

ИЗУЧЕНИЕ ТИПА ИОНА ОТВЕТСТВЕННОГО ЗА ПЕРЕНОС В ДВОЙНОМ ВАНАДАТЕ $\text{Na}_3\text{DyV}_2\text{O}_8$

Разгуляева В.М., Леонидова О.Н.

Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Двойной ванадат $\text{Na}_3\text{DyV}_2\text{O}_8$ относят к семейству сложных оксидов $\text{M}_3\text{MeX}_2\text{O}_8$ (M – щелочной металл, $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Bi}, \text{Sc}, \text{Y}$, редкоземельный элемент, $\text{X} = \text{P}, \text{V}, \text{As}$) с глазеритоподобной структурой, как у природного минерала $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$. Наличие в структуре изолированных друг от друга ванадиевых тетраэдров VO_4 , между которыми размещаются катионы R^{3+} и Na^+ , и наличие междоузельных позиций между позициями, занятыми натрием, способствуют образованию непрерывных путей для миграции ионов натрия.

Ванадат $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$ полученный методом твердофазного синтеза имеет моноклинную структуру (пространственная группа $\text{P}2_1/\text{n}$) с параметрами элементарной ячейки для $a = 5,497 \text{ \AA}$, $b = 9,795 \text{ \AA}$, $c = 7,231 \text{ \AA}$ и $\beta = 92,84^\circ$ для $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$.

Рентгенографическую аттестацию проводили с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с $\text{CuK}\alpha$ – излучением. Структурные параметры рассчитывали методом Ритвелда с помощью программного пакета FULLPROF. Электропроводность измеряли методом импедансной спектроскопии с использованием анализатора Solatron 1260 в интервале частот $1\text{--}10^6$ Гц. Термическое расширение образцов исследовали на dilatометре LINSEIS L75V в интервале $30\text{--}1150^\circ\text{C}$. Термический анализ проводили на воздухе с использованием термоанализатора Setaram.

Температурные зависимости электропроводности ванадата $\text{Na}_3\text{DyV}_2\text{O}_8$ имеют активационный характер. Резкое повышение электропроводности около 770°C для $\text{Na}_3\text{DyV}_2\text{O}_8$ обусловлено фазовым переходом из моноклинной (пр. гр. $\text{P}2_1/\text{n}$) в тригональную (пр. гр. $\text{P}\text{--}3\text{m}$) структуру типа глазерита. Энергия активации электропроводности до и после фазового перехода примерно одинакова и составляет $1,0 \text{ эВ}$ для $\text{Na}_3\text{DyV}_2\text{O}_8$. Фазовый переход является причиной скачков на температурных зависимостях относительного удлинения и коэффициента термического расширения. Так как полиэдры NaO_n в моноклинной структуре связаны между собой обширными междоузлиями, становится возможным перенос ионов Na^+ по междоузельному механизму. В структуре глазерита натриевые полиэдры соединены между собой прямоугольными гранями, поэтому электропроводность в результате фазового перехода и расширения решетки увеличивается примерно в два раза. Наличие низкочастотного хвоста на годографах импеданса указывает на ионную природу проводимости при использовании ионно-блокирующих электродов. Методом Тубандта установлен униполярный перенос заряда в $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$ катионами Na^+ . Ионные числа переноса составили $t_i \sim 1$.