

## Etude par RMN de la mobilité du lithium dans trois oxydes à structure pseudo-bidimensionnelle: $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ , $\text{Li}_7\text{NbO}_6$ et $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$

J. SENEGAS, A. M. VILLEPASTOUR, ET C. DELMAS

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

Received October 16, 1978; in revised form February 26, 1979

La mobilité du lithium dans les trois électrolytes solides  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ ,  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$  et  $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$  a été étudiée par RMN entre 170 et 500°K à plusieurs fréquences de résonance. L'évolution d'un matériau à l'autre du spectre quadripolaire de  $^7\text{Li}$  montre que la conductivité est due principalement à la présence de lacunes en sites octaédriques de l'empilement compact des oxygènes. En l'absence de celles-ci ( $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ ), ce sont les lithiums en sites tétraédriques qui ont la mobilité la plus importante. Les valeurs du temps de relaxation spin-réseau, qui n'obéissent pas au modèle de BPP, confirment l'hypothèse d'une conduction bidimensionnelle pour  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$ . Les énergies d'activation relevées sont trois fois plus faibles environ que celles données par la variation thermique de la conductivité. Elles augmentent de  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$  à  $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$  et à  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ , traduisant la difficulté croissante d'une diffusion lacunaire des ions  $\text{Li}^+$  d'un échantillon à l'autre.

The lithium ion mobility in three solid electrolytes ( $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ ,  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$ , and  $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$ ) has been studied by NMR at several resonance frequencies from 170 to 500°K. The  $^7\text{Li}$  quadrupolar lineshape evolution shows the predominant influence on the conductivity mechanism of the vacancies in the octahedral sites of the oxygen close packing. In  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ , which has no vacancies, the lithium ions situated in the tetrahedral sites have the highest mobility. Spin-lattice relaxation times are in good agreement with the hypothesis of a  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$  2D conductivity. The values of the activation energy, increasing from  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$  to  $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$  and to  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ , are found to be three times lower than those obtained from conductivity measurements.

### Introduction

L'intérêt des conducteurs ioniques, tant sur le plan théorique que pour leur utilisation comme électrolytes solides, ne fait que s'affirmer. Les études qui tendent à améliorer les performances de ces matériaux impliquent la connaissance approfondie des mécanismes intimes de conduction.

Les phases étudiées dans cet article peuvent se formuler  $\text{Li}_6^{\text{étr.}}(\text{Li}_u\text{A}_v\text{□}_w)^{\text{oct.}}\text{O}_6$  où:  $\text{A} = \text{Nb}, \text{Sn}$  ou  $\text{In}$  et  $u + v + w = 3$ . Leur conductivité a été déterminée par ailleurs en fonction de la température ( $T$ ). Elles présentent une grande analogie structurale. Elles

sont caractérisées en effet par un empilement hexagonal pseudo-compact des oxygènes, tout en différant par le taux d'occupation en lithium des sites octaédriques.

La RMN s'avère une technique de choix pour atteindre plusieurs types d'information. L'intensité et la forme du signal sont sensibles au nombre et à l'environnement des noyaux résonnants, donc à la nature du site occupé.

L'étude de la variation thermique du profil de la raie de résonance jointe à celle des temps de relaxation fournit des indications sur la vitesse de migration des ions, les processus d'activation et les barrières de potentiel qu'il leur faut franchir.

## Aspect théorique

### Forme de raies

Le lithium 7 possède un spin nucléaire de  $\frac{3}{2}$  et permet donc l'observation éventuelle d'effets quadripolaires du premier ou du second ordre, effets liés à l'environnement dissymétrique de ce noyau dans la structure cristalline.

$\nu_0$  étant la fréquence de Larmor de  ${}^7\text{Li}$ , la largeur dipolaire est notée  $\nu_D$ . L'interaction quadripolaire observée, de symétrie axiale pour les matériaux de cette étude, est caractérisée par la grandeur  $\nu_Q = e^2 q Q / 2h$  où les symboles utilisés ont leur signification classique habituelle.

Les valeurs des constantes de couplage quadripolaire n'autorisent pas l'observation d'effets du second ordre sur les produits pulvérulents étudiés. La distribution des éclatements quadripolaires entraîne alors la présence d'une raie centrale à la fréquence  $\nu_0$ , non déplacée, de deux satellites à  $\nu_0 \pm (\nu_Q/2)$  et d'épaulements de faible intensité à  $\nu_0 \pm \nu_Q$ .

Les mouvements du lithium dans le réseau, activés par la température, ont pour effet de moyenner les champs locaux responsables des interactions dipolaires ou quadripolaires. Lorsque la modulation due à ces mouvements atteint des fréquences respectivement de l'ordre de  $\nu_D$  ou  $\nu_Q$  on observe un rétrécissement de la raie dipolaire, puis une disparition des satellites quadripolaires.

### Temps de relaxation

Quelle que soit la contribution prépondérante au temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ : interactions dipolaires ou quadripolaires, la variation thermique de celui-ci est une mesure de la mobilité du lithium dans le réseau.

Deux temps caractéristiques  $T_1$ , correspondant au même mécanisme, commandent en général la relaxation quadripolaire d'un ensemble de spins  $\frac{3}{2}$ :  $T_1 =$

$1/2w_1$  et  $T_1' = 1/2w_2$ .  $w_1$  et  $w_2$  sont les probabilités des transitions  $|\Delta m| = 1$  et  $|\Delta m| = 2$  entre niveaux nucléaires.

L'expression analytique et les allures théoriques de la variation de l'aimantation longitudinale sont données en (2) et (3) pour plusieurs valeurs du rapport  $w_1/w_2$ .

Dans la théorie de Bloembergen *et al.* dite BPP (4) qui suppose un mouvement isotrope de l'ion soumis à une barrière unique de potentiel, la loi de variation s'écrit:

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

où:  $\omega_0$  est la pulsation de résonance.  $C = \frac{2}{3} \Delta M_2$  (Ia), lorsque la relaxation est principalement due aux fluctuations des champs magnétiques locaux,  $\Delta M_2$  est la variation du second moment liée aux mouvements diffusifs ( $\Delta M_2$  s'exprime ici en  $\text{Hz}^2$ ),  $C = \frac{3}{40} \nu_Q^2$  (Ib), si la relaxation prépondérante résulte des fluctuations du gradient de champ électrique lors de sauts entre sites de symétrie équivalente,  $\tau$  est le temps de saut caractéristique du lithium dans le réseau. Il obéit à un processus classique d'activation:  $\tau = \tau_0 \exp(E/kt)$ .

Le domaine de température exploré correspond à des mouvements lents ( $\omega_0 \tau \gg 1$ ). Le temps de relaxation  $T_1$  varie alors comme le carré de la fréquence  $\nu_0$ .

L'énergie d'activation  $E$  du processus de diffusion se déduit de la variation thermique du temps de relaxation spin-réseau.

### Nature des mesures

Les oxydes  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ ,  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$  et  $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$  ont été obtenus par synthèse directe à partir des oxydes  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  (1).

Les échantillons, que se présentent sous forme de poudres blanches, sont légèrement hygroscopiques et nécessitent l'utilisation de tubes expérimentaux strictement étanches.

La résonance de  ${}^7\text{Li}$  a été observée en continu à 4, 5, 12, 20 et 32 MHz à l'aide d'un spectromètre Bruker à large bande SWL3-100. Pour les mesures de temps de relaxation

et de décroissance libre de l'aimantation un spectromètre à impulsion de même marque SXP2-100 a été utilisé dans la même gamme de fréquences.

Les séquences d'impulsion  $\pi\text{-}\tau\text{-}\pi/2$  et  $\pi/2\text{-}\tau\text{-}\pi/2$  ont été les plus couramment exploitées pour la détermination des temps de relaxation spin-réseau.

Les études ont été menées entre 170 et 500°K grâce à un système de variation thermique mis au point au laboratoire.

Les largeurs de raies ont été évaluées à partir des dérivées des signaux d'absorption. Un programme d'intégration point par point a néanmoins permis de déterminer avec plus de facilité les valeurs des constantes de couplages quadripolaires dans le cas de  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ .

Le second moment expérimental a été déduit, soit de la forme de raie obtenue en résonance continue, soit du signal de décroissance libre suivant une impulsion radiofréquence.

Pour le calcul des seconds moments théoriques à partir des données cristallographiques (5, 6), on peut utiliser la formule de Van Vleck (7). Mais l'existence de couplages quadripolaires entraîne une correction de l'expression habituelle de Van Vleck.

Le rapport  $M_{2Q}/M_{2D}$  des seconds moments en présence et en l'absence d'interactions quadripolaires vaut 0,87 pour des spins quasi identiques (c'est-à-dire un même type de noyaux placés en des sites différents du réseau) (8).

## Résultats expérimentaux

### Forme des raies

Les Figs. 1, 2 et 3 rassemblent l'évolution des spectres de résonance pour les trois échantillons étudiés. La forme de raie intégrée a été superposée au signal dérivé de basse température pour la phase  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ .

(1) *Composé  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ .* A basse température et jusqu'à 350°K, le réseau de lithium s'avère rigide.

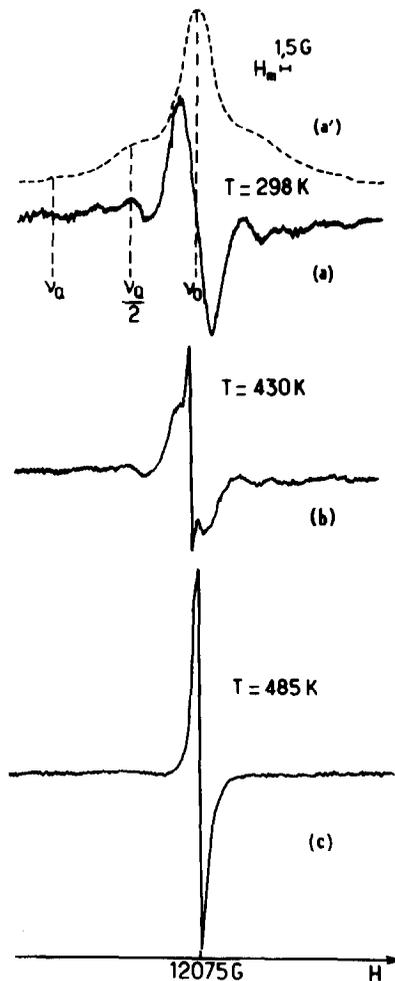


FIG. 1. Evolution de la raie de résonance de  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$  en fonction de la température. (a) Raie dérivée; (a') raie intégrée,  $H_m$  modulation du champ  $H_0$  ( $\nu_0 = 20$  MHz).

La forme de raie obtenue est caractéristique d'un effet quadripolaire du premier ordre de  ${}^7\text{Li}$  (Fig. 1a).

Le déplacement au second ordre de la raie centrale n'est pas observable, même en travaillant à 4,5 MHz. C'est là la conséquence de la faible valeur de la constante de couplage quadripolaire mesurée sur la raie intégrée:  $\nu_Q = 84$  kHz (Fig. 1a'). Les discontinuités caractéristiques des transitions  $-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$  et  $+\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}$  sont en revanche nettement visibles.

La largeur de raie centrale, correspondant à la transition  $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$  est de 12 kHz. Les interactions dipolaires et quadripolaires contribuent à cet élargissement, ce que confirme le calcul du second moment expérimental.

Au fur et à mesure que la température augmente l'évolution du spectre répond à deux caractéristiques importantes:

—une diminution progressive de l'intensité des raies satellites entre 350 et 480°K (Fig. 1b);

—une diminution d'intensité de la raie centrale avec apparition vers 380°K d'une raie fine dont l'intensité s'accroît au détriment de la raie large jusqu'à 480°K (Fig. 1b).

A partir de 480°K ne subsiste plus sur le spectre qu'une raie étroite à la fréquence  $\nu_0$ ; sa largeur n'évolue plus (Fig. 1c).

(2) *Composé  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$ .* La structure quadripolaire du spectre de résonance du lithium est très atténuée par rapport à  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ . Elle subsiste néanmoins jusque vers 310°K, température à partir de laquelle la raie subit un rétrécissement. Dès 430°K celui-ci atteint une valeur limite. La Fig. 2 rassemble les principales étapes de cette évolution. Le signal (b) de la Fig. 2 a été volontairement surmodulé pour faire nettement apparaître l'épaulemment quadripolaire.

La variation de la largeur de raie pic à pic  $\Delta\nu_{pp}$  de la courbe dérivée d'absorption a été tracée en fonction de la température sur la Fig. 4a. Elle est recoupée par les valeurs obtenues à partir des seconds moments expérimentaux.

(3) *Composé  $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$ .* On n'observe plus d'effet quadripolaire, mais seulement un élargissement dû aux interactions dipolaires prépondérantes (Fig. 3). Le rétrécissement devient appréciable à partir de 310°K, température voisine de celle observée pour  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$ . Il atteint sa valeur limite à 420°K.

La Fig. 4b représente la variation thermique de la largeur de raie.

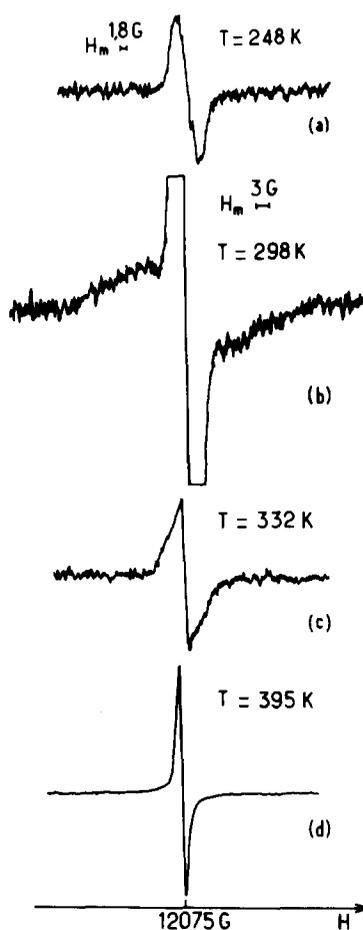


FIG. 2. Evolution de la raie de résonance de  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$  en fonction de la température. (b) Signal surmodulé; (a, c, d) modulation identique. ( $\nu_0 = 20$  MHz.)

#### *Temps de relaxation spin-réseau $T_1$*

L'étude des temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  a été principalement menée sur la phase la plus conductrice,  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$ , à 20 MHz. Pour les deux autres phases la difficulté d'obtention et de réglage du signal de résonance, en partie noyé dans le temps mort de l'électronique, n'a pas permis une étude exhaustive de  $T_1$ .

Les valeurs de  $T_1$  observées (de quelques centaines de millisecondes pour  $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$  à quelques secondes pour  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ ) ne laissent néanmoins aucune possibilité d'observer éventuellement un minimum dans le

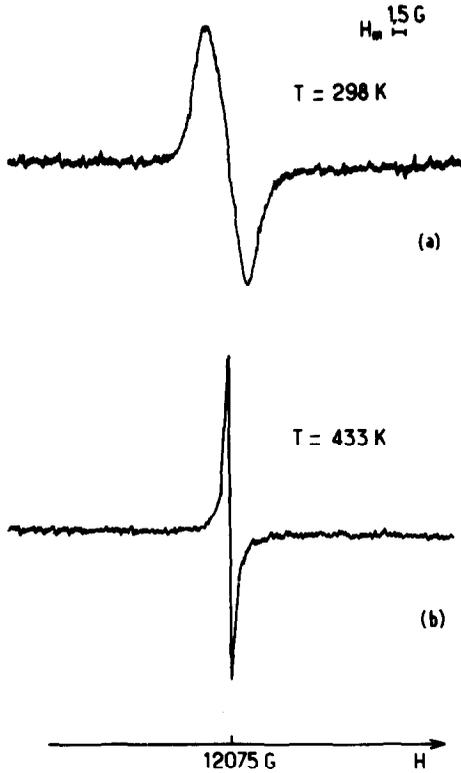


FIG. 3. Evolution de la raie de résonance de  $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$  en fonction de la température ( $\nu_0 = 20$  MHz).

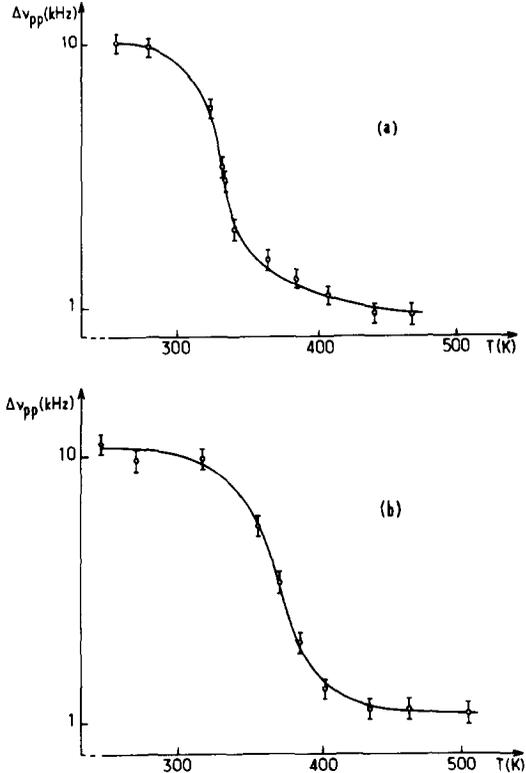


FIG. 4. Evolution thermique de la largeur de raie de résonance pour  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$  (a) et  $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$  (b).

domaine de températures compatible avec notre équipement. L'ordre de grandeur détecté permet cependant de comparer valablement les mobilités respectives des ions lithium.

Ainsi que le montre l'évolution de l'aimantation en fonction du temps à 300°K (Fig. 5), il existe pour  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$  deux temps de relaxation spin-réseau. L'un est la moitié environ de l'autre. La variation thermique du premier est représentée à la Fig. 6a. Le sens de variation de la droite  $\log T_1 = f(T^{-1})$  indique que l'on se situe dans le domaine des basses températures. Des essais à des fréquences de résonance plus faibles (12 puis 4,5 MHz) permettant d'obtenir un déplacement du minimum éventuel de  $T_1$  vers des températures plus basses, donc plus accessibles, n'ont pu aboutir à sa mise en évidence. Les temps de sauts  $\tau$  des cations

diffusants restent donc toujours supérieurs à  $10^{-7}$  sec ( $\tau > (0,6/\omega_0)$ ).

La Fig. 7 représente la variation du temps de relaxation spin-réseau en fonction du

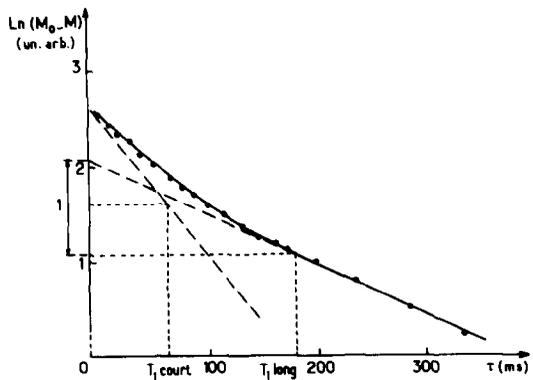


FIG. 5. Variation du logarithme de l'aimantation en fonction du temps à 300°K (détermination des deux temps de relaxation spin-réseau).

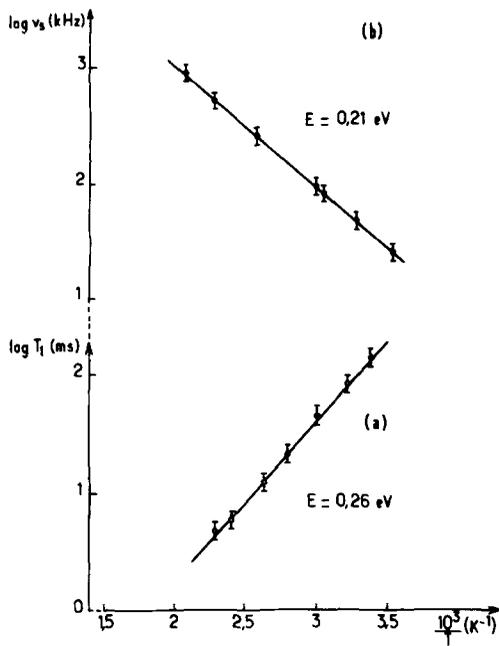


FIG. 6. Variation thermique du logarithme du temps de relaxation  $T_1$  (a) et du logarithme de la fréquence de saut (b) pour  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$ .

logarithme de la fréquence. La pente de la droite obtenue, qui est de l'ordre de 0,5, montre que le modèle de type BPP qui prévoit une pente égale à 2 n'est pas applicable en fait à  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$ .

### Discussion

Les structures cristallines de  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$  et  $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$  ont été déterminées par analyse radiocristallographique sur monocristal (5, 6), alors que celle de  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$ , en cours d'étude, n'est connue qu'approximativement à partir des spectres de poudre. Elles sont très proches les unes des autres. La Fig. 8 schématise l'empilement hexagonal compact des oxygènes et l'occupation par les cations des sites octaédriques et tétraédriques.

#### (1) La phase $\text{Li}_8\text{SnO}_6$

La formule de cette phase non lacunaire peut s'écrire symboliquement  $\text{Li}_6(\text{Li}_2\text{Sn})\text{O}_6$  ( $u = 2, v = 1, w = 0$ ). Deux atomes de lithium

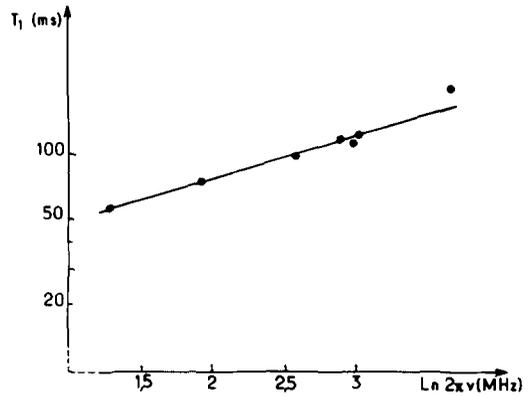


FIG. 7. Variation du logarithme du temps de relaxation  $T_1$  en fonction du logarithme de la fréquence pour  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$ .

occupent des sites octaédriques et six des sites tétraédriques.

Les distances caractéristiques de l'environnement oxygéné de chaque site sont rappelées ci-dessous:

sites octaédriques: $\text{Li}^{\text{oct.}}-\text{O}$	$2,14 \text{ \AA} \times 3$
	$2,38 \text{ \AA} \times 3$
	$1,88 \text{ \AA} \times 1$
sites tétraédriques: $\text{Li}^{\text{tétr.}}-\text{O}$	$1,95 \text{ \AA} \times 1$
	$1,99 \text{ \AA} \times 1$
	$2,00 \text{ \AA} \times 1$

On constate que les sites octaédriques sont plus déformés que les sites tétraédriques (le taux d'écart moyen passe de 12 à 6% d'un site à l'autre) et que le lithium se situe dans l'octaèdre sur un axe d'ordre 3. Ce dernier point implique un gradient de champ électrique axial et une valeur nulle du facteur d'asymétrie.

L'effet quadripolaire observé, très sensible à un environnement dissymétrique, peut donc raisonnablement être attribué au lithium octaédrique.

Cette hypothèse est fortement corroborée naturellement par les spectres de deux autres phases: la structure quadripolaire s'atténue pour  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$ , dans lequel la quantité de lithium en sites octaédriques diminue de moitié pour finalement disparaître dans

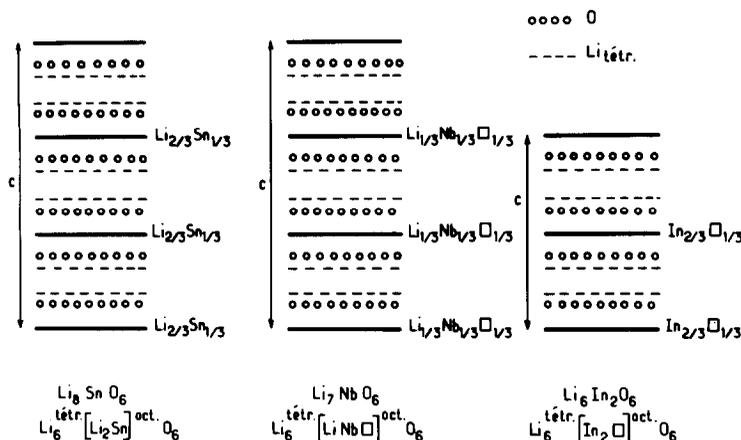


FIG. 8. Succession des couches dans les phases  $\text{Li}_6^{\text{tétr.}} [\text{Li}_u \text{A}_v \square_w] \text{O}_6^{\text{oct.}}$  avec  $A = \text{Sn, Nb, In}$  et  $u + v + w = 3$ .

$\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$ . Dans cette dernière phase tous les atomes de lithium présents sont en sites tétraédriques. Les couplages quadripolaires affectant le lithium en sites tétraédriques paraissent trop faibles pour provoquer un éclatement de la raie de résonance.

Pour  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$  à partir de 380°K les mouvements du lithium modulent les interactions dipolaires, ce que traduit l'apparition d'une raie fine à la fréquence  $\nu_0$ . Le temps de relaxation caractéristique de ce mouvement est alors inférieur à  $1/2\pi\nu_D$  ( $\nu_D = 12$  kHz, largeur de la raie centrale) soit à  $10^{-5}$  sec.

A basse température la raie centrale rassemble les contributions dipolaires des deux types de lithium, alors que les satellites ne concernent que les lithiums en sites octaédriques. L'apparition à température croissante d'une raie fine se superposant à la raie large à la fréquence  $\nu_0$  sans que l'on observe un rétrécissement des satellites semble indiquer que la mobilité est essentiellement due aux lithiums en sites tétraédriques.

Un calcul théorique donne aux seconds moments des lithiums octaédriques et tétraédriques dans  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$  les valeurs 9 et 2,6  $\text{G}^2$ . La diminution du second moment observé (environ 3  $\text{G}^2$ ) lors de l'apparition de la raie fine (380°K) semble donc correspon-

dre effectivement à la contribution des lithiums en site tétraédrique.

L'affaiblissement sans déplacement des satellites explique une diminution du temps d'occupation des sites octaédriques, donc un échange entre les deux types de lithium. L'existence de sites cationiques inoccupés au sein du réseau oxygéné permet naturellement de tels échanges.

A 480°K, température à laquelle le spectre quadripolaire disparaît pour céder la place à une raie fine unique, le temps caractéristique de saut des lithiums octaédriques est de l'ordre de  $1/2\pi\nu_Q$  ( $\nu_Q$  fréquence de couplage quadripolaire) soit  $10^{-6}$  sec. Cette valeur relativement grande est en bon accord avec la faible conductivité de  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$  (Tableau II). L'absence de sites lacunaires dans le sous-réseau cationique de  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$  en est bien entendu la première explication.

L'énergie d'activation déduite des fréquences et des températures de modulation des effets dipolaires et quadripolaires est comparée au Tableau I à celle provenant des mesures d'impédance complexe.

La relaxation nucléaire est principalement due aux effets quadripolaires. Les valeurs de  $T_1$  obtenues entre 350 et 500°K sont compatibles avec l'expression simplifiée ( $\omega_0\tau \gg 1$ ):  $T_1 = 20\omega_0^2\tau/3\nu_Q^2$  [Ib] où la valeur attribuée à

TABLEAU I  
COMPARAISON DES ÉNERGIES D'ACTIVATION (EN eV) OBTENUES PAR MESURES D'IMPÉDANCE COMPLEXE ET DE CELLES DÉDUITES<sup>a</sup>

Phases	E (eV)			Mesures de conductivité
	Ce travail			
	a	b	c	
Li <sub>8</sub> SnO <sub>6</sub>			0,31	0,91
Li <sub>7</sub> NbO <sub>6</sub>	0,26	0,21		0,64
Li <sub>6</sub> In <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		0,29		0,80

<sup>a</sup> (a) De la variation du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ , (b) de la variation de la largeur de raie, (c) des fréquences de modulation des effets dipolaires et quadripolaires.

$\nu_Q$  est égale à 84 kHz. Elles sont de l'ordre de la seconde, alors que l'expression relative à la relaxation dipolaire ( $T_1 = 4\Delta M_2 / 3\omega_0^2\tau$  [1a] avec  $\Delta M_2 = 11$  kHz) aboutit à un ordre de grandeur deux fois plus élevé.

## (2) La phase Li<sub>7</sub>NbO<sub>6</sub>

Étant donné la similitude des spectres de poudre des phases Li<sub>7</sub>NbO<sub>6</sub> et Li<sub>7</sub>SbO<sub>6</sub>, il est logique d'attribuer à Li<sub>7</sub>NbO<sub>6</sub> la structure proposée par Hauck à Li<sub>7</sub>SbO<sub>6</sub> (9). Dans le réseau de ces phases un site octaédrique seulement sur trois est occupé par le lithium, ce que symbolise l'écriture: Li<sub>6</sub><sup>tétr</sup>(LiNb □)<sup>oct</sup>O<sub>6</sub> ( $u = 1, v = 1, w = 1$ ).

Le couplage quadripolaire, moins important, est certainement lié à des distances lithium-oxygène plus homogènes dans les sites octaédriques. Seul un

TABLEAU II  
CONDUCTIVITÉS À 300 ET 500°K DES TROIS PHASES Li<sub>8</sub>SnO<sub>6</sub>, Li<sub>7</sub>NbO<sub>6</sub> ET Li<sub>6</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

	$\sigma_{300^\circ K}$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_{500^\circ K}$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
Li <sub>8</sub> SnO <sub>6</sub>	$3,7 \times 10^{-11}$	$4,7 \times 10^{-5}$
Li <sub>7</sub> NbO <sub>6</sub>	$2,1 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-4}$
Li <sub>6</sub> In <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$2,4 \times 10^{-10}$	$5,4 \times 10^{-5}$

affinement de la structure cristalline permettrait de justifier cette hypothèse.

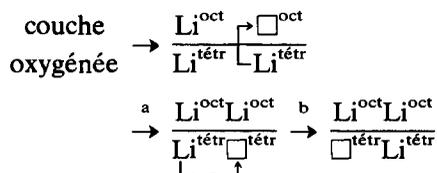
La plus faible intensité de l'épaule quadripolaire (Fig. 2) est due d'une part à la diminution de moitié des lithiums octaédriques, d'autre part à une conduction de type: Li<sup>oct</sup> → □<sup>oct</sup> sans doute au sein d'un même plan cationique, non négligeable même à basse température.

Le temps de relaxation peut être attribué à ce mécanisme. Les Figs. 6a et b regroupent l'évolution thermique de  $T_1$  et de la fréquence de saut  $\nu_s$  du lithium. Les deux droites obtenues donnent deux valeurs concordantes de l'énergie d'activation (Tableau I). La fréquence de saut est déduite de la largeur de la raie de résonance, dont l'évolution est tracée à la Fig. 4, grâce à l'expression (10):

$$\nu_s = \frac{\alpha \Delta \nu_{pp}}{\text{tg}[(\pi/2)(\Delta \nu_{pp}/\nu_D)^2]}$$

où la constante  $\alpha$ , qui est de l'ordre de l'unité, a été choisie égale à 1.

La structure cristalline suggère l'existence d'autres barrières de potentiel correspondant à des sauts de type a et b:



Le saut de type a, non diffusif, implique le franchissement d'une couche anionique. Il est plus difficile à réaliser, donc plus improbable que le mécanisme précédent, mais commande l'ensemble du processus (a, b). Le saut d'un ion lithium tétraédrique dans une lacune tétraédrique libérée est en effet aisé.

La conductivité de Li<sub>7</sub>NbO<sub>6</sub>, quarante fois plus élevée à 400°K que celle de Li<sub>8</sub>SnO<sub>6</sub>, traduit la facilité du mécanisme de la conduction coplanaire qui ne pouvait s'établir dans Li<sub>8</sub>SnO<sub>6</sub>.

Un autre argument en faveur du mécanisme diffusif bidimensionnel est le comportement en fréquence du temps de relaxation spin-réseau (Fig. 7).

Une diffusion isotrope de type BPP avec une seule barrière de potentiel conduit en théorie à une variation proportionnelle de  $T_1$  avec  $\omega_0^2$ . Le comportement observé (variation linéaire avec  $\omega_0^{1/2}$ ) se rapproche plutôt de celui de Follstaedt et Richards (11) dans  $\text{LiAlSiO}_4\beta$ . La conductivité est due dans  $\text{LiAlSiO}_4$  à des ions  $\text{Li}^+$  fortement corrélés dans des chaînes monodimensionnelles: le temps de relaxation spin-réseau est pratiquement indépendant de  $\omega_0$ .

Un calcul théorique des densités spectrales pour des ions fortement corrélés dans deux dimensions pourrait permettre de déterminer de manière plus précise le comportement de  $T_1$  en fonction de la fréquence. Il est raisonnable d'en attendre une variation linéaire en  $\omega_0^n$  avec  $0 < n < 2$ .

### (3) La phase $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$

Il n'existe plus, du moins à basse température, d'ions lithium en sites octaédriques dans cette phase symbolisée par la formulation  $\text{Li}_6^{\text{tétr}}(\text{In}_2\text{□})^{\text{oct}}\text{O}_6$  ( $u = 0, v = 2, w = 1$ ).

L'allure du spectre de résonance confirme cette répartition cationique du fait de l'absence de tout effet quadripolaire (Fig. 3a). L'énergie d'activation  $E$ , déterminée à partir de la variation thermique de la fréquence de saut (Fig. 9), est comprise entre celles de  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$  et de  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$  (Tableau I). La diffusion exigeant ici le saut d'un ion lithium d'un site tétraédrique dans un site octaédrique (le mécanisme (a) proposé pour  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$ ), il n'est pas surprenant de trouver une valeur de  $E$  supérieure à celle relative au mouvement planaire dans  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$ .

Les valeurs des temps de relaxation observées entre 300 et 400°K (quelques centaines de millisecondes) confirment ce mécanisme de diffusion, elles sont en effet intermédiaires entre celles relatives aux deux autres phases.

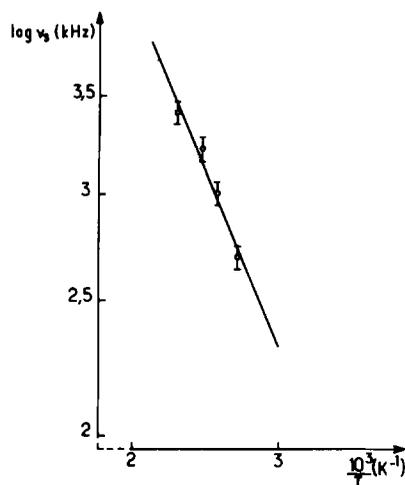


FIG. 9. Variation du logarithme de la fréquence de saut en fonction de l'inverse de la température absolue pour  $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$ .

## Conclusions

Les énergies d'activation déduites des études de RMN suivent, pour trois échantillons, la même évolution que celles obtenues par mesures de conductivité (Tableau I). On constate par contre un rapport d'environ un tiers entre les valeurs issues des deux méthodes. Ceci ne saurait nous surprendre, car la technique de résonance nucléaire est sensible à des mouvements, diffusifs ou non, de faible amplitude: les processus d'activation correspondants nécessitent donc une moindre énergie que ceux mis en évidence par conductivité. Un mouvement coopératif de diffusion des cations est nécessaire pour qu'il y ait conduction, alors qu'une simple mobilité locale de ces derniers sera détectable par RMN.

D'autres auteurs (12) ont déjà observé un rapport analogue entre les valeurs issues de la RMN et celles obtenues par conductivité.

Les valeurs relatives de ces énergies d'activation ainsi que l'évolution thermique des spectres de résonance permettent de préciser les mécanismes de conduction pour les matériaux envisagés.

On aurait pu penser à priori que, du fait de leur environnement propice à la diffusion, les lithiums tétraédriques affronteraient une barrière de potentiel moins élevée. Ce sont eux qui sont effectivement les ions les plus mobiles (13). Mais en fait, c'est surtout la présence de lacunes en sites octaédriques qui favorise la conduction. Il est significatif que  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$  qui possède autant de lacunes que d'atomes de lithium dans le sous-réseau octaédrique soit le matériau dont la conductivité est la plus forte et l'énergie d'activation la plus faible. En revanche l'absence de lacunes octaédriques est rédhibitoire:  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ , qui en est exempt, est le matériau aux performances les plus faibles. Le comportement intermédiaire de  $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$  s'explique par la présence de lacunes octaédriques.

Cette étude sera poursuivie sur de nouveaux matériaux de cette famille élaborés au laboratoire.

### Remerciement

Nous remercions la DRET pour l'aide matérielle qu'elle a apportée à ce travail.

### Bibliographie

1. C. DELMAS, A. MAAZAZ, F. GUILLEN, C. FOUASSIER, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.*, **14**, 619 (1979).
2. E. R. ANDREW ET D. P. TUNSTALL, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1 (1961).
3. M. I. GORDON ET M. J. R. HOCH, *J. Phys. C*, **11**, 783 (1978).
4. N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL, ET R. V. POUND, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
5. R. HOPPE ET M. BRAUN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **433**, 181 (1977).
6. F. STEWNER ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **374**, 239 (1970).
7. J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
8. A. ABRAGAM, "Les principes du magnétisme nucléaire," Presse Univ. de France (1961).
9. J. HAUCK, *Z. Naturforsch. B* **24**, 252 (1969).
10. F. A. RUSHWORTH ET D. P. TUNSTALL, "Nuclear Magnetism Resonance," Gordon and Breach, New York (1961).
11. D. M. FOLLSTAEDT ET P. RICHARDS, *Phys. Rev.* **37**, 1571 (1976).
12. G. VILLENEUVE, P. ECHEGUT, J. M. REAU, A. LEVASSEUR, ET J. C. BRETHOUS, *Solid State Chem.*, en cours de parution.
13. P. HAGENMULLER ET W. VAN GOOL (Eds.), "Solid Electrolytes," Academic Press, New York (1978).