

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 537.311.32+548.4

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ
МОНОКРИСТАЛЛА КУБИЧЕСКОЙ НАТРИЙ-ВОЛЬФРАМОВОЙ
БРОНЗЫ $\text{Na}_{0.69}\text{WO}_3$ © 2011 г. И. В. Исаков, А. И. Калюканов, **В. Л. Волков***, Р. П. Озеров, Л. Е. Фыкин

Филиал ФГУП “НИФХИ им. Л.Я. Карпова”, Обнинск

E-mail: ngkolin48@mail.ru

*Институт химии твердого тела, Екатеринбург

Поступила в редакцию 22.09.2010 г.

Приведены результаты уточнения атомного строения монокристалла одной из четырех фаз $\text{Na}_{0.69}\text{WO}_3$, существующей ниже 293 К, по нейтронным дифракционным данным. Реактор ВВР-ц (филиал “НИФХИ им. Л.Я. Карпова”), $\lambda = 1.168 \text{ \AA}$, вклад $\lambda/2 < 0.8\%$, $\sin\theta/\lambda \leq 0.812$, $T = 288 \text{ К}$, кристалл-сфера $\varnothing = 4.4 \text{ мм}$. Кубическая элементарная ячейка, $a = 7.672 \text{ \AA}$, пр. гр. $Im\bar{3}$, $z = 8$, $\mu = 1.9 \text{ мм}^{-1}$. Уточнена атомная структура $\text{Na}_{0.69}\text{WO}_3$ (198 независимых отражений) с учетом анизотропии тепловых колебаний ($R_w = 4.0\%$). Уточнен стехиометрический коэффициент Na (0.69). Обнаружено искажение кристаллической структуры, характеризующееся смещением атомов кислорода (0; 0.2609(2); 0.2391(2)) от идеальных перовскитовых позиций (0, 1/4, 1/4), приводящее к удвоению периода решетки идеального перовскита. Смещения атомов кислорода можно описать поворотами кислородных октаэдров на 3.58° вокруг направления [111]. Структура остается кубической из-за одинаковости поворотов октаэдров относительно всех трех перовскитовых кубических осей.

ВВЕДЕНИЕ

Соединение $\text{Na}_{0.69}\text{WO}_3$ относится к классу оксидных бронз, обладающих комплексом физических (электрохромных, сверхпроводящих, суперionных) свойств [1–4], которые могут зависеть от структурных особенностей этих соединений, многие из которых имеют структуру перовскита.

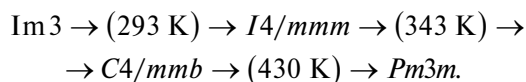
Атомное строение других представителей этого структурного класса — сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков — интенсивно исследовалось довольно длительное время. Проявление различных физических свойств связывается с определенными искажениями идеальной перовскитной структуры. Возможны три вида искажений идеальной структуры перовскитов: смещение катионов из идеальных позиций, приводящее к сегнетоэлектричеству; искажения кислородного октаэдра и повороты кислородного октаэдра вокруг одной или нескольких осей четвертого порядка. В [5] предложена классификация поворотов кислородных октаэдров в перовскитах и показано, как эти повороты связаны с симметрией элементарной ячейки.

Все возможные повороты октаэдров приводят к 23 пространственным группам. Из них 14 — вызваны поворотами вокруг трех осей типа [100], шесть — вокруг двух поворотных осей, две группы — вокруг единственной поворотной оси, одна группа — без поворотов — идеальный перовскит. В связи с многообразием вариантов пространственных групп при изучении структур перовскитов

специальные усилия должны быть направлены на поиск и запись слабых разностных отражений, находящихся на полуцелых плоскостях обратной ячейки. В [5] приведен обширный перечень соединений, определенных рентгеновским методом как идеальные перовскиты, и предложено заново определить их структуру, что представляет в рентгеновском случае непростую задачу, так как вклад в дифракционную картину рассеяния легких атомов незаметен на фоне тяжелых атомов W.

Наилучшие возможности для решения этой проблемы имеет нейтронографический метод.

Подробно вольфрамовые бронзы Na_xWO_3 ($x = 0.62, 0.81, 0.94$) изучены в [6]. В интервале температур от 253 до 493 К были обнаружены четыре фазы, сингонии которых расположены в следующей последовательности:



В обозначениях [5] они описываются вырождением 3-поворотной системы октаэдров кислорода, присутствующей в группе $Im\bar{3}$ (обозначение $a^+a^+a^+$), с периодами ячейки $a = 2a_p = 2b_p = 2c_p$, $z = 8$ в структуру с двумя поворотами в группе $I4/m\bar{m}m$ ($a^+a^+a^0$), $c = 2a_p$, $a = 2b_p = 2c_p$, $z = 8$, с одним поворотом в группе $C4/mmb$ ($a^0a^0a^+$) $c = c_p$, $a = 2a_p = 2b_p$, $z = 4$ и, наконец, в высокотемпературную структуру (идеальный перовскит) $Pm\bar{3}m$

$(a^0 a^0 a^0)$, $z = 1$, не имеющую поворотных искажений октаэдров (или нулевой поворот).

Сами структуры были определены позднее [7] методом порошковой нейтронографии высокого разрешения. Однако, учитывая большое количество варьируемых параметров (до 38), представляет несомненный интерес независимое определение структуры натрий-вольфрамовой бронзы методом нейтронографии монокристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез образцов. В качестве исходных реагентов использовали Na_2WO_4 , WO_3 марки ос. ч. и порошок металлического W с содержанием основного вещества 99.9%. Стехиометрическую смесь этих соединений, взятых согласно реакции $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 0.67\text{WO}_3 + 0.33\text{W} \rightarrow \text{Na}_x\text{WO}_3$, в алуновом тигле помещали в вакуумную печь и при остаточном давлении 10^{-2} мм рт.ст. нагревали до температуры 1223–1273 К, выдерживая при этой температуре в течение 1 ч. Охлаждали со скоростью 1 град/мин до 973 К, а затем с произвольной скоростью – до комнатной температуры. Полученные кристаллы обрабатывали горячей водой для удаления Na_2WO_4 и 10%-ным раствором NaOH, тщательно промывали водой и сушили на воздухе. Примерное содержание натрия в монокристалле ($x \sim 0.69$) определено по графику зависимости параметра элементарной ячейки Na_xWO_3 от содержания натрия, приведенному в [8].

Набор отражений проводился на 4-кружном автоматическом нейтронном дифрактометре на базе гониометра Huber, установленном на горизонтальном канале реактора ВВР-ц (“НИФХИ им. Л.Я. Карпова”, Обнинск) [9]. Использовался монохроматический пучок нейтронов с $\lambda = 1.168 \text{ \AA}$ от монокристалла меди (331) с мозаичностью $20'$; плотность потока $\approx 10^5$ нейтрон/с · см², вклад $\frac{\lambda}{2} = 0.8\%$, $\frac{\sin \theta}{\lambda_{\max}} \leq 0.810$, температура съемки 288 К.

Отражения нейтронов от плоскостей монокристалла Na_xWO_3 представляли следующую картину: очень сильные отражения, соответствующие структуре идеального перовскита с пр. гр. $Pm3m$, показывающие, что структура не сильно отличается от регулярной “перовскитовой” структуры, и слабые отражения от полущелых плоскостей обратной решетки идеального перовскита. Таким образом, элементарная ячейка обнаруженной структуры содержит восемь единиц Na_xWO_3 с $a = 2a_\gamma$, где a_γ является параметром элементарной ячейки идеального перовскита. Систематические погасания отражений (hkl) при $h + k + l = 2n + 1$ приводят к возможным пр. гр. $Im3m$, $I43m$, $I3m$.

Таблица 1. Экспериментальные массивы отражений

Пространственная группа	$Pm3m$	$Im3m$	$Im3$
Основные отражения	781	781	781
Сверхструктурные отражения		1011	1792
Основные + сверхструктурные	784	1792	2573
Независимые отражения	44	121	198
R_{sig}	0.0060	0.0105	0.0145
R_{eqv}	0.0306	0.0406	0.0452

Массивы отражений, приведенные в табл. 1, получены в раздельной съемке основных отражений по полной сфере (для уточнения бронзы по модели идеального перовскита, пр. гр. $Pm3m$) и сверхструктурных отражений для уточнения модели в пр. гр. $Im3m$ и $Im3$ по массивам с общими отражениями (основные + сверхструктурные).

В настоящее время известны три модели структуры бронзы, предлагаемые различными авторами.

Модель структуры Na_xWO_3 с пр. гр. $Pm3m$ является идеальной, т.е. неискаженной перовскитовой структурой (все атомы Na, W, O – в частных положениях). Такая структура бронзы существует как фаза при $T > 430 \text{ К}$ [6]. Для исследуемого образца реально существующая искаженная перовскитовая структура при слабых сверхструктурных отражениях мало отличается от идеальной перовскитовой структуры. Уточнение структуры нашего образца в пр. гр. $Pm3m$ полезно для оценки степени этого различия

Модель структуры Na_xWO_3 с пр. гр. $Im3m$ предложена в [10] и учитывает наличие слабых сверхструктурных отражений. Она получена в единственном нейтрон-дифракционном исследовании монокристалла ($R = 17\%$). В данном исследовании была проверена эта модель.

Модель структуры Na_xWO_3 с пр. гр. $Im3$ предложена в [7], как одна из четырех фаз Na_xWO_3 , существующая ниже 293 К. Использован метод нейтронной дифракции на порошковом образце с $R_w = 5.6\%$. Эта модель наиболее вероятна для данного монокристалла. Основные кристаллографические характеристики даны в табл. 2.

Расчет структуры проводился по комплексу программ CSD полноматричном МНК в анизотропном приближении.

При анализе массива отражений присутствия возможного двойникования в образце не обнаружено. Можно полагать, что в нашем монокристалле размеры и распределение доменов двойников таково, что усредненная структура кристалла может рассматриваться как изометрическая, хотя имеются некоторые указания из оптических исследований на наличие двойникования в таких соединениях

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры кристалла $\text{Na}_{0.69}\text{WO}_3$

Сингония, пр. гр., Z	Кубическая, $Im\bar{3}$, 8
a , Å	7.672 (3)
V , Å ³	451.6 (5)
D_x , г/см ³	7.327
Излучение, λ , Å	N -ray, 1.168
μ , мм ⁻¹	1.9
T , К	288
Размер образца, мм	4.4
Дифрактометр	HUBER
Тип сканирования	$\omega/2\theta$
θ_{\max} , град	72
Пределы h, k, l	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-12 \leq l \leq 12$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{int}/c I > 3\sigma(I)$ (N_2)	2573/198, 0.0145/197
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	14
Весовая схема	$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0000F^2) \times$ $\times (1 - \exp(-0.0 * (\sin\theta)^2))$
Факторы недоверности:	
wR_2 по N_1	0.0727
R_1 по N_2	0.0405
S	4.990
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, $\times 10^{-12}$ см/Å ³	0.06/−0.04
Программы	CSD (Crystal Structure Determination)

[11]. При уточнении структур всех моделей была введена поправка на поглощение ($\mu = 1.9$ мм⁻¹).

Исследовано также влияние экстинкции, определяемой по шаговому методу, на сходимость результатов уточнения для всех моделей. Испытаны экстинкции по Захариасену (вторичная) и по Беккер–Коппенсу (вторичная и первичная). Наилучший результат для модели $Pm\bar{3}m$ по сходимости уточнения ($R_w = 1.56\%$) дала вторичная экстинкция по Беккер–Коппенсу [12] (вторичная экстинкция, тип 1, гауссово распределение блоков), при уточнении с экстинкцией по Захариасену [13] $R_w = 2.5\%$.

Результаты уточнения структуры пр. гр. $Pm\bar{3}m$ приведены в табл. 3. Модель $Pm\bar{3}m$ – модель идеального перовскита. Вторичная экстинкция определена пошаговым методом: $\text{ext} = 685$, $\sigma = 23$, $\text{RMS} = 85''$.

Таблица 3. Атомные параметры бронзы Na_xWO_3 ($x = 0.69$) в пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $a = 3.836$ Å, $R_w = 1.54\%$. Уточненные модели идеального перовскита

Химические элементы, входящие в состав бронзы	X	Y	Z	B (Å ²)	G
Na	0	0	0	1.36	0.66
W	0.5	0.5	0.5	0.32	1
O	0.5	0.5	0	1.27	1

По основным отражениям (табл. 1) для бронзы проведено уточнение некоей идеальной перовскитовой структуры (табл. 3) с кубической ячейкой с $a = 3.836$ Å, пр. гр. $Pm\bar{3}m$. Полученный небольшой фактор расходимости $R_w = 1.56\%$ означает, что основные отражения для бронзы $F_{\text{экс}}$ с высокой точностью соответствуют $F_{\text{выч}}$ для идеального перовскита, для которого все атомы (Na, W, O) находятся без смещений в частных позициях, и поэтому не возникает сверхструктурных отражений. Опосредованно это означает: во-первых, малый вклад сверхструктурных отражений в общее рассеяние бронзы, который при прямой оценке общих энергий рассеяния по интенсивностям основных и сверхструктурных отражений дает их соотношение 10:1; во-вторых, сверхструктурные отражения своим появлением в моделях реальной бронзы обязаны смещением лишь атомов кислорода из частных положений.

Относительная малая интенсивность сверхструктурных отражений позволяет их регистрировать наиболее эффективно на нейтронном излучении вследствие большой доли (70%) в общем нейтронном рассеянии атомов кислорода по сравнению с малым вкладом рассеяния кислорода (7%) в рентгеновском эксперименте, при котором они почти незаметны. Это создает принципиальное обоснование использования нейтронографии для исследования бронзы, а также необходимости пересмотра подобных ей структур при их отнесении к идеальным перовскитам рентгеновским методом [5].

Уже на стадии уточнения модели $Im\bar{3}m$ с двумя атомами кислорода, расположенными статистически в двух неэквивалентных позициях, и одним атомом Na в одной позиции (табл. 4) обнаружилась ее недостаточная адекватность экспериментальным данным, проявившаяся в необходимости поочередного встраивания в модель O1 и O2 с их последующим уточнением. Дальнейшее уточнение структурных параметров модели до окончательного значения фактора расходимости $R_w = 11.4\%$ также потребовало соблюдения строгого критерия очередности уточняемых параметров соответственно их вкладу в структурный функционал. Результаты расчета структуры в пр. гр. $Im\bar{3}m$

Таблица 4. Атомные параметры Na_xWO_3 ($x = 0.70$) в пр. гр. $Im3m$, $a = 7.672 \text{ \AA}$, $R_w = 11.4\%$

Химические элементы	X	Y	Z	$B (\text{Å}^2)$	G
6Na в 6(b)	0.0	0.5	0.5	1.7(2)	0.93(4)
8W в 8(c)	0.25	0.25	0.25	0.35(4)	1.00(2)
12O1 в 48(k)	0.242(2)	0.242(2)	0.0132(12)	0.84(11)	0.25(1)
12O2 в 48(k)	0.2612(15)	0.2612(15)	0.010(2)	1.23(14)	0.25(1)

Таблица 5. Атомные параметры бронзы Na_xWO_3 ($x = 0.69$) в пр. гр. $Im3$, $a = 7.672 \text{ \AA}$, $R_w = 4.00\%$

Химические элементы	X	Y	Z	$B (\text{Å}^2)$	G
Na1 в 2(a)	0.0	0.0	0.0	2.38(13)	0.80(4)
Na2 в 6(b)	0.0	0.500	0.500	2.17(17)	0.65(1)
W в 8(c)	0.250	0.250	0.250	0.33(1)	1.0
O _{I/II/III} в 24(g)	0.0	0.2609(2)	0.2391(2)	0.88(2)	1.0

приведены в табл. 3. Вторичная экстинкция подобранная пошаговым методом: $\text{ext} = 855$, $\sigma = 24$, $\text{RMS} = 68''$.

Результаты расчета структуры в пр. гр. $Im3$ приведены в табл. 5. Вторичная экстинкция, определенная пошаговым методом и уточненная на заключительном этапе: $\text{ext} = 808$, $\sigma = 23$, $\text{RMS} = 72''$.

Искажение идеальной перовскитовой структуры характеризуется следующим образом. Кислородные октаэдры развернуты как целое относительно кубических осей. Смещение атомов кислорода при повороте октаэдра $\sim 0.12 \text{ \AA}$, угол поворота относительно каждой осей куба $\sim 2.5^\circ$. Деформация расстояний внутри каждого октаэдра незначительна ($\sim 0.005 \text{ \AA}$). Такой поворот октаэдров приводит к удвоению параметров элементарной ячейки перовскита и появлению сверхструктурных отражений, ничтожно слабых при рентгенографической съемке, а в случае нейтронографии составляющих не более 4% от интенсивностей основных отражений.

В [14–17] проблема октаэдрических поворотов в простых перовскитах рассматривалась с использованием теоретико-групповых методов.

Согласно [15], фазовые превращения при поворотах октаэдров трактуются в рамках смягчения мод колебаний, приводящих к смещению атомов из частных положений, которые они занимают в идеальном перовските, и вклад каждой колебательной моды в амплитуду колебаний атомов кислорода может быть описан некой силовой величиной W в терминах смещения атомов из высокосимметричных позиций:

$$W = \left[\frac{V}{V'} \right] \sum_{\lambda\kappa} m_{\kappa} u^2(\lambda\kappa, qR), \quad (1)$$

обозначения стандартные [14].

В [7] величина W из соотношения (1) получилась равной $1.14 \text{ аму}\text{Å}^2$. Расчеты по нашим координатам показывают значение $0.67 \text{ аму}\text{Å}^2$, которое, по-видимому, обусловлено более низкой температурой измерения кристалла и большим

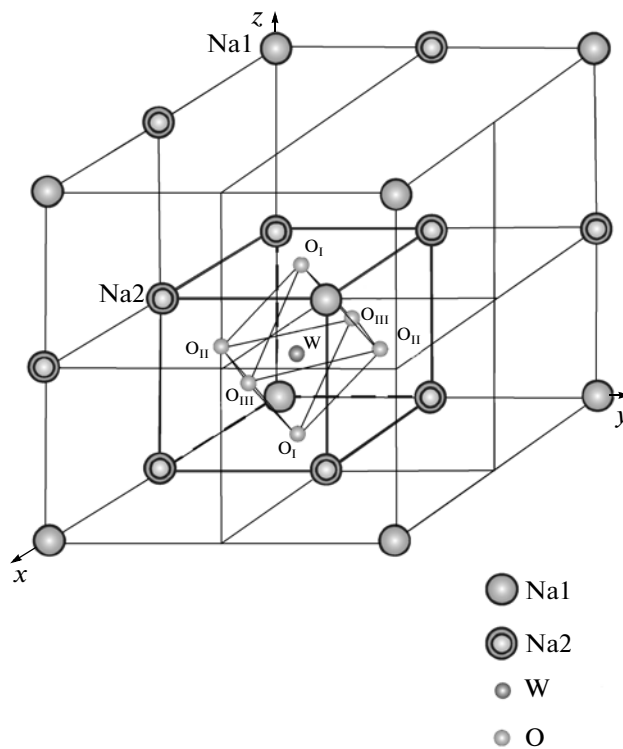


Рис. 1. Сверхструктурная ячейка бронзы $\text{Na}_{0.69}\text{WO}_3$ с пр. гр. $Im3$ $a = 7.672 \text{ \AA}$. Выделена 1/8 часть элементарной ячейки.

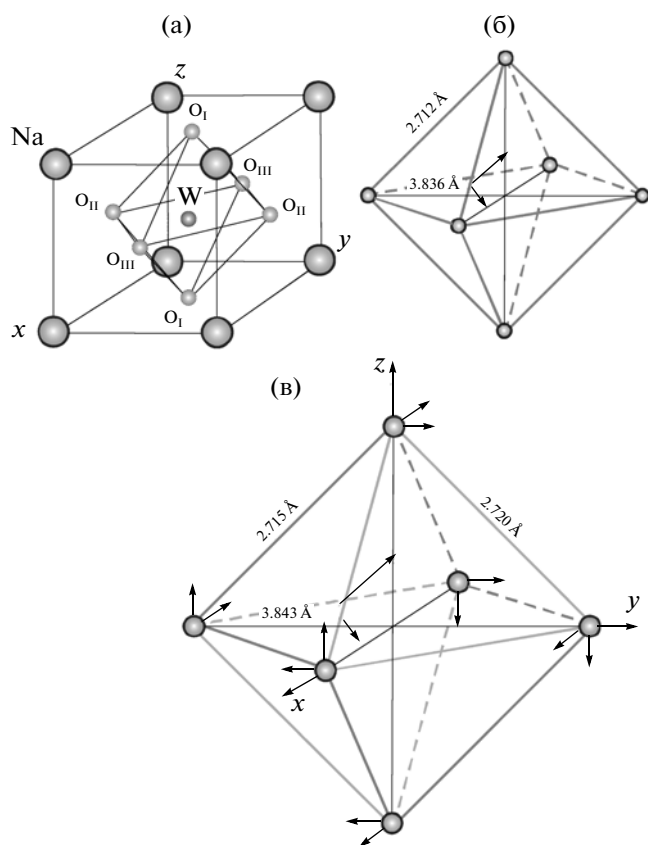


Рис. 2. Идеальная перовскитовая ячейка для бронзы с пр. гр. $Pm3m$, $a = 3.836 \text{ \AA}$ (а); б – неискаженный октаэдр; в – кислородный октаэдр в структуре бронзы $\text{Na}_{0.69}\text{WO}_3$ пр. гр. $Im3$. Указаны смещения атомов и искажения октаэдра.

удалением этой точки от температуры фазового перехода кубической фазы ($Im3$) в тетрагональную ($I4/mmm$), равной 293 К.

Металлическая проводимость изучаемого соединения, по данным [7], по-видимому, обусловлена теми же причинами, что и в изоморфном ему соединении $\text{D}_{0.53}\text{WO}_3$, а именно тем, что электронный газ, предпочитающий изотропные структуры, экранирует дальнедействующие кулоновские силы, которые могут привести к смещению ионов вольфрама, как это происходит в большинстве непроводящих перовскитов.

ВЫВОДЫ

Уточнена структура бронзы $\text{Na}_{0.69}\text{WO}_3$ по двум моделям. В пр. гр. $Im3m$ [5] содержатся два атома кислорода в двух неэквивалентных положениях и один атом натрия в одном эквивалентном положении. Для нее $R_w = 11.4\%$.

Вторая модель $Im3$, предложенная в [7], содержит 24 атома кислорода в одном эквивалентном положении и два атома натрия в разных эквивалентных положениях. Для нее $R_w = 4.0\%$. По фак-

тору расходимости принята модель в пр. гр. $Im3$ как наиболее адекватная нашему монокристаллу бронзы.

В рамках принятой модели определен состав исследуемого монокристалла $\text{Na}_{0.69}\text{WO}_3$ расчетом стехиометрического коэффициента для Na по заселенности и кратности позиций Na1 и Na2, $x = 0.69$. Не обнаружено упорядочения ионов натрия и вакансий в позициях $2a$ и $6b$.

Искажение кубической структуры бронзы $Im3$ характеризуется отклонением координат атомов кислорода (0; 0.2609(2); 0.2391(2)) от идеальных перовскитовых позиций (0, 1/4, 1/4). Смещения атомов кислорода до 0.12 Å можно описать равными поворотами октаэдров около каждой оси ячейки на 2.5° или общим поворотом на 3.58° около направления [111]. Изменения межатомных расстояний в октаэдре малы (не более 0.005 Å).

Редкая особенность структуры исследуемого образца монокристалла бронзы в том, что эта структура, будучи искаженной перовскитовой, является кубической вследствие одинаковости искажений (поворотов кислородных октаэдров) относительно всех трех перовскитовых кубических осей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Озеров Р.П.* // Успехи химии. 1955. Т. XXIV. Вып. 8. С. 951.
2. *Cava R.J., Batlogg B. et al.* // J. Less Common Metals. 1990. V. 164. № 1–2. P. 749.
3. *Passerini S., Scrosati B., Gorenstein A. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 11. P. 3394.
4. *Гуревич Ю.А., Харкац Ю.И.* // Суперионные проводники. М.: Наука. Физматлит, 1992. С. 234.
5. *Glazer A.M.* // Acta Cryst. B. 1972. V. 28. P. 3384.
6. *Clarke R.* // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. P. 1550.
7. *Darlington C.N.W., Hriljac J.A., Knight K.S.* // Acta Cryst. B. 2003. V. 59. P. 584.
8. *Brown B.W., Banks E.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 963.
9. *Анисимов В.Е., Болотина Н.Б., Малахова Л.Ф., Фыкин Л.Е.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. С. 1148.
10. *Atoji M., Rundle R.E.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 2. P. 627.
11. *Ingold J.H., DeVries R.C.* // Gen. Electric Research Laboratory. 1957. Report. № 57-RL-1821.
12. *Becker P.J., Coppens Ph.* // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 148.
13. *Zachariasen W.H.* // Acta Cryst. A. 1967. V. 23. P. 558.
14. *Cowley R.A.* // Phys. Rev. A. 1964. V. 134. P. 981.
15. *Cochran W., Zia A.* // Phy. Status Solidi. 1968. V. 25. P. 273.
16. *Александров К.С.* // Ferroelectrics. 1976. V. 14. P. 801.
17. *Howard C.J., Stokes H.T.* // Acta Cryst. B. 2004. V. 60. P. 674.