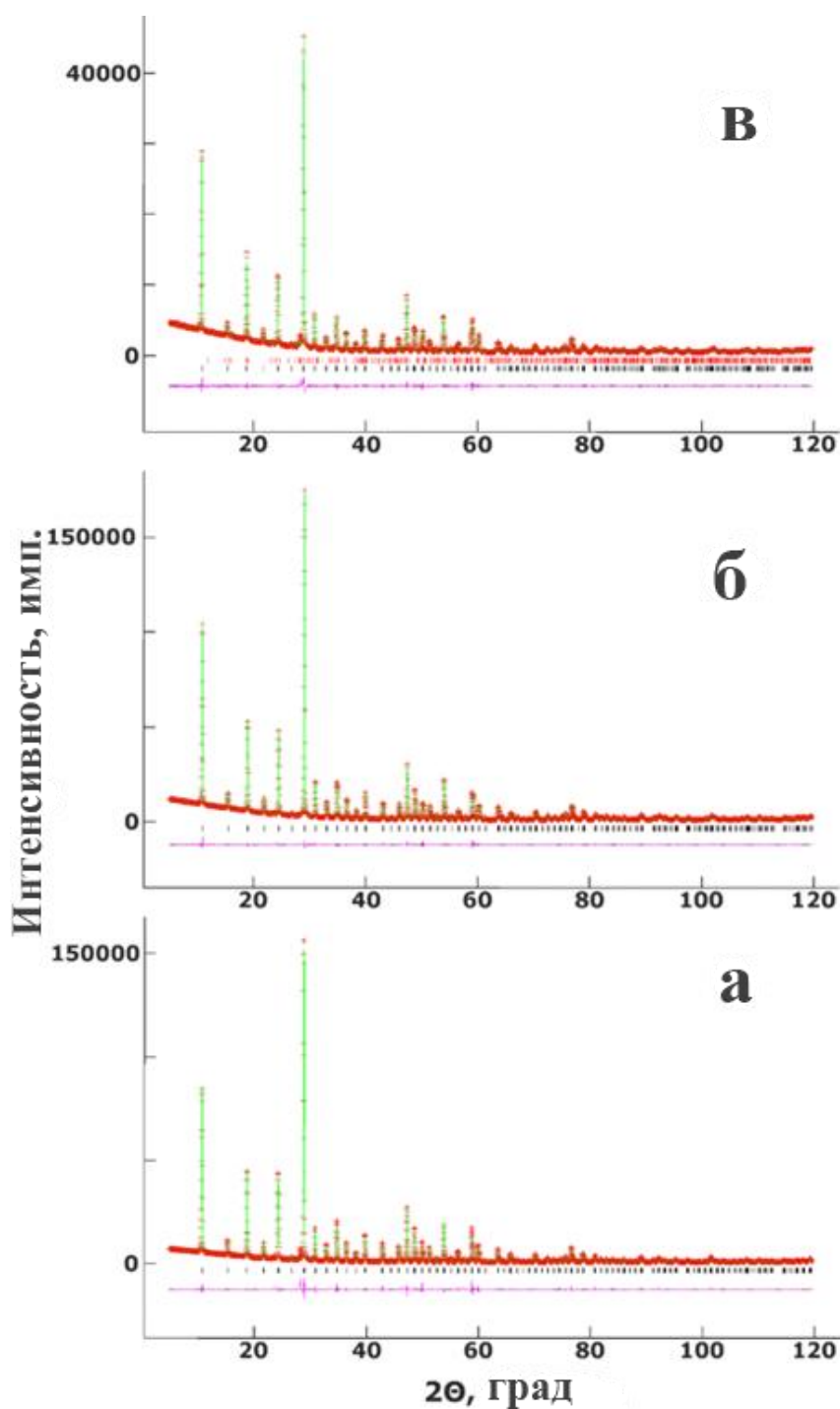


Рисунок 4.19 – Наблюдаемые (кресты), рассчитанные (сплошная линия) и разностные (внизу) рентгеновские дифрактограммы для $\text{Na}_{5-x}\text{Vi}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$. Серии штрихов соответствует положению брэгговских рефлексов, соответствующих основной (чёрные), и примесным (синие, красные) фазам

Таблица 4.9 – Кристаллографические данные для $\text{Na}_{5-x}\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$

	$\text{Na}_{4.95}\text{Y}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{Na}_{4.925}\text{Y}_{0.925}\text{Zr}_{0.075}(\text{MoO}_4)_4$
$a = b, \text{Å}$	11.38245(4)	11.38217(5)

c , Å	11.44558(5)	11.44642(7)
V , Å ³	1482.890(9)	1482.927(12)
масс% примеси	0.9 масс.% Na ₂ MoO ₄	0.5 масс.% Na ₂ MoO ₄
	0.4 масс.% NaY(MoO ₄) ₂	0.5 масс.% NaY(MoO ₄) ₂
	1.2 масс.% Y ₅ Mo ₂ O ₁₂	0.5 масс.% NaY(MoO ₄) ₂
wR_p , %	4.44	6.38
R_p , %	3.22	4.27
$R(F^2)$, %	3.16	3.65
χ^2	2.477	2.741

Таблица 4.10 – Кристаллографические данные для Na_{5-x}La_{1-x}Zr_x(MoO₄)₄

	Na _{4.95} La _{0.95} Zr _{0.05} (MoO ₄) ₄	Na _{4.925} La _{0.925} Zr _{0.075} (MoO ₄) ₄	Na _{4.9} La _{0.9} Zr _{0.1} (MoO ₄) ₄
$a = b$, Å	11.57627(4)	11.57943(6)	11.57868(6)
c , Å	11.62876(6)	11.63369(8)	11.63162(8)
V , Å ³	1558.371(11)	1559.882(16)	1559.404(16)
масс% примеси	0.4 масс.% Na ₂ MoO ₄	0.5 масс.% Na ₂ MoO ₄	0.8 масс.% Na ₂ MoO ₄
	0.8 масс.% Na ₂ MoO ₄	2.1 масс.% NaLa(MoO ₄) ₂	3.8 масс.% NaLa(MoO ₄) ₂
wR_p , %	4.12	5.50	5.30
R_p , %	5.30	3.99	3.71
$R(F^2)$, %	2.008	3.083	3.013
χ^2	3.22	5.55	3.99

Таблица 4.11 – Кристаллографические данные для Na_{5-x}Bi_{1-x}Zr_x(MoO₄)₄

	Na _{4.95} Bi _{0.95} Zr _{0.05} (MoO ₄) ₄	Na _{4.925} Bi _{0.925} Zr _{0.075} (MoO ₄) ₄	Na _{4.9} Bi _{0.9} Zr _{0.1} (MoO ₄) ₄
--	---	--	--

$a = b, \text{ \AA}$	11.47830(19)	11.46496(10)	11.44736(14)
$c, \text{ \AA}$	11.51184(17)	11.50981(10)	11.51427(15)
$V, \text{ \AA}^3$	1516.70(4)	1512.912(23)	1508.854(33)
масс% примеси	5.0 масс.% неизвестная фаза	0.5 масс.% неизвестная фаза	0.5 масс.% неизвестная фаза
			5.6 m.% Na ₂ Mo ₂ O ₇
$wR_p, \%$	8.93	4.13	5.05
$R_p, \%$	5.50	2.78	3.49
$R(F^2), \%$	4.02	1.92	2.84
χ^2	4.334	3.366	3.431

Таблица 4.12 – Координаты атомов и изотропные тепловые параметры для Na_{5-x}Y_{1-x}Zr_x(MoO₄)₄

Атом	Параметр	Na _{5-x} Y _{1-x} Zr _x (MoO ₄) ₄	
		$x = 0.05$	$x = 0.075$
Na1	x/a	0	0
	y/b	0.25	0.25
	z/c	0.625	0.625
	$U_i/U_e * 100$	2.91(23)	2.21(28)
Na2	x/a	0.12261(33)	0.1227(4)
	y/b	0.0459(4)	0.0459(5)
	z/c	0.34561(24)	0.34558(29)
	$U_i/U_e * 100$	3.02(9)	2.72(11)
Y/Zr	x/a	0	0
	y/b	0.25	0.25
	z/c	0.125	0.125
	$U_i/U_e * 100$	1.93(5)	1.82(6)
Mo	x/a	0.18111(7)	0.18099(9)
	y/b	0.34335(9)	0.34343(12)
	z/c	0.38719(6)	0.38708(7)

	$U_i/U_e * 100$	1.992(16)	1.812(21)
O1	x/a	0.1463(6)	0.1468(7)
	y/b	0.2193(5)	0.2207(7)
	z/c	0.4709(5)	0.4715(6)
	$U_i/U_e * 100$	2.40(17)	2.17(22)
O2	x/a	0.1777(6)	0.1783(7)
	y/b	0.4631(5)	0.4607(7)
	z/c	0.4804(5)	0.4789(6)
	$U_i/U_e * 100$	2.40(17)	2.43(23)
O3	x/a	0.0602(5)	0.0603(6)
	y/b	0.3600(5)	0.3597(6)
	z/c	0.2876(4)	0.2866(5)
	$U_i/U_e * 100$	1.94(17)	1.94(22)
O4	x/a	0.3237(5)	0.3251(6)
	y/b	0.3324(5)	0.3320(6)
	z/c	0.3159(4)	0.3151(5)
	$U_i/U_e * 100$	1.83(15)	1.21(19)

Таблица 4.13 – Координаты атомов и изотропные тепловые параметры для $\text{Na}_{5-x}\text{La}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$

Атом	Параметр	$\text{Na}_{5-x}\text{La}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$		
		$x = 0.05$	$x = 0.075$	$x = 0.1$
Na1	x/a	0	0	0
	y/b	0.25	0.25	0.25
	z/c	0.625	0.625	0.625
	$U_i/U_e * 100$	3.82(30)	3.93(39)	2.93(38)
Na2	x/a	0.7029(4)	0.7014(5)	0.7041(6)
	y/b	0.1238(4)	0.1233(5)	0.1231(5)
	z/c	0.59368(31)	0.5939(4)	0.5945(4)
	$U_i/U_e * 100$	3.75(12)	3.93(16)	3.64(17)
La/Zr	x/a	0.5	0.5	0.5
	y/b	0.25	0.25	0.25

	z/c	0.375	0.375	0.375
	$U_i/U_e * 100$	2.29(4)	3.26(6)	2.32(6)
Mo	x/a	0.82194(8)	0.82195(11)	0.82206(11)
	y/b	0.34687(11)	0.34628(16)	0.34658(16)
	z/c	0.39329(7)	0.39294(10)	2.341(32)
	$U_i/U_e * 100$	2.334(24)	2.931(31)	2.341(32)
O1	x/a	0.8525(7)	0.8524(9)	0.8546(9)
	y/b	0.2264(6)	0.2213(9)	0.2258(8)
	z/c	0.4727(6)	0.4719(9)	0.4731(9)
	$U_i/U_e * 100$	4.62(24)	6.20(35)	5.40(35)
O2	x/a	0.6150(5)	0.6146(7)	0.6163(7)
	y/b	0.3102(5)	0.3107(7)	0.3088(8)
	z/c	0.5482(4)	0.5523(6)	0.5481(6)
	$U_i/U_e * 100$	2.54(20)	4.70(32)	2.81(29)
O3	x/a	0.6884(5)	0.6890(7)	0.6872(7)
	y/b	0.3390(5)	0.3378(8)	0.3363(8)
	z/c	0.3228(5)	0.3274(7)	0.3248(7)
	$U_i/U_e * 100$	2.76(20)	4.70(32)	4.18(33)
O4	x/a	0.8259(6)	0.8236(8)	0.8255(8)
	y/b	0.4634(6)	0.4634(8)	0.4647(8)
	z/c	0.4848(6)	0.4830(8)	0.4855(8)
	$U_i/U_e * 100$	3.96(23)	4.78(33)	3.70(31)

Таблица 4.14 – Координаты атомов и изотропные тепловые параметры для $\text{Na}_{5-x}\text{Bi}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$

Атом	Параметр	$\text{Na}_{5-x}\text{Bi}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$		
		$x = 0.05$	$x = 0.075$	$x = 0.1$
Na1	x/a	0	0	0
	y/b	0.25	0.25	0.25
	z/c	0.625	0.625	0.625
	$U_i/U_e * 100$	9.18(125)	4.78(41)	2.86(49)
Na2	x/a	0.1133(10)	0.1198(5)	0.1208(7)

	y/b	0.0416(11)	0.0434(6)	0.0398(8)
	z/c	0.3393(9)	0.3393(9)	0.3384(5)
	$U_i/U_e * 100$	2.31(27)	3.68(16)	2.63(20)
Bi/Zr	x/a	0	0	0
	y/b	0.25	0.25	0.25
	z/c	0.125	0.125	0.125
	$U_i/U_e * 100$	1.95(6)	2.93(5)	2.33(8)
Mo	x/a	0.18064(30)	0.18067(13)	0.18051(17)
	y/b	0.34601(31)	0.34450(14)	0.34454(19)
	z/c	0.39096(21)	0.38946(10)	0.38826(13)
	$U_i/U_e * 100$	3.87(11)	3.35(6)	2.73(8)
O1	x/a	0.1621(21)	0.1549(10)	0.1819(10)
	y/b	0.2207(18)	0.2194(8)	0.4621(11)
	z/c	0.4750(14)	0.4714(7)	0.4850(11)
	$U_i/U_e * 100$	2.9(5)	2.71(26)	2.7(4)
O2	x/a	0.1781(17)	0.1809(8)	0.1819(10)
	y/b	0.4651(19)	0.4632(8)	0.4621(11)
	z/c	0.4819(22)	0.4821(9)	0.4850(11)
	$U_i/U_e * 100$	6.1(9)	3.85(34)	2.7(4)
O3	x/a	0.0649(13)	0.0633(7)	0.0620(11)
	y/b	0.3557(14)	0.3610(7)	0.3641(11)
	z/c	0.3002(12)	0.2949(6)	0.2935(9)
	$U_i/U_e * 100$	2.1(5)	2.57(25)	3.2(4)
O4	x/a	0.3165(18)	0.3196(7)	0.3200(10)
	y/b	0.3330(19)	0.3359(8)	0.3354(10)
	z/c	0.3188(15)	0.3124(7)	0.3127(8)
	$U_i/U_e * 100$	7.3(9)	3.84(34)	2.4(4)

4.3.2 Ионная подвижность

Температурные зависимости электропроводности, полученные для твёрдых растворов, приведены на рисунках 4.20 и 4.21.

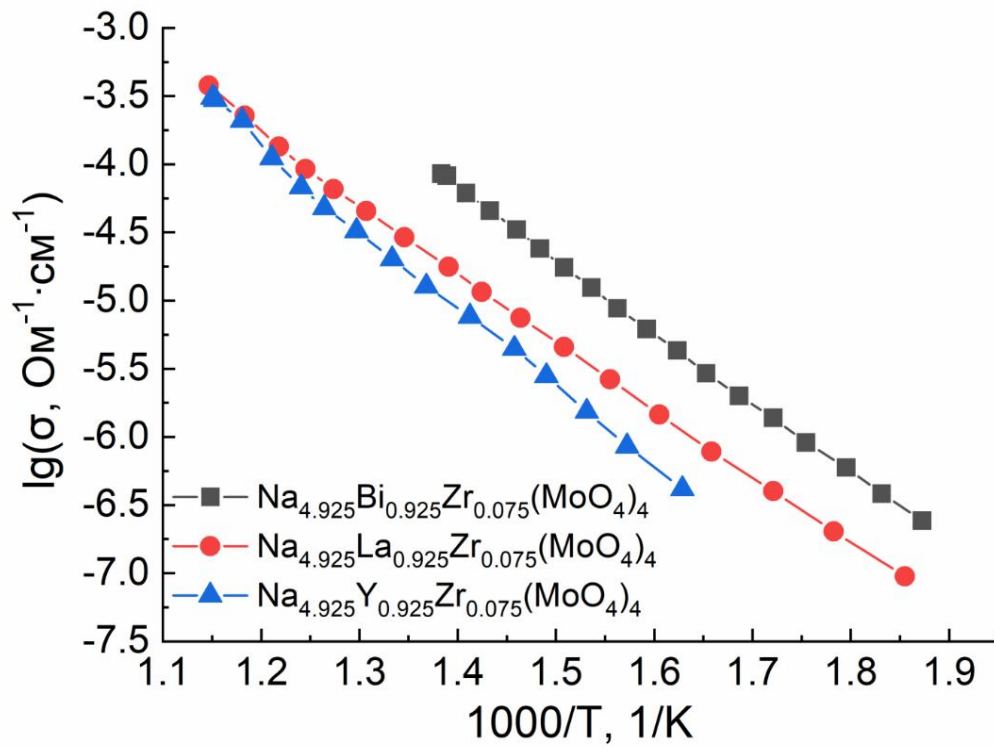


Рисунок 4.20 – Ионная проводимость твёрдых растворов $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ с $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Bi}$ при $x = 0.075$

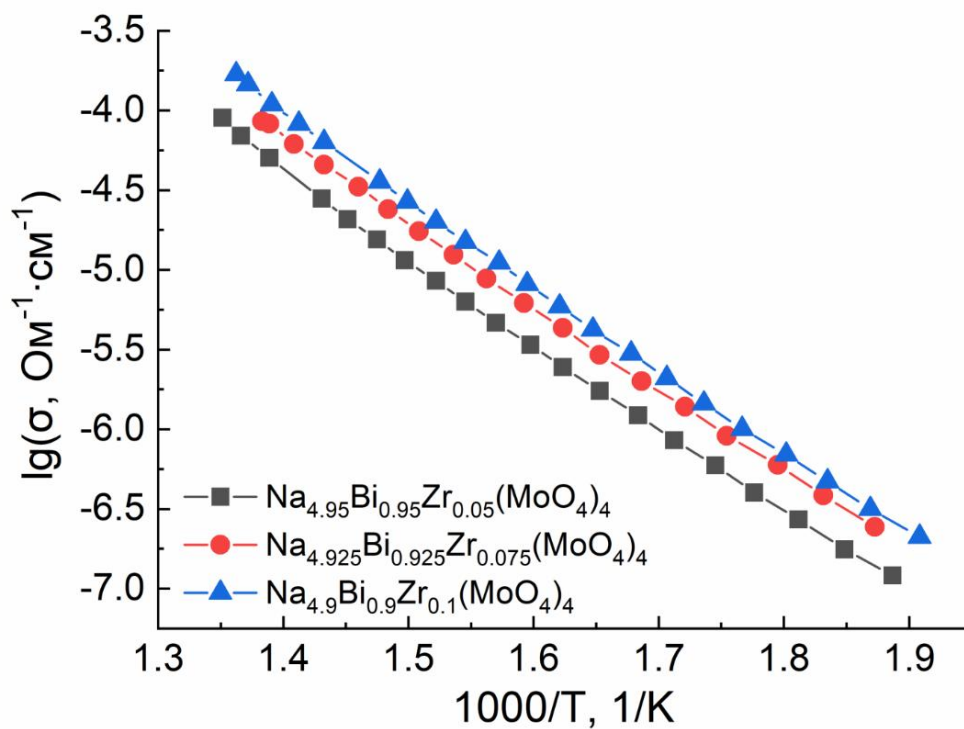


Рисунок 4.21 – Ионная проводимость для твёрдых растворов $\text{Na}_{5-x}\text{Bi}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$

Во-первых, стоит отметить, что на всех температурных зависимостях $\sigma(T)$ сохраняется тенденция ускорения ионной динамики в ряду $M = Y \rightarrow La \rightarrow Bi$. Кроме того, наблюдается ещё одна корреляция: величина проводимости растёт при увеличении x , что говорит в пользу гипотезы, что увеличение числа вакансий способствует ускорению ионной динамики, несмотря на уменьшение числа носителей. Наибольшее значение проводимости найдено для состава $Na_{4.9}Bi_{0.9}Zr_{0.1}(MoO_4)_4$: $\sigma \sim 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T \approx 740 \text{ К}$, что сопоставимо с молибдатами со структурой типа NASICON [A1]. Качественно аналогичные выводы можно сделать из экспериментальных данных по ЯМР. Температурные зависимости параметров ЯМР ^{23}Na приведены на рисунках 4.22 – 4.24.

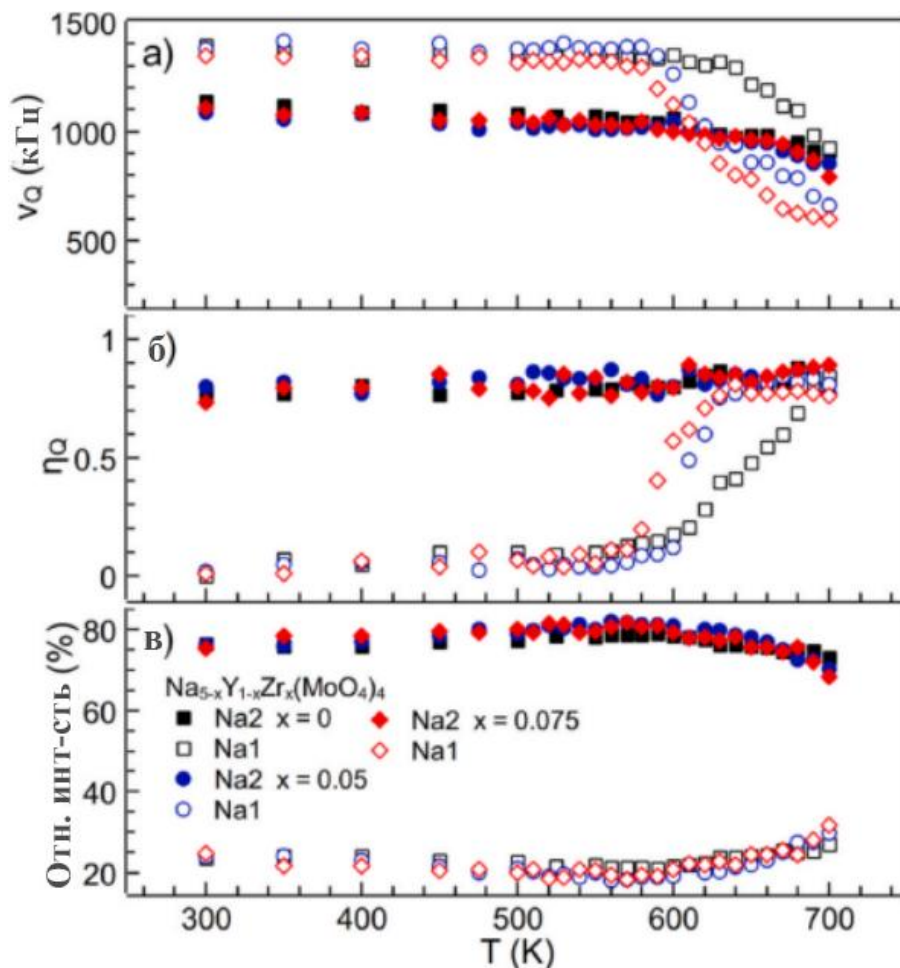


Рисунок 4.22 – Температурные зависимости квадрупольной частоты (а), параметра асимметрии тензора ГЭП (б) и относительной интенсивности (в) сигналов, соответствующих атомам натрия в позициях Na1 и Na2, в твёрдых растворах $Na_{5-x}Y_{1-x}Zr_x(MoO_4)_4$ ($x = 0, 0.05, 0.075$)

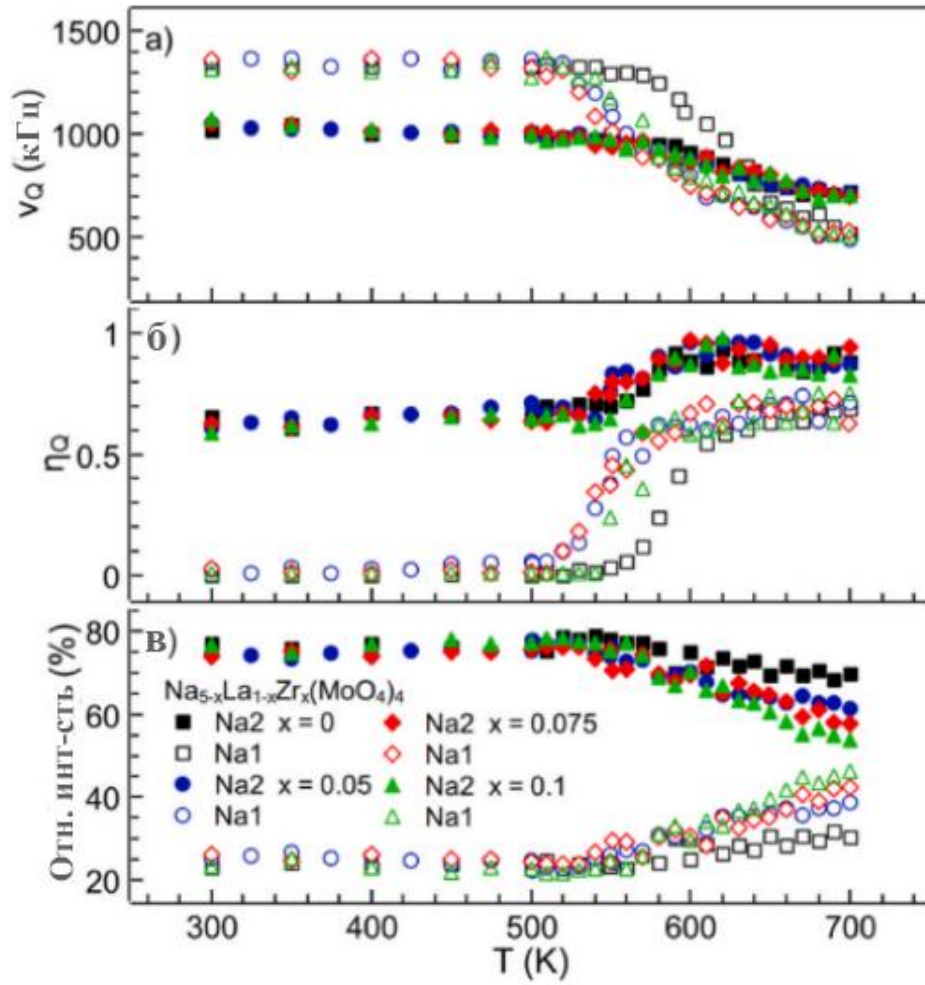


Рисунок 4.23 – Температурные зависимости квадрупольной частоты (а), параметра асимметрии тензора ГЭП (б) и относительной интенсивности (в) сигналов, соответствующих атомам натрия в позициях Na1 и Na2, в твёрдых растворах $\text{Na}_{5-x}\text{La}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($x = 0, 0.05, 0.075, 0.1$)

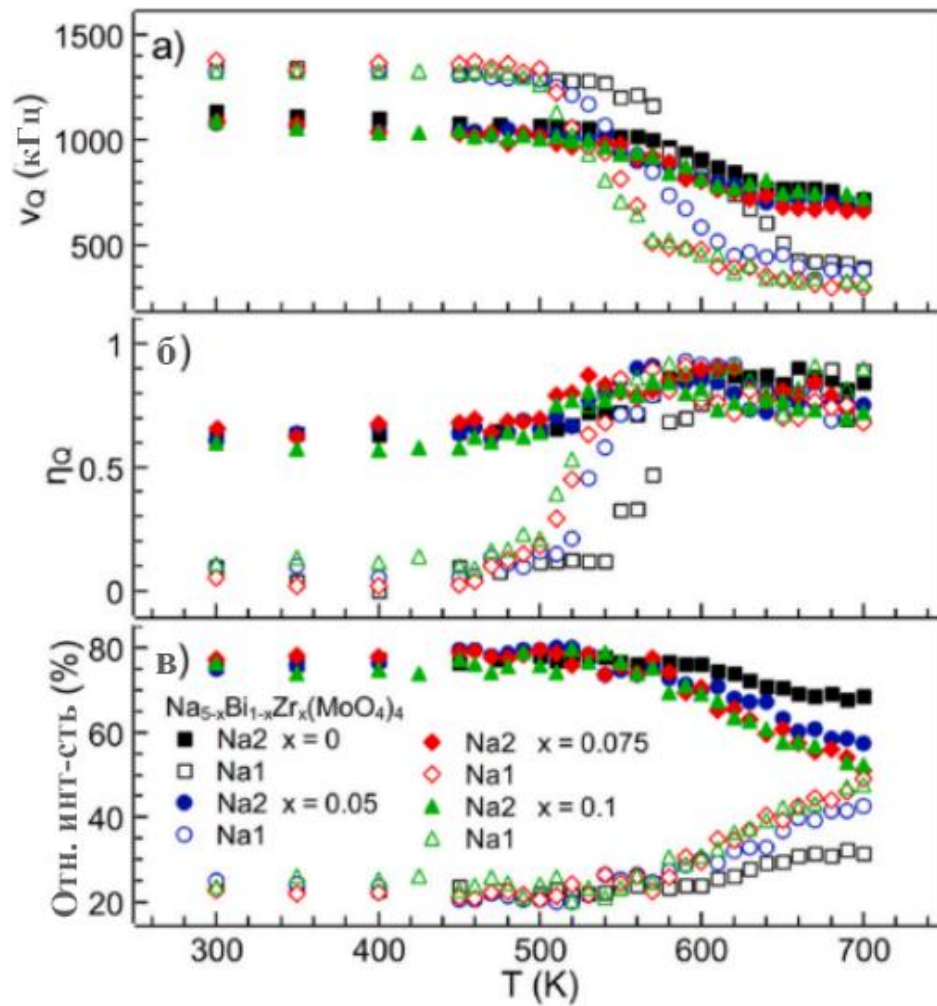


Рисунок 4.24 – Температурные зависимости квадрупольной частоты (а), параметра асимметрии тензора ГЭП (б) и относительной интенсивности (в) сигналов, соответствующих атомам натрия в позициях Na1 и Na2, в твёрдых растворах $\text{Na}_{5-x}\text{Bi}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($x = 0, 0.05, 0.075, 0.1$)

Из представленных данных видно, что «динамические» изменения формы спектра для состава с $M = \text{Bi}$ наблюдаются при самой низкой температуре, $T \approx 450$ К, что, в свою очередь, указывает на более быструю ионную динамику. Сходные изменения для образцов с $M = \text{La}$ и $M = \text{Y}$ наблюдаются при более высоких значениях: $T \approx 550$ и 650 К, соответственно. Таким образом, экспериментальные данные по ЯМР ^{23}Na согласуются с результатами измерений электропроводности и указывают на: (1) в твёрдых растворах $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ сохраняется такая же тенденция как и для исходных $\text{Na}_5\text{M}(\text{MoO}_4)_4$: катионная подвижность ускоряется в ряду $M = \text{Y} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Bi}$. (2) Точно так же, ионный перенос ускоряется с ростом x (т.е. с увеличением числа вакансий в натриевой подрешётке).

Помимо определения транспортных характеристик, представляет интерес детальное рассмотрение наиболее вероятных путей диффузии ионов натрия в $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$. Как видно из рисунка 4.14, модель, которая была использована для разложения, предполагает наличие двух сигналов от двух неэквивалентных кристаллографических позиций ионов натрия во всём исследуемом диапазоне температур без их слияния и/или появления дополнительных сигналов. Это, в свою очередь, подразумевает, что скачки происходят независимо по двум «подрешёткам»: $\text{Na}1(4a)$ и $\text{Na}2(16f)$, в то время как перескоки между ними $\text{Na}1(4a) \leftrightarrow \text{Na}2(16f)$ практически отсутствуют на шкале частот ЯМР. Однако этот сценарий кажется довольно нереалистичным даже из общих соображений, принимая во внимание расстояния между ближайшими позициями $\text{Na}1(4a)$. Кроме того, теоретические оценки E_a также говорят о том, что «неэквивалентные» скачки $\text{Na}1(4a) \leftrightarrow \text{Na}2(16f)$ более вероятны, чем $\text{Na}2(16f) \leftrightarrow \text{Na}2(16f)$ и $\text{Na}1(4a) \leftrightarrow \text{Na}1(4a)$ (см. таблицу 4.7). Помимо этого в таком случае довольно сложно объяснить температурную зависимость относительных интенсивностей двух наблюдаемых ЯМР-сигналов. На рисунках 4.22–4.24, видно, что с ростом температуры наблюдается увеличение интенсивности сигнала, соответствующего натрию в позиции $\text{Na}1(4a)$. Если для недопированных соединений эти изменения относительно невелики и могут быть объяснены перераспределением атомов в подрешётках $\text{Na}1(4a)$ и $\text{Na}2(16f)$, то в случае твёрдых растворов интенсивность сигнала, соответствующего атомам $\text{Na}1$ достигает значений 40–50%, что уже не может быть объяснено только присутствием вакансий.

Альтернативный подход основан на предположении о том, что спектры ЯМР при высоких температурах содержат третью компоненту, которая не может быть идентифицирована в явном виде. Пример такого разложения показан на рисунке 4.25.

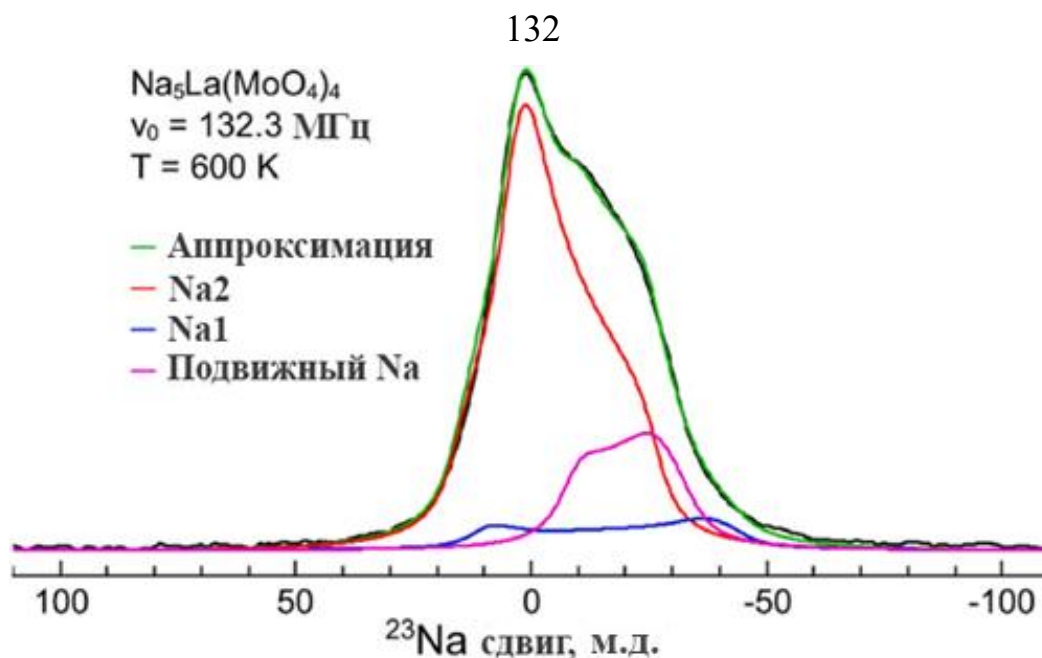


Рисунок 4.25 – Спектр ЯМР ^{23}Na для $\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$ при $T = 600$ К. Цветными линиями представлены спектральные компоненты

В рамках этого сценария ожидается появление третьей спектральной компоненты, которая возникает вследствие обмена между двумя неэквивалентными позициями [87, 89]. При таком «двухпозиционном» обмене появление новой линии и изменение формы спектра напрямую связаны с динамикой обмена между двумя состояниями системы. «Классическое» поведение ЯМР-спектра при таком обмене проиллюстрировано на рисунке 4.26. Изначально спектр состоит из двух отдельных компонент. С возникновением обмена и по мере роста его скорости, линии начинают уширяться, сливаясь в один широкий сигнал – такой процесс называется коалесценцией. Уширение сигналов происходит из-за уменьшения времени жизни спинов в каждом состоянии, что увеличивает неопределённость в резонансной частоте. При дальнейшем увеличении скорости обмена ($k_{ex} \gg \Delta\omega$, где k_{ex} – частота обмена, $\Delta\omega = 2\pi\Delta\delta$ – разница химических сдвигов) эта новая линия начинает сужаться, а её положение соответствует усреднённому химическому сдвигу двух исходных состояний.

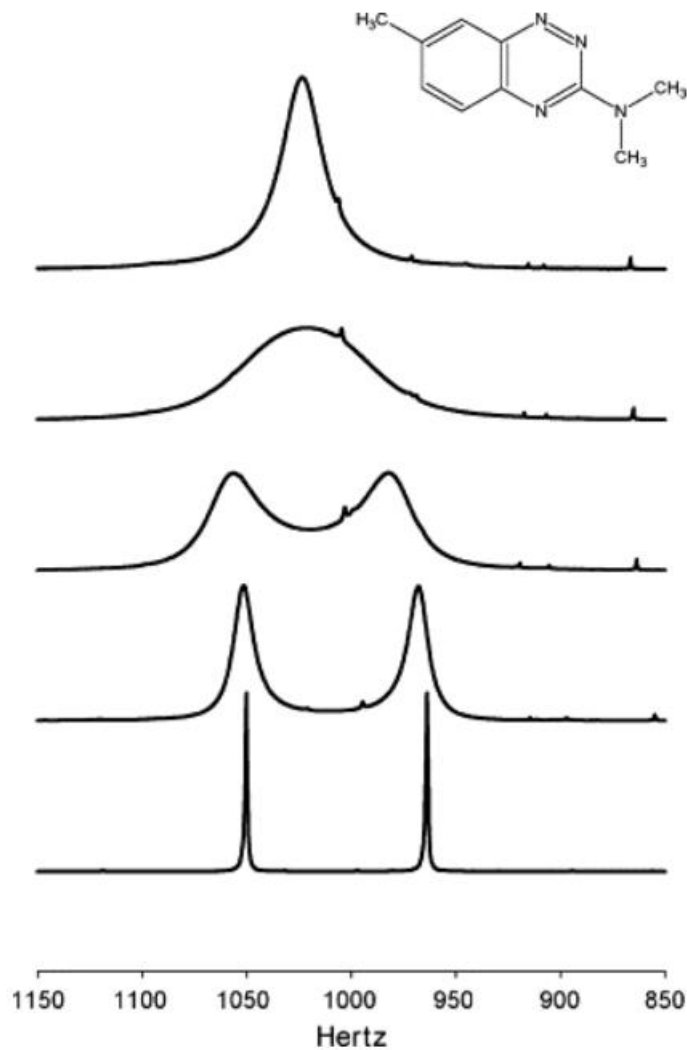


Рисунок 4.26 – Изменение формы спектров при обмене между неэквивалентными позициями.

Температуры регистрации спектров снизу вверх: 223, 243, 253, 263 и 273 К [128]

В рамках этого сценария можно снять оговорённые ранее противоречия, в частности необычную температурную зависимость $I(T)$. Однако в этом случае роль основного механизма диффузии натрия в $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ будут играть уже неэквивалентные перескоки $\text{Na}2(16f) \leftrightarrow \text{Na}1(4a) \leftrightarrow \text{Na}2(16f)$. На рисунке 4.22 ионы $\text{Na}1(4a)$, ионы $\text{Na}2(16f)$, а также ионы Na^+ , задействованные в обмене между неэквивалентными позициями соотносятся в процентах как 9/72/19. Следовательно, в $\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$ при $T = 600$ К около 10% атомов $\text{Na}2(16f)$ и половина атомов $\text{Na}1(4a)$ уже вовлечены в диффузионные процессы.

Таким образом, на основании результатов спектроскопии ЯМР ^{23}Na , подкреплённых первопринципными расчётами, можно сделать вывод о том, что в

$\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ с $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Bi}$ и $x = 0-0.1$ механизм диффузии ионов натрия определяется в первую очередь атомными скачками между неэквивалентными позициями $\text{Na}_2(16f) \leftrightarrow \text{Na}_1(4a) \leftrightarrow \text{Na}_2(16f)$, а также движением по эквивалентным позициям $\text{Na}_2(16f) \leftrightarrow \text{Na}_2(16f)$, в то время как перескоки $\text{Na}_1(4a) \leftrightarrow \text{Na}_1(4a)$ гораздо менее вероятны.

Обобщая результаты, полученные в ЯМР-экспериментах и при измерениях электропроводности можно заключить, что ионная подвижность в молибдатах $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ возрастает в ряду $M = \text{Y} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Bi}$. Кроме того, внедрение ионов циркония в катионную подрешётку соединений $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ обуславливает создание вакансий в позициях Na^+ , что, в свою очередь, приводит к двукратному росту ионной проводимости. Частота элементарных атомных перескоков также возрастает с ростом числа вакансий в натриевой подрешётке. Как следствие, для состава $\text{Na}_{4.9}\text{Bi}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{MoO}_4)_4$ величина τ_d^{-1} достигает значений $\sim 10^3 - 10^4 \text{ c}^{-1}$ уже при $T \approx 450 \text{ K}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках работы проведены комплексные экспериментальные и теоретические исследования механизмов катионного транспорта в ряде сложных молибдатов и вольфраматов натрия. Результаты исследований опубликованы в статьях [A1 – A4] в международных рецензируемых научных изданиях, а также в тезисах докладов российских и международных конференций. Обобщая полученный экспериментальный материал, можно выделить следующие основные результаты:

1. На основании результатов ЯМР-экспериментов были определены основные пути миграции ионов натрия в NASICON-подобных соединениях $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$ для $X = \text{Mo}$ и $0.4 \leq x \leq 0.6$ для $X = \text{W}$) и $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$). Показано, что диффузия катионов осуществляется посредством трансляционных перескоков по узлам $6b \leftrightarrow 6b$ через промежуточную позицию $18e$. Обнаружен рост ионной подвижности при увеличении количества вакансий в натриевой подрешётке. Внедрение в кристаллический каркас ионов с бóльшим радиусом также приводит к понижению энергетических барьеров для элементарных атомных перескоков от $E_a \approx 0.8\text{--}0.9$ эВ для Al-содержащих составов до ≈ 0.7 эВ для $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$.
2. На основании ЯМР-данных установлены наиболее вероятные пути диффузии атомов Na в шеелитоподобных молибдатах $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, а также получены оценки основных параметров ионного транспорта. Выявлено, что атомная диффузия происходит по спиралевидным каналам в плоскости bc . Частота ионных перескоков составляет $\sim 10^4 \text{ с}^{-1}$ при $T \approx 750 \text{ К}$, а величина энергии активации ≈ 1.2 и 1.1 эВ для $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, соответственно. Помимо диффузии на далёкие расстояния, в $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ обнаружены более быстрые локализованные атомные скачки с $E_a \approx 0.5$ эВ.

3. Исследованы транспортные свойства шеелитоподобных оксидов $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}$) и твёрдых растворов $\text{Na}_{5-x}M_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($x = 0.05, 0.075, 0.1$) на их основе. Прояснён механизм катионного транспорта, который определяется атомными перескоками между эквивалентными позициями Na2 (16f) и через «двухпозиционный» обмен $\text{Na}_2 \leftrightarrow \text{Na}_1 \leftrightarrow \text{Na}_2$, тогда как прямые скачки между узлами Na1 (4a) менее вероятны. Прояснено влияние размерных и зарядовых факторов на динамику натрия. В частности, обнаружен рост ионной подвижности в ряду $M = \text{Y} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Bi}$ и с увеличением количества вакансий в натриевой подрешётке.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи

A1. Ионная подвижность в тройных молибдатах и вольфраматах натрия со структурой NASICON / А.Л. Бузлуков, **Д.С. Федоров**, А.В. Сердцев, И.Ю. Котова, А.П. Тютюнник, Д.В. Корона, Я.В. Бакланова, В.В. Оглобличев, Н.М. Кожевникова, Т.А. Денисова, Н.И. Медведева. – Текст: непосредственный // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2022. — Т. 161, № 1. — С. 53–64.

A2. Sodium diffusion in scheelite-type $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ / **D.S. Fedorov**, A.L. Buzlukov, Ya.V. Baklanova, D.V. Suetin, A.P. Tyutyunnik, D.V. Korona, L.G. Maksimova, V.V. Ogloblichev, T.A. Denisova, N.I. Medvedeva. – Текст: непосредственный // *Ceramics International*. — 2022. — Vol. 48, № 21. — P. 32338–32347.

A3. Mechanism of sodium diffusion in $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Y, La, Bi}$; $0 \leq x \leq 0.1$) revealed from ^{23}Na NMR, impedance spectroscopy and ab initio calculations / **D.S. Fedorov**, A.L. Buzlukov, Ya.V. Baklanova, T.A. Denisova, D.V. Suetin, N.I. Medvedeva, L.G. Maksimova, D.V. Korona, T.S. Spiridonova, A.P. Tyutyunnik, I.Yu. Arapova, S.F. Solodovnikov. – Текст: непосредственный // *Ceramics International*. — 2023. — Vol. 49, № 24. — P. 40551–40559.

A4. Synthesis and Transport Properties of Triple Molybdate $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{In}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ with the NASICON-Type Structure / **D. Fedorov**, I. Kotova, A. Tyutyunnik, Ya. Baklanova, D. Korona, N. Medvedeva, T. Denisova, E. Khaikina, V. Ogloblichev, A. Buzlukov. – Текст: непосредственный // *Inorganic Chemistry*. — 2025. — Vol. 64, № 24. — P. 12052–12061.

Тезисы

A5. **Д.С. Федоров**, А.Л. Бузлуков, Т.А. Денисова, И.Ю. Котова. ЯМР ^{23}Na в сложных вольфраматах натрия со структурой типа NASICON // VIII Международная молодёжная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021». Екатеринбург, Россия. 2021. Тезисы докладов. С. 765–767. – Текст: непосредственный.

A6. **Д.С. Федоров**, А.Л. Бузлуков, Я.В. Бакланова, Д.В. Суетин, А.П. Тютюнник, Д.В. Корона, Л.Г. Максимова, В.В. Оглобличев, Т.А. Денисова, Н.И. Медведева.

Диффузия ионов натрия в шеелитоподобных материалах $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ // Всероссийская конференция «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2022». Екатеринбург, Россия. 2022. Сборник трудов. С. 370–371. – Текст: непосредственный.

A7. A.L. Buzlukov, **D.S. Fedorov**, A.V. Serdtsev, I.Yu. Kotova, A.P. Tyutyunnik, D.V. Korona, Ya.V. Baklanova, V.V. Ogloblichev, N.M. Kozhevnikova, T.A. Denisova, N.I. Medvedeva. Ionic mobility in triple molybdates and tungstates with a NASICON-type structure // 7th International Conference of Young Scientists, Topical Problems of Modern Electrochemistry and Electrochemical Materials Science. Moscow, Russia. 2022. Book of abstracts. pp. 24–25. – Текст: непосредственный.

A8. **D.S. Fedorov**, A.L. Buzlukov, Y.V. Baklanova, A.P. Tyutyunnik, D.V. Korona, L.G. Maksimova, T.A. Denisova, N.I. Medvedeva, T.S. Spiridonova, E.S. Zolotova. Sodium diffusion in scheelite-type $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Bi}, \text{La}, \text{Y}$) // 20th International School-Conference, Magnetic resonance and its applications (Spinus). Saint-Petersburg, Russia. 2023. Book of proceedings. pp. 72–74. – Текст: непосредственный.

A9. **D.S. Fedorov**, A.L. Buzlukov, Y.V. Baklanova, A.P. Tyutyunnik, D.V. Korona, L.G. Maksimova, T.A. Denisova, N.I. Medvedeva, T.S. Spiridonova. Mechanism of sodium diffusion in $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Y}, \text{La}, \text{Bi}; 0 \leq x \leq 0.1$) // XXIII International Youth Scientific School, Actual problems of magnetic resonance and its application. Kazan, Russia. 2023. Program and proceedings. p. 9. – Текст: непосредственный.

ЛИТЕРАТУРА

1. Global electricity demand, generation, grid system, and renewable energy polices: a review / M. Hasanuzzaman, U. L. Zubir, N. I. Ilham, H. S. Che. – Текст: непосредственный // Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment. — 2017. — Vol. 6, № 3. — P. e222.
2. Abas, N. Review of fossil fuels and future energy technologies / N. Abas, A. Kalair, N. Khan. – Текст: непосредственный // Futures. — 2015. — Vol. 69. — P. 31–49.
3. Electrochemical energy storage for green grid / Z. Yang, J. Zhang, M. C. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu. – Текст: непосредственный // Chemical reviews. — 2011. — Vol. 111, № 5. — P. 3577–3613.
4. The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage / D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L. F. Nazar. – Текст: непосредственный // Angewandte Chemie International Edition. — 2015. — Vol. 54, № 11. — P. 3431–3448.
5. Design principles for NASICON super-ionic conductors / J. Wang, T. He, X. Yang, Z. Cai, Y. Wang, V. Lacivita, H. Kim, B. Ouyang, G. Ceder. – Текст: непосредственный // Nature Communications. — 2023. — Vol. 14. — P. 5210.
6. Вест, А. Химия твёрдого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч.2: Пер. С англ. / А. Вест. — М.: Мир, 1988. — 336 с. — Текст: непосредственный
7. Crank, J. The Mathematics of Diffusion / J. Crank. — Oxford: Clarendon Press, 1975. — Текст: непосредственный
8. Einstein, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen / A. Einstein. – Текст: непосредственный // Annalen der Physik. — 1905. — Vol. 322, № 8. — P. 549–560.

9. von Smoluchowski, M. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. – Текст: непосредственный / М. von Smoluchowski // *Annalen der Physik*. — 1906. — Vol. 326, № 14. — P. 756–780.
10. Бокштейн, Б. С. Диффузия атомов и ионов твёрдых телах / Б. С. Бокштейн, А. Б. Ярославцев. — М.: МИСИС, 2005. — 362 с. – Текст: непосредственный
11. Hagman, L. The crystal structure of $\text{NaMe}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Me}^{\text{IV}}=\text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$ / L. Hagman, P. Kierkegaard. – Текст: непосредственный // *Acta Chemica Scandinavia*. — 1968. — Vol. 22. — P. 1822–1832.
12. О кристаллической структуре $\text{Na}_4\text{Zr}_2[\text{SiO}_4]_3$ / Р. Г. Сизова, А. А. Воронков, Н. Г. Шумяцкая, В. В. Илюхин, Н. В. Белов. – Текст: непосредственный // *Доклады Академии наук СССР*. — 1972. — Т. 205 — С. 90.
13. Identifying migration channels and bottlenecks in monoclinic NASICON-type solid electrolytes with hierarchical ion-transport algorithms / Z. Zou, N. Ma, A. Wang, Yu. Ran, T. Song, B. He, A. Ye, P. Mi, L. Zhang, H. Zhou, Ya. Jiao, J. Liu, D. Wang, Ya. Li, M. Avdeev, S, Shi. – Текст: непосредственный // *Advanced Functional Materials*. — 2021. — Vol. 31, № 49. — P. 2107747.
14. A high-energy NASICON-type cathode material for Na-ion batteries / J. Wang, Y. Wang, D.-H. Seo, T. Shi, S. Chen, Y. Tian, H. Kim, G. Ceder. – Текст: непосредственный // *Advanced Energy Materials*. — 2020. — Vol. 10, № 10. — P. 1903968.
15. Nasicon-structured materials for energy storage / Z. Jian, Y. S. Hu, X. Ji, W. Chen. – Текст: непосредственный // *Advanced Materials*. — 2017. — Vol. 29, № 20. — P. 1601925.
16. Understanding crystal structures, ion diffusion mechanisms and sodium storage behaviors of NASICON materials / R. Rajagopalan, Z. Zhang, Y. Tang, C. Jia, X. Ji, H. Wang. – Текст: непосредственный // *Energy Storage Materials*. — 2021. — Vol. 34. — P. 171–193.

17. Goodenough, J.B. Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures / J.B. Goodenough, H. Y-P. Hong, J. A. Kafalas. – Текст: непосредственный // *Materials Research Bulletin*. — 1976. — Vol. 11. — P. 203–220.
18. NaSICON: A promising solid electrolyte for solid-state sodium batteries / Ch. Li, R. Li, K. Liu, R. Si, Zh. Zhang, Yo-Sh. Hu. – Текст: непосредственный // *Interdisciplinary Materials*. — 2022. — Vol. 1. — P. 396–416.
19. Sodium Ion Diffusion in Nasicon (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) Solid Electrolytes: Effects of Excess Sodium / H. Park, K. Jung, M. Nezafati, Ch-S. Kim, B. Kang. – Текст: непосредственный // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2016. — Vol. 8, № 41. — P. 27814–27824.
20. A niobium-substituted sodium superionic conductor with conductivity higher than 5.5 mS cm⁻¹ prepared by solution-assisted solid-state reaction method / Yu. Liu, L. Liu, J. Peng, X. Zhou, D. Liang, L. Zhao, J. Su, B. Zhang, S. Li, M. Zhang, M. Qianli, F. Tietz. – Текст: непосредственный // *Journal of Power Sources*. — 2022. — Vol. 518. — P. 230765.
21. Room temperature demonstration of a sodium superionic conductor with grain conductivity in excess of 0.01 S·cm⁻¹ and its primary applications in symmetric battery cells / M. Qianli, Ch-L. Tsai, X-K. Wei, M. Heggen, F. Tietz, J.T.S. Irvine. – Текст: непосредственный // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2019. — Vol. 7. — P. 7766–7776.
22. A Na⁺ Superionic Conductor for Room-Temperature Sodium Batteries / S. Song, H.M. Duong, A.M. Korsunsky, N. Hu, L. Lu. – Текст: непосредственный // *Scientific Reports*. — 2016. — Vol. 6. — P. 32330.
23. Ultrastable all-solid-state sodium rechargeable batteries / J. Yang, G. Liu, M. Avdeev, H. Wan, F. Han, L. Shen, Zh. Zhou, S. Shi, Y-Sh. Hu, Ch. Wang, X. Yao. – Текст: непосредственный // *ACS Energy Letters*. — 2020. — Vol. 5, № 9. — P. 2835–2841.

24. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon. – Текст: непосредственный // *Acta Crystallographica Section A*. — 1976. — Vol. 32, № 5 — P. 751–767.
25. Correlated migration invokes higher Na⁺-ion conductivity in NaSICON-type solid electrolytes / Z. Zhang, Z. Zou, K. Kaup, R. Xiao, S. Shi, M. Avdeev, Y-Sh. Hu, D. Wang, B. He, H. Li, X. Huang, L. F. Nazar. – Текст: непосредственный // *Advanced Energy Materials*. — 2019. — Vol. 9, № 42. — P. 1902373.
26. QScandium-Substituted Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄) Prepared by a Solution-Assisted Solid-State Reaction Method as Sodium-Ion Conductors / M. Qianli, M. Guin, S. Naqash, Ch-L. Tsai, F. Tietz, O. Guillon. – Текст: непосредственный // *Chemistry of Materials*. — 2016. — Vol. 28, № 13 — P. 4821–4828.
27. A self-forming composite electrolyte for solid-state sodium battery with ultralong cycle life / Z. Zhang, Q. Zhang, J. Shi, Y. S. Chu, X. Yu, K. Xu, m. Ge, H. Yan, W. Li, L. Gu, Y-Sh. Hu, H. Li, X-Q. Yang, L. Chen, X. Huang. – Текст: непосредственный // *Advanced Energy Materials*. — 2017. — Vol. 7, № 4. — P. 1601196.
28. Structure determination, electronic and optical properties of NaGe₂P₃O₁₂ and Cs₂GeP₄O₁₃ / D. Zhao, Z. Xie, J.-M. Hu, H. Zhang, W.-I. Zhang, S.-L. Yang, W.-D. Cheng. – Текст: непосредственный // *Journal of Molecular Structure*. — 2009. — Vol. 922. — P. 127.
29. Al–Sc dual-doped LiGe₂(PO₄)₃ – a NASICON-type solid electrolyte with improved ionic conductivity / Y. Nikodimos, M–Ch. Tsai, L. H. Abrha, H. H. Weldeyohannis, Sh. F. Chiu, H. K. Bezabh, K. N. Shitaw, F. W. Fenta, Sh.-H. Wu, W.-N. Su, Ch.-Ch. Yang, B. J. Hwang. – Текст: непосредственный // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2020. — Vol. 8, № 22. — P. 11302-11313.
30. Sc, Ge co-doping NASICON boosts solid-state sodium ion batteries' performance / L. Ran, A. Baktash, M. Li, B. Demir, T. Lin, M. Li, M. Rana, I.

- Gentle, L. Wang, D. J. Searles, R. Knibbe. – Текст: непосредственный // *Energy Storage Materials*. — 2021. — Vol. 40. P. 282–291.
31. Roy, S. Influence of Si/P ordering on Na⁺ transport in NASICONs / S. Roy, P.P. Kumar. – Текст: непосредственный // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 15. — P. 4965-4969.
32. Dependence of the properties of NASICONs on their composition and processing / A. Ahmad, T. A. Wheat, A. K. Kuriakose, J. D. Canaday, A. G. McDonald. – Текст: непосредственный // *Solid State Ionics*. — 1987. — Vol. 24. — P. 89–97.
33. Scaling effects in sodium zirconium silicate phosphate (Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂) ion conducting thin films / J. F. Ihlefeld, E. Gurniak, B. H. Jones, D. R. Wheeler, M. A. Rodriguez, A. H. McDaniel. – Текст: непосредственный // *Journal of the American Ceramic Society*. — 2016. — Vol. 99, № 8. — P. 2729–2736.
34. Impact of sodium excess on electrical conductivity of Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ + xNa₂O ceramics / S. Naqash, F. Tietz, E. Yazhenskikh, M. Müller, O. Guillon. – Текст: непосредственный // *Solid State Ionics*. — 2019. — Vol. 336. — P. 57–66.
35. A novel NASICON-based glass-ceramic composite electrolyte with enhanced Na-ion conductivity / Y. Shao, G. Zhang, Y. Lu, L. Liu, Ch. Zhao, Q. Zhang, Y-Sh. Hu, Y. Yang, L. Chen. – Текст: непосредственный // *Energy Storage Materials*. — 2019. — Vol. 23. — P. 514–521.
36. The Influences of Excess Sodium on Low-Temperature NaSICON Synthesis / N. S. Bell, C. Edney, J. S. Wheeler, D. Ingersoll, E. D. Spörke. – Текст: непосредственный // *Journal of the American Ceramic Society*. — 2014. — Vol. 97, № 12. — P. 3744–3748.
37. Enhanced ionic conductivity of an F⁻-assisted Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ solid electrolyte for solid-state sodium batteries / S. He, Y. Xu, Y. Chen, X. Ma. – Текст: непосредственный // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2020. — Vol. 8, № 25. — P. 12594–12602.

38. Homogeneous Na^+ transfer dynamic at $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ interface for all solid-state sodium metal batteries / Y. Zhao, C. Wang, Y. Dai, H. Jin. – Текст: непосредственный // Nano Energy. — 2021. — Vol. 88. — P. 106293.
39. Enhanced ionic conductivity of a $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid electrolyte with Na_2SiO_3 obtained by liquid phase sintering for solid-state Na^+ batteries / H. Wang, G. Zhao, Sh. Wang, D. Liu, Zh. Mei, Q. An, J. Jiang, H. Guo. – Текст: непосредственный // Nanoscale. — 2022. — Vol. 14. — P. 823–832.
40. A wide-ranging review on Nasicon type materials / N. Anantharamulu, K. Koteswara Rao, G. Rambabu, B. Vijaya Kumar, Velchuri Radha, M. Vithal. – Текст: непосредственный // Journal of Materials Science. — 2011. — Vol. 46. — P. 2821–2837.
41. Influence of Rotational Distortions on Li^+ - and Na^+ -Intercalation in Anti-NASICON $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ / Sh. Zhou, G. Barim, B. J. Morgan, B. C. Melot, R. L. Brutchey. – Текст: непосредственный // Chemistry of Materials. — 2016. — Vol. 28, № 12. — P. 4492–4500.
42. Graphene wrapped NASICON-type $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nanoparticles as a ultra-high rate cathode for sodium ion batteries / J. Sheng, H. Zang, Ch. Tang, Q. An, Q. Wei, G. Zhang, L. Chen, Ch. Peng, L. Mai. – Текст: непосредственный // Nano Energy. — 2016. — Vol. 24. — P. 130–138.
43. Senthilkumar, B. Potassium-ion intercalation in anti-NASICON-type iron molybdate $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ / B. Senthilkumar, R. K. Selvan, P. Barpanda. – Текст: непосредственный // Electrochemistry Communications. — 2020. — Vol. 110. — P. 106617.
44. Kotova, I. Y. Phase relations and electrical properties of phases in systems $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-}A\text{MoO}_4\text{-}R_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$; $R = \text{Cr, Fe}$) / I. Y. Kotova, N. M. Kozhevnikova. – Текст: непосредственный // Russian journal of applied chemistry. — 2003. — Vol. 76. — P. 1572–1576.

45. Kozhevnikova, N. M. Synthesis and characterization of the variable-composition phase $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) with a NASICON structure / N. M. Kozhevnikova, A. V. Imekhenova. – Текст: непосредственный // Russian journal of inorganic chemistry. — 2006. — Vol. 51, № 4. — P. 537–540.
46. Kozhevnikova, N. M. Synthesis and study of the phase formation in the $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-MgMoO}_4\text{-Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ system / N. M. Kozhevnikova, S. Y. Tsyretarova. – Текст: непосредственный // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2015. — Vol. 60, № 4. — P. 520–525.
47. Serdtsev, A. First-principles study of electronic structure, sodium diffusion, and (de) intercalation in NASICON $\text{NaMR}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Ni}$; $R = \text{Cr, Fe}$) / A. Serdtsev, I. Kotova, N. Medvedeva. – Текст: непосредственный // Ionics. — 2021. — Vol. 27, № 8. — P. 3383–3392.
48. Sillen, L. G. On the oxygen positions in tungstates and molybdates with the scheelite structure / L.G. Sillen, A.-L. Nylander. – Текст: непосредственный // Arkiv för kemi, mineralogi och geologi. — 1943. — Vol. 17. — P. 1–27.
49. Zalkin, A. X-Ray Diffraction Refinement of the Calcium Tungstate Structure / A. Zalkin, D. H. Templeton. – Текст: непосредственный // Journal of Chemical Physics. — 1964. — Vol. 40, № 2. — P. 501–504.
50. Assessment of structure and spectral characteristics of new laser crystal $\text{Nd}^{3+}:\text{KBaY}(\text{MoO}_4)_3$ / Y. Yu, Y. Huang, L. Zhang, Z. Lin, G. Wang. – Текст: непосредственный // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — Vol. 651. — P. 164–169.
51. Effect of alkali-metal ions on the local structure and luminescence for double tungstate compounds $A\text{Eu}(\text{WO}_4)_2$ ($A = \text{Li, Na, K}$) / J. Huang, J. Xu, H. Luo, X. Yu, Y. Li. – Текст: непосредственный // Inorganic Chemistry. — 2011. — Vol. 50, № 22. — P. 11487–11492.
52. Luminescence property upgrading via the structure and cation changing in $\text{Ag}_x\text{Eu}_{(2-x)/3}\text{WO}_4$ and $\text{Ag}_x\text{Gd}_{(2-x)/3-0.3}\text{Eu}_{0.3}\text{WO}_4$ / V. A. Morozov, D. Batuk, M. Batuk,

- O. M. Basovich, E. G. Khaikina, D. V. Deyneko, B. I. Lazoryak, I. I. Leonidov, A. M. Abakumov, J. Hadermann. – Текст: непосредственный // *Chemistry of Materials*. — 2017. — Vol. 29, № 20. — P. 8811–8823.
53. Optical and structural study of the pressure-induced phase transition of CdWO_4 / J. Ruiz-Fuertes, A. W. Friedrich, D. Errandonea, A. Segura, W. Morgenroth, P. Rodríguez-Hernandez, A. Munoz, Y. Meng. – Текст: непосредственный // *Physical Review*. — 2017. — Vol. 95, № 17. — P.
54. High pressure theoretical and experimental analysis of the bandgap of BaMoO_4 , PbMoO_4 , and CdMoO_4 / V. Monteseuro, J. Ruiz-Fuertes, J. Contreras-García, P. Rodríguez-Hernandez, A. Munoz, D. Errandonea. – Текст: непосредственный // *Applied Physics Letters*. — 2019. — Vol. 115, № 1. — P. 012102.
55. Nassau, K. Ferroelectric lithium niobate. 1. Growth, domain structure, dislocations and etching / K. Nassau, H. J. Levinstein, G. M. Loiacono. – Текст: непосредственный // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1966. — Vol. 27. — P. 983–988.
56. Borchardt, H. J. Ferroelectric RareEarth Molybdates / H. J. Borchardt, P. E. Bierstedt. – Текст: непосредственный // *Journal of Applied Physics*. — 1967. — Vol. 38 — P. 2057.
57. Ultra-low thermal conductivity in scheelite and A-deficient scheelite ceramics / E. Bsaibess, F. Delorme, I. Monot-Lafez, F. Giovannelli. – Текст: непосредственный // *Scripta Materialia*. — 2021. — Vol. 201 . — P. 113950.
58. Esaka, T. Ionic conduction in substituted scheelite-type oxides / T. Esaka. – Текст: непосредственный // *Solid State Ionics*. — 2000. — Vol. 136. — P. 1–9.
59. Characterisation of scheelite $\text{LaW}_{0.16}\text{Nb}_{0.84}\text{O}_{4.08}$ ion conductor by combined synchrotron techniques: structure, W oxidation state and interdiffusion / G. Canu, F. Giannici, A. Chiara, G. Confalonieri, A. Longo, M.T. Buscaglia, M. Dapiaggi, V. Buscaglia, A. Martorana. – Текст: непосредственный // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2021. — Vol. 857. — P. 157532.

60. Cooperative mechanisms of oxygen vacancy stabilization and migration in the isolated tetrahedral anion Scheelite structure / X. Yang, A. J. Fernandez-Carrion, J. Wang, F. Porcher, F. Fayon, M. Allix, X. Kuang. – Текст: непосредственный // Nature Communications. — 2018. — Vol. 9. — P. 4484.
61. Scheelite type $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{WO}_4$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) for possible application in Solid Oxide Fuel Cell electrolytes / A. Afif, J. Zaini, S. M. H. Rahman, S. Eriksson, Md. A. Islam, A. K. Azad. – Текст: непосредственный // Scientific Reports. — 2019. — Vol. 9. — P. 9173.
62. Haugrud, R. High-temperature proton conductivity in acceptor-doped LaNbO_4 / R. Hausgrud, T. Norby. – Текст: непосредственный // Solid State Ionics. — 2006. — Vol. 177, № 13–14. — P. 1129–1135.
63. Chemical stability of Y-doped $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ perovskites in H_2S -containing H_2 / J. Li, J.-L. Luo, K. T. Chuang, A. R. Sanger. – Текст: непосредственный // Electrochimica Acta. — 2008. — Vol. 53, № 10. — P. 3701–3707.
64. An unusual temperature induced isostructural phase transition in a scheelite, $\text{Li}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MoO}_4$ / D. Saha, R. Ranjan, D. Swain, Ch. Narayana, T.N. Guru Row. – Текст: непосредственный // Dalton Transactions. — 2013. — Vol. 42. — P. 7672–7678.
65. $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$: a Modulated Scheelite-Type Structure and Conductivity Properties / V. Morozov, A. Arakcheeva, B. Redkin, V. Sinitsyn, S. Khasanov, E. Kudrenko, M. Raskina, O. Lebedev, G. Van Tendeloo. – Текст: непосредственный // Inorganic Chemistry. — 2012. — Vol. 51, № 9. — P. 5313–5324.
66. AC and DC conductivity study of ceramic compound $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ using impedance spectroscopy / F. Ben Bacha, K. Guidara, M. Dammak, M. Megdiche. – Текст: непосредственный // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2017. — Vol. 28, № 14. — P. 10630–10639.

67. Temperature-dependent impedance spectroscopy of monovalent double tungstate oxide / M. Dhiaf, S. Megdiche Borchani, M. Gargouri, K. Guidara, M. Megdiche. – Текст: непосредственный // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2018. — Vol. 767. — P. 763–774.
68. Shukaev, I. L. Conductivity pathways and ionic transport in $\text{Na}_5\text{YW}_4\text{O}_{16}$ / I. L. Shukaev, E. A. Mukhanova, T. G. Lupeiko. – Текст: непосредственный // *Solid State Ionics*. — 2016. — Vol. 298. — P. 51–56.
69. Л.Г. Максимова, О.И. Гырдасова, Т.А. Денисова, Я.В. Бакланова. Способ получения двойного молибдата циркония-натрия. Патент № 2772529 РФ. Оpubл. 23.05.2022, Бюл. № 15.
70. Л.Г. Максимова, О.И. Гырдасова, Т.А. Денисова, Я.В. Бакланова. Двойной молибдат натрия-висмута и способ его получения. Патент № 2775986 РФ. Оpubл. 12.07.2022, Бюл. № 20.
71. Максимова Л.Г., Денисова Т.А. Сложный молибдат натрия-висмута-циркония. Патент № 2807408 РФ. Оpubл. 14.11.23. Бюл. № 32.
72. Toby, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS / B. H. Toby. – Текст: непосредственный // *Journal of Applied Crystallography*. — 2001. — Vol. 34, № 2. — P. 210–213.
73. Larson, A. C. General structure analysis system (GSAS) / A. C. Larson, R. B. Von Dreele. — 2004. — Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748. — Текст: непосредственный
74. Momma, K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi. – Текст: непосредственный // *Journal of Applied Crystallography*. — 2011. — Vol. 44, № 6. — P. 1272–1276.
75. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl. – Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 50. — P. 17953.

76. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert. – Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 59. — P. 1758.
77. Kresse, G. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium / G. Kresse, J. Hafner. – Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 49. — P. 14251.
78. Kresse, G. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors / G. Kresse, J. Furthmuller. – Текст: непосредственный // *Computational Materials Science*. — 1996. — Vol. 6. — P. 15.
79. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. – Текст: непосредственный // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 77. — P. 3865.
80. Monkhorst, H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack. – Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 1976. — Vol. 13. — P. 5188.
81. Bylander, D. M. Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of $B_{12}C_3$ / D. M. Bylander, L. Kleinman, S. Lee. – Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 1990. — Vol. 42. — P. 1394.
82. Electric-field-gradient calculations using the projector augmented wave method / H. M. Petrilli, P.E. Blöchl, P. Blaha, K. Schwarz. – Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 57. — P. 14690.
83. Jonsson, H. Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations / H. Jonsson, G. Mills, K. W. Jacobsen. – Текст: непосредственный // *Proceedings of the International School of Physics: World Scientific*. — 1998. — P. 385.
84. Теплов, М. А. Лабораторный практикум по курсу «Магнитная радиоскопия» ч.1 / М. А. Теплов, М. С. Тагиров, А. В. Егоров, А. А. Кудряшов,

- Г. В. Мамин — Физический факультет Казанского университета, 2010. — 54 с.
– Текст: непосредственный.
85. Фаррар, Т. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР / Т. Фаррар, Э. Беккер; пер. с англ. Б. А. Квасова. — М.: Мир, 1973. — 164 с. — Текст: непосредственный.
86. Bloch, F. Nuclear Induction / F. Bloch. — Текст: непосредственный // *Physical Review*. — 1946. — Vol. 70. — P. 460.
87. Abragam, A. The Principles of Nuclear Magnetism / A. Abragam. — Oxford, U.K.: Clarendon Press, 1961. — P. 599. — Текст: непосредственный.
88. Van Vleck, J. H. The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals / J. H. Van Vleck. — Текст: непосредственный // *Physical Review*. — 1948. — Vol. 74, № 9. — P. 1168–1183.
89. Spiess, H. W. Molecular dynamics of solid polymers as revealed by deuteron NMR / H. W. Spiess. — Текст: непосредственный // *Colloid and Polymer Science*. — 1983. — Vol. 261. — P. 193–209.
90. Coexistence of two types of lithium motion in monoclinic Li_2HfO_3 : ${}^6,{}^7\text{Li}$ NMR and ab initio calculation results / A. Buzlukov, I. Yu. Arapova, Ya. V. Baklanova, N. I. Medvedeva, T. A. Denisova, S. V. Verkhovskii. — Текст: непосредственный // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2016. — Vol. 120, № 42. — P. 23911–23921.
91. Schurko, R. W. Dynamic effects on the powder line shapes of half-integer quadrupolar nuclei: a solid-state NMR study of XO_4 groups / R. W. Schurko, A. S. Wi, L. Frydman. — Текст: непосредственный // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2002. — Vol. 106, № 1. — P. 51–62.
92. Kristensen, J. Measurement of molecular motion in solids by nuclear magnetic resonance spectroscopy of half-integer quadrupole nuclei / J. Kristensen, I. Farnan. — Текст: непосредственный // *Journal of Chemical Physics*. — 2001. — Vol. 114, № 21. — P. 9608–9624.

93. Two-site jumps in dimethyl sulfone studied by one- and two-dimensional ^{17}O NMR spectroscopy / J. Beerwerth, M. Storek, D. Greim, J. Lueg, R. Siegel, B. Çetinkaya, W. Hiller, H. Zimmermann, J. Senker, R. Böhmer. – Текст: непосредственный // *Journal of Magnetic Resonance*. — 2018. — Vol. 288. — P. 84–94.
94. Waugh, J. S. On the Determination of Hindered Rotation Barriers in Solids / J. S. Waugh, E. I. Fedin. – Текст: непосредственный // *Soviet Physics Solid State*. — 1963. — Vol. 4. — P. 1633–1636.
95. Gutowsky, H. S. Structural Investigations by Means of Nuclear Magnetism. II. Hindered Rotation in Solids / H. S. Gutowsky, G. E. Pake. – Текст: непосредственный // *The Journal of Chemical Physics*. — 1950. — Vol. 18. — P. 162–170.
96. Hendrickson, J. R. A phenomenological equation for NMR motional narrowing in solids / J. R. Hendrickson, P. J. Bray. – Текст: непосредственный // *Journal of Magnetic Resonance*. — 1969. — Vol. 9, № 3. — P. 341–357.
97. Bloembergen, N. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption / N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound. – Текст: непосредственный // *Physical Review*. — 1948. — Vol. 73. — P. 679–715.
98. Shinar, J. Proton NMR study of diffusion in continuous, nonstoichiometric metal hydrogen systems HfV_2H_x and ZrV_2H_x / J. Shinar, D. Davidov, D. Shaltiel. – Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 1984. — Vol. 30. — P. 6331–6341.
99. Non-Arrhenius conductivity in the fast lithium conductor $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$: A ^7Li NMR and electric impedance study / K. Arbi, M. Tabellout, M. G. Lazarraga, M. J. Rojo, J. Sanz. – Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 2005. — Vol. 72. — P. 094302.
100. NMR and conductivity studies of the mixed glass former effect in lithium borophosphate glasses / M. Storek, R. Böhmer, S. W. Martin, D. Larink, H. Eckert.

– Текст: непосредственный // Journal of Chemical Physics. — 2012. — Vol. 137. — P. 124507.

101. Sen, S. Na-ion transport in borate and germanate glasses and liquids: A ^{23}Na and ^{11}B NMR spin-lattice-relaxation study / S. Sen, J. F. Stebbins. – Текст: непосредственный // Physical Review. — 1997. — Vol. 55. — P. 3512–3519.

102. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra / D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, Ia. King, S. Le Calve, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Zh. Gan, G. Hoatson. – Текст: непосредственный // Magnetic Resonance in Chemistry. — 2002. — Vol. 40. — P. 70.

103. Uribe, J. L. A practical introduction to radio frequency electronics for NMR probe builders / J. L. Uribe, R. W. Martin. – Текст: непосредственный // Journal of Magnetic Resonance Open. — 2024. — Vol. 19. — P. 100153.

104. Keeler, J. Understanding NMR Spectroscopy / J. Keller. — John Wiley & Sons Ltd, 2013 — P. 528. – Текст: непосредственный.

105. Lazoryak, B. I. Phases of variable composition $\text{Na}_{2x}\text{M}(\text{II})_{2x}\text{Sc}_{2(1-x)}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}$) / B. I. Lazoryak, V. A. Efremov. – Текст: непосредственный // Zhurnal Neorganicheskoy Khimii. — 1987. — Vol. 32, № 3. — P. 652–656.

106. Кожевникова Н. М. Тройные молибдаты / Н. М. Кожевникова, М. В. Мохосоев. — Издательство Бурятского госуниверситета, 2000 — 298 с. — Текст: непосредственный.

107. Kotova, I. Yu. $\text{Ag}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ Ag^+ -conducting NASICONlike phases, where $R = \text{Al}$ or Sc and $0 \leq x \leq 0.5$ / I. Yu. Kotova, D.A. Belov, S. Yu. Stefanovich. – Текст: непосредственный // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2011. — Vol. 56, № 8 — P. 1259–1263.

108. Phase behavior in rhombohedral NaSiCON electrolytes and electrodes / Z. Deng, G. Sai Gautam, S. K. Kolli, J. N. Chotard, A. K. Cheetham, C. Masquelier, P.

Canera. – Текст: непосредственный // Chemistry of Materials. — 2020. — Vol. 32, № 18. — P. 7908–7920.

109. Boilot, J. P. Crystal structure of the true NASICON: $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ / J. P. Boilot, G. Collin, & P. Colomban. – Текст: непосредственный // Materials Research Bulletin. — 1987. — Vol. 22, № 5. — P. 669–676.

110. A materials perspective on magnesium-ion-based solid-state electrolytes / P. W. Jaschin, Y. Gao, Y. Li, Sh-H. Bo. – Текст: непосредственный // Journal of Materials Chemistry A. — 2020. — Vol. 8. — P. 2875–2897.

111. Serdtsev, A. V. Ab initio insights into Na-ion diffusion and intercalation mechanism in alluaudite $\text{Na}_x\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ as cathode material for sodium-ion batteries / A. V. Serdtsev, N. I. Medvedeva. – Текст: непосредственный // Journal of Alloys and Compounds. — 2019. — Vol. 808. — P. 151667.

112. Serdtsev, A. V. Sodium diffusion and redox properties of alluaudite $\text{Na}_{2+2x}\text{M}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) from DFT+ U study / A. V. Serdtsev, S. F. Solodovnikov, N. I. Medvedeva. – Текст: непосредственный // Materials Today Communication. — 2020. — Vol. 22. — P. 100825.

113. Coexistence of three types of sodium motion in double molybdate $\text{Na}_9\text{Sc}(\text{MoO}_4)_6$: ^{23}Na and ^{45}Sc NMR data and ab initio calculations / A. L. Buzlukov, I. Yu. Arapova, Ya. V. Baklanova, N. I. Medvedeva, T. A. Denisova, A. A. Savina, B. I. Lazoryak, E. G. Khaikina, M. Bardet. – Текст: непосредственный // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2020. — Vol. 22, № 1. — P. 144–154.

114. Revealing sodium-ion diffusion in alluaudite-type $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) from ^{23}Na MAS NMR and ab initio studies / A. L. Buzlukov, N. I. Medvedeva, D. V. Suetin, A. V. Serdtsev, Ya .V. Baklanova, S. F. Solodovnikov, A. P. Tyutyunnuk, T. A. Denisova, O. A. Gulyaeva. – Текст: непосредственный // Journal of Solid State Chemistry. — 2021. — Vol. 293. — P. 121800.

115. Bhatia, Sh. Structural and optical properties of molybdenum trioxide thin films / Sh. Bhatia, A. Khanna. – Текст: непосредственный // American Institute of Physics. — 2015. — Vol. 1665, № 1. — P. 080057.
116. Aghara, R. Predicting Optical Band Gap of MoO₃ Using Machine Learning Algorithms for Optoelectronic Applications / R. Aghara, H. Yadav, S. Kapatel. – Текст: непосредственный // Brazilian Journal of Physics. — 2024. — Vol. 54. — № 11.
117. Zhang, Y. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO₄, CaWO₄, PbMoO₄, and PbWO₄ / Y. Zhang, N.A.W. Holzwarth, R.T. Williams. – Текст: непосредственный // Physical Review B. — 1998. — Vol. 57, № 20. — P. 12738.
118. Mechanism of Sodium-Ion Diffusion in Alluaudite-Type Na₅Sc(MoO₄)₄ from NMR Experiment and Ab Initio Calculations / N. I. Medvedeva, A. L. Buzlukov, A. V. Skachkov, A. A. Savina, V. A. Morozov, Ya. V. Baklanova, I. E. Animitsa, E. G. Khakina, T. A. Denisova, S. F. Solodovnikov. – Текст: непосредственный // The Journal of Physical Chemistry C. — 2019. — Vol. 123, № 8. — P. 4729–4738.
119. Saitô, H. Chemical shift tensor—the heart of NMR: insights into biological aspects of proteins / H. Saitô, I. Ando, A. Ramamoorthy. – Текст: непосредственный // Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy. — 2010. — Vol. 57, № 2. — P. 181.
120. Man, P. P. in: R.A. Meyers (Ed.), Quadrupole Couplings in Nuclear Magnetic Resonance, General in Encyclopedia of Analytical Chemistry / P. P. Man. — John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000 — P. 12224–12265. – Текст: непосредственный.
121. Hubbard, P. S. Nonexponential Nuclear Magnetic Relaxation by Quadrupole Interactions / P. S. Hubbard. – Текст: непосредственный // The Journal of Chemical Physics. — 1970. — Vol. 53, № 3. — P. 985–987.

122. Van der Maarel, J. R. Thermal relaxation and coherence dynamics of spin 3/2. I. Static and fluctuating quadrupolar interactions in the multipole basis / J. R. Van der Maarel. – Текст: непосредственный // *Concepts in Magnetic Resonance Part A*. — 2003. — Vol. 19, № 2. — P. 97–116.
123. Groot, L.C. ^{23}Na relaxation in isotropic and anisotropic liquid-crystalline DNA solutions / L. C. Groot, J. R. Van der Maarel, J. C. Leyte. – Текст: непосредственный // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1994. — Vol. 98, № 10. — P. 2699–2705.
124. Svare, I. Stretched exponentials with T-dependent exponents from fixed distributions of energy barriers for relaxation times in fast-ion conductors / I. Svare, S. W. Martin, F. Borsa. – Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 2000. — Vol. 61, № 1. — P. 228.
125. Stretched-exponential nuclear magnetization recovery in the proton pseudo-spin-glass $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ / W. T. Sobol, I. G. Cameron, M. M. Pintar, R. Blinc. – Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 1987. — Vol. 35, № 13. — P. 7299.
126. Wilkening, M. Heterogeneous lithium diffusion in nanocrystalline $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ composites / M. Wilkening, S. Indris, P. Heitjans. – Текст: непосредственный // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2003. — Vol. 5, № 11. — P. 2225–2231.
127. Slichter, C.P. *Principles of Magnetic Resonance* / C. P. Slichter. — Harper and Row, 1981. – Текст: непосредственный.
128. Bain, A. D. Chemical exchange in NMR / A. D. Bain. – Текст: непосредственный // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. — 2003. — Vol. 43, № 3–4. — P. 63–103.