

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Na
В ТВЕРДОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ $Na_x(Ti, Mg)_2(O, F)_4$
С ОДНОМЕРНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ**

В.И.Симонов, А.М.Голубев, А.А.Русаков

По рентгеновским дифракционным данным от монокристалла установлено распределение катионов Na в каналах проводимости соединения $Na_{0,82}(Ti_{1,20}Mg_{0,80})(O_{3,22}F_{0,78})$ при температурах 153 и 293 К.

Своеобразие физических свойств и практическое использование кристаллических ионных проводников привлекают к ним внимание исследователей [1]. В работе [2] при изучении системы $Na_2O - NaF - MgO - TiO_2$ получен ряд монокристаллов нестехиометрической фазы состава $Na_xMg_yTi_{2-y}O_{4-2y+x}F_{2y-x}$. Одномерная проводимость по катионам Na, измеренная в этих монокристаллах И.Н.Беляевым, В.Э.Дугиным и В.Б.Налбандяном при температурах до 670 К, достигает $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (энергия активации 0,3 – 0,5 эВ). Атомные структуры кристаллов такого типа исследовались ранее [3, 4]. Как видно из рис.1, (Ti, Mg)-октаэдры, соединяясь общими ребрами и вершинами, составляют каркас структуры, который пронизан сквозными двуствольными каналами. Именно в этих каналах и располагают-

ся катионы Na, обеспечивающие проводимость. Указанное выше значение проводимости относится к направлению вдоль каналов. Проводимость в перпендикулярных направлениях ниже не менее чем на три порядка.

Задача данной работы состоит в установлении по рентгеновским экспериментальным данным распределения катионов Na в каналах проводимости при комнатной 293 К и азотной 153 К температурах. Для решения задачи использовались разностные распределения электронной плотности в кристаллах [5]. Интегральные интенсивности рентгеновских дифракционных отражений измерялись на одном обточенном в шарик образце ($d = 0,20 \pm 3$ мм; Mo – излучение, плоский графитовый монокроматор, метод $\theta / 2\theta$ сканирования) в автоматических рентгеновских дифрактометрах. При азотной и комнатной температурах были измерены соответственно 1206 и 1224 независимых дифракционных отражения с $I > 3\sigma_I$ и $\sin\theta/\lambda \leq \leq 0,99 \text{ \AA}^{-1}$. Заключительные факторы расхожести между экспериментальными и вычисленными по уточненной модели структуры модулями структурных амплитуд составили для низкой и комнатной температур 4,2 и 3,6%. Уточнение структурных параметров проводилось методом наименьших квадратов с учетом аномального рассеяния рентгеновских лучей веществом и вторичной экстинкции по Захариасену [6].

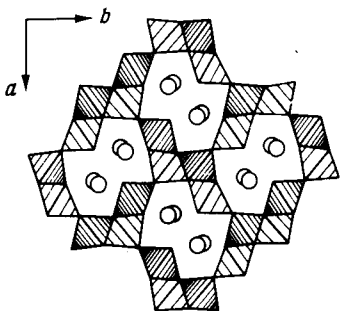


Рис1. Проекция атомной структуры $\text{Na}_{0,82}(\text{Ti}_{1,20}\text{Mg}_{0,80})(\text{O}_{3,22}\text{F}_{0,78})$ на плоскость ab элементарной ячейки кристалла

Исследуемый образец характеризуется составом $\text{Na}_{0,82}(\text{Ti}_{1,20}\text{Mg}_{0,80})(\text{O}_{3,22}\text{F}_{0,78})$, размерами элементарной ячейки $a = 9,238$ (1), $b = 11,333$ (2), $c = 2,9192$ (3) Å при $T = 153$ К и федоровской группой ромбической симметрии $Pna2_1$. В этой элементарной ячейке содержатся четыре формульных единицы указанного выше состава. При этом 8 кристаллографических позиций в элементарной ячейке заселены 4,80 атомами Ti и 3,20 атомами Mg. Первой задачей было установление размещения в структуре этих катионов. Рассеивающая способность для рентгеновского излучения у атомов Ti и Mg существенно различается ($Z_{\text{Ti}} = 22$, $Z_{\text{Mg}} = 12$). С точностью нашего эксперимента никакого упорядочения в размещении атомов Ti и Mg по 8-ми кристаллографическим позициям обнаружить не удалось. Все эти позиции заселены статистическиодинаковыми "атомами" ($\text{Ti}_{0,60}\text{Mg}_{0,40}$). Из-за малого различия в рассеивающей способности атомов O и F ($Z_{\text{O}} = 8$, $Z_{\text{F}} = 9$) попыток их дифференциации в структуре не предпринималось.

Локализация атомов Na проводилась по разностным распределениям электронной плотности, с которых удалялись все атомы за исключением натрия. Для элиминирования волн обрыва ряда на экспериментальном распределении электронной плотности в кристалле соответствующие коэффициенты Фурье модифицировались σ -множителями [7]. На рис.2 приведены двумерные сечения разностной электронной плотности вдоль каналов проводимости структуры при температурах 153 К (а) и 293 К (б). На этих сечениях (особенно на низкотемпературном) четко видны два места в каналах проводимости, где концентрируются атомы Na. Характер электронной плотности на рис.2 свидетельствует о различной степени заселенности атомами Na двух позиций. Дальнейшее уточнение структурных параметров осуществлялось методом наименьших квадратов [6].

Для температуры 153 К коэффициенты заселенности положений Na (1) и Na (2) оказались соответственно равными 0,64 (1) и 0,18 (1). При этом расстояние между ними составило всего 1,29 Å, что полностью исключает одновременное нахождение пары атомов Na в соседних позициях. Суммарная заселенность этих двух кристаллографических положений, оставаясь меньше единицы, допускает подобную ситуацию. При переходе к более высокой температуре 293 К заселенность положений Na (1) и Na (2) оказалась соответственно 0,55 (3) и 0,28 (3). Другими словами, при повышении температуры имеет место выравнивание распределения катионов Na вдоль канала проводимости. Практическое совпадение суммы заселенностей для двух экспериментов при независимом определении всех четырех коэффициентов

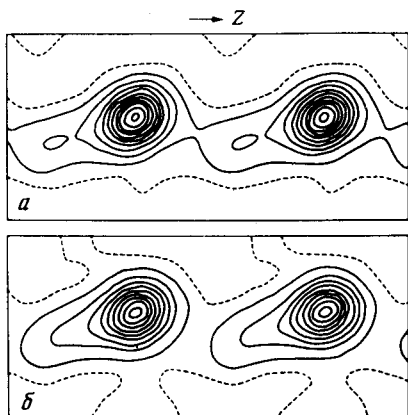


Рис.2. Двумерное сечение разностной электронной плотности, показывающее распределение атомов Na в каналах проводимости: а – $T = 153$ К, плоскость $7,696x - 6,269y = 2,379$; б – $T = 293$ К, плоскость $7,352x - 6,940y = 2,170$

служит дополнительным аргументом в пользу надежности полученных результатов. Уточнение параметров атомной модели кристалла проводилось с учетом анизотропии тепловых колебаний атомов в гармоническом приближении. Эллипсоиды тепловых колебаний атомов Na (1) и особенно Na (2) оказались сильно вытянутыми: их главные оси при $T = 293$ К соответственно равны 0,52; 0,38; 0,24 Å и 1,52; 0,38; 0,19 Å. Для сравнения укажем, что аналогичные параметры тепловых колебаний атомов (Ti, Mg) (1) и (Ti, Mg) (2) составляют 0,22; 0,21; 0,18 Å и 0,26; 0,22; 0,18 Å. Максимальные оси эллипсоидов тепловых колебаний атомов Na (1) и Na (2) по направлению отклоняются от оси канала соответственно на 33 и 16°. Естественно думать, что эти отклонения указывают на зигзагообразный характер движения ионов Na по каналу в процессе проводимости. Следует подчеркнуть и чрезмерную величину 1,52 Å для максимальной оси эллипсоида тепловых колебаний атома Na (2). Она указывает на то, что принятая нами модель не отражает всех особенностей поведения атомов Na в кристалле: возможное "застревание" этих атомов в других местах канала, отклонение характера теплового движения атомов натрия от гармонического, в пределе перескоки атомов Na из одной позиции в другую. Однако, попытки усложнить уточняемую модель атомной структуры исследуемого кристалла при доступной нам точности дифракционного эксперимента к физически оправданным результатам не привели.

Авторы благодарят В.Э.Дугина и В.Б.Налбандяна за образцы монокристаллов любезно переданные нам для исследований.

Литература

1. Solid Electrolytes. ed P.Hagenmuller, W.Van Gool. Academic Press, New York, 1978, 560.
2. Налбандян В.Б., Беляев И.Н., Межжорина Н.В. Ж. неорганической химии, 1979, т. XXIV, 3207.
3. Muttte W.G., Reid A.F. Acta Cryst., 1968, B24, 5.
4. Mayer M., Perez G. C.R. Academ. Sci., 1974. C278,

5. Шевырев А.А., Мурадян Л.А., Симонов В.И. Письма в ЖЭТФ, 1979, 30, 107.
6. Мурадян Л.А., Симонов В.И. Кристаллография, 1974, 19, 1148.
7. Шевырев А.А., Симонов В.И. Кристаллография, 1981, 260 36.

Институт кристаллографии
им. А.В.Шубникова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
26 ноября 1981 г.
