Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 32, No. 8, pp. 957~965, 1995.

NASICON 고체전해질의 이온전도도 계산
(I) Mid-Na의 영향을 고려하지 않은 경우

최진삼 · 서양곤* · 강은태
경상대학교 공과대학 무기재료공학과
*경상대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 5월 22일 접수)

Computation of Ionic Conductivity in NASICON Solid Electrolytes
(I) Conduction Paths with no Mid-Na Sites

Jin-Sam Choi, Yang-Gon Seo* and Eun-Tae Kang
Dept. of Inorg. Mater. Eng., Gyeongsang Nat. Univ.
*Dept. of Chem. Eng., Gyeongsang Nat Univ.
(Received May 22, 1995)

요 약

NASICON의 전도경로로 Na1-Na2 만을, 그리고 Na1-Na2와 Na2-Na2로 고려하여 온도와 조성의 함수로서 이온전도도의 변화를 hopping model에 기초를 둔 MCM을 적용하였다. 전도경로에 따라 빈자리의 이용인자 , V는 조성과 온도에 따라 척력이 감소하는 경향이나 척력이 작용하는 양(+)의 편차를 보였다. β″-Alumina의 경우, 이웃의 동일한 potential well이 존재하기 때문에 농도(ρ)가 0.5일 때 최소의 전하보정인자, f_c 값을 보이며, 이때 최대의 전도거동을 보이는데 반해, NASICON에서는 최소의 전하보정인자, f_c 값을 보이지 않았다. ln σT 대 1/T*(T* : 환산온도)의 곡선은 x=2.5 이상에서만 Arrhenius plot 거동을 보였고, 또한 ln(VWf_c) 대 1/T*(환산온도)에서도 조성이 2.5로 근접할 때만 ln(VWf_c)는 1/T*의 선형함수가 됨을 보였다. 고려된 두 전도경로에 대한 모사의 결과는 실험결과와 일치하지 않았다. 따라서 전도경로중에 mid-Na 역할을 고려해야 할 것으로 판단된다.

ABSTRACT

The ionic conductivity of NASICON solid electrolytes was simulated by using Monte Carlo Method (MCM) based on a hopping model as functions of temperature and composition. Two conduction paths were used : jumping from Na1 to Na2 and jumping from Na1 to Na2 and jumping from Na2 to Na2. Vacancy availability factor, V was affected by composition, temperature and the conduction paths. For β″-Alumina, it was known that the minimum of charge correlation factor, f_c appears at the composition, ρ=0.5, but there was not shown the minimum of f_c for NASICON. When the NASICON composition, x, approaches 2.5, the curve of ln σT vs. 1/T* was shown Arrhenius behaviour and also ln (VWf_c) was a linear function of 1/T*. The results of simulations on the considered conduction paths didn't agree with the experimental results. Thus it will be necessary to include the another Na sites as mid-Na site on the conduction path to obtain the better results.

***Key words*: Monte carlo method, NASICON, Conduction paths, Ionic conductivity**

1. 서 론

빠른 이온전도체(Fast Ion Conductor, FIC)[1-4]의 일종인 NASICON[5]의 이온전도기구는 Na 자리의 복잡성 때문에 아직 명확하지 않은 실정이다. 따라서 NASICON에서 이온전도기구를 해석하는데 전산모사는 중요한 역할을 담당할 수 있다.

전산모사에서 취보이론(random walk theory)에 근거를 둔 경로확률방법(Path Probability Method, PPM)[6]과 Monte Carlo Method(MCM)[7]는 현상론적으로 측정할 수 없는 초고온에서나 구조에 따른 이온의 확산등에서 이온거동의 예측을 위한 강력한 도구로서 사용되어 왔다.

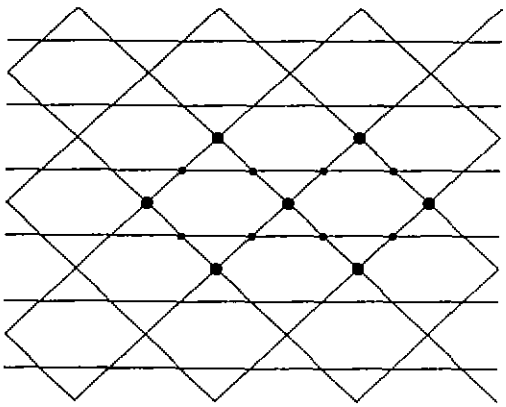

Fig. 1. Two-dimensional lattice to treat the diffusion problem of NASICON.
●: Na1, ○: Na2

되고 있다[12]. 따라서 Na1 자리와 Na2 자리의 potential well은 서로 다른 potential energy를 가지며, Na1 자리가 깊은 potential well에 해당한다.

Hong의 연구결과[5]에 따르면, NASICON 구조에서 두 Na2 자리들 사이에는 이온전도경로가 존재하지 않고, NASICON의 높은 전도도는 Na1과 Na2자리 사이의 window 크기로 설명하였다. Kohler 등[13]은 전도경로를 Probability Density Function(PDF)과 결합하여, 가장 가능성이 높은 경로는 Na1으로부터 Na2로의 경로라는 것을 보였다. 또한, 그들은 Na2-Na2 경로는 불가능하지 않지만 증명할 수 없다고 결론지었다. 한편 Qui 등[14]은 Na2-Na2 경로 중 일부는 점프가 가능한 것으로 보고하였다. 기존의 연구결과를 종합하면 Na1-Na2 전도 경로는 대체로 일치하고 있지만 Na2-Na2 전도 경로는 아직 일치된 견해가 없다. NASICON analog나 NASICON의 경우 Na2-Na2 전도경로는 대단히 확률이 높은 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 NASICON의 고온상인 rhombohedral의 3차 구조로부터 도식화된 2차원 평면을 사용하였다. 또한, Na 이온의 이동은 Na1-Na2 모든 전도경로와 hexagonal cell에서 동일 Z 평면에 존재하는 Na2-Na2 전도경로만 가능하다고 가정하였다. 즉, Fig. 1에 나타난 실선은 전도경로를 나타내고, 실선으로 연결되지 않은 Na2-Na2 경로는 불가능하다고 가정하였고, Boilot 등[12]에 의해 제시된 mid-Na 자리의 영향은 제 2보에서 심도있게 논의될 것이다.

4. 계산방법

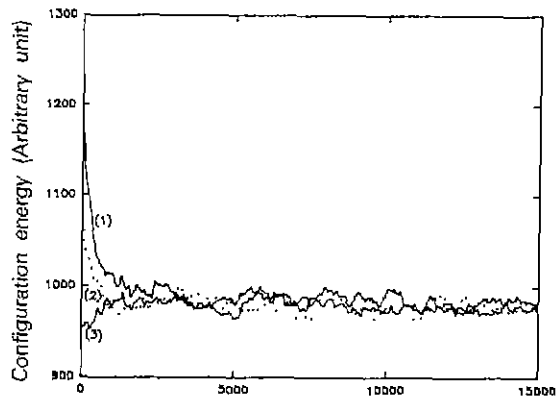

Fig. 2. The approach to equilibrium at x=2 and T*=0.8
(1) The approach from the completely disordered state
(2) The approach from this work
(3) The approach from the completely ordered state

전체 격자 자리의 수(N)는 768개로 하여, Na1 자리(N=256)와 Na2 자리(N=512)를 각각 배당하였다. NASICON은 x=0인 경우 Na 이온은 단지 Na1 자리만 채우고, Na 이온의 농도가 점진적으로 증가하기 시작하면 과잉의 Na 이온은 점차적으로 Na2 자리를 채우기 시작하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 우선 적당한 수의 Na 이온을 Na1 자리에 우선적으로 배당하고, 남은 Na 이온은 Na2 자리에 배당하였는데, 이 경우 무작위로 배당하였다. 이 계의 potential 에너지를 최소화하기 위하여 Metropolis importance sampling technique를 이용[15]하여 계를 평형에 도달시켰다. 본 연구에서는 두 상태의 configurational 에너지를 pairwise summing법[15]으로 구하였다.

일반적으로 출발 시점의 배열은 완전한 ordered 상태와 완전한 disordered 상태의 두 가지 상반되는 방법이 있다. 따라서 본 연구에서는 평형 상태에 도달하는지를 확인하기 위하여 완전한 ordered 상태, 본 연구의 방법 및 완전한 *disordered* 상태로 출발하여 각 *step*에 따른 configurational 에너지의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 평형에 도달하기 위한 초기 이온의 점프는 매우 활발하므로 초기의 configurational energy는 심한변화를 보이고 있으나, 평형에 도달한 후부터 configurational energy는 평형 값을 중심으로 요동하고 있고, 세가지 경우 모두 거의 같은 값을 가지므로 충분히 평형에 도달 했

음을 보이고 있다.

그후 cyclic boundary 조건을 적용하여, 이온의 확산 과정을 수행했다. 이온당 70회의 점프를 한 후, vacancy availability factor, V와 effective jump frequency factor, W 및 charge correlation factor, f_c를 계산하였다. V, W, f_c 그리고 T의 계산방법은 최 등[11]의 연구에 자세히 수록되어 있다.

5. 결과 및 고찰

MC 방법에 의한 vacancy availability factor, V 대 조성, x에 관한 계산 결과를 Fig. 3(a), (b)에 나타내었다. 그림에서 (a)는 Na1-Na2의 A 전도경로, (b)는 Na1-Na2 및 Na2-Na2인 B 전도경로의 결과를 나타낸 것으로서, vacancy availability factor는 이웃 빈자리를 발견할 확률과 동일하다. x=0이고 온도가 낮은 경우는 우선적으로 Na1 자리를 채우기 때문에, 이때 이웃한 빈자리로의 이동은 1에 가까운 확률을 가지게 되며, 온도가 증가하면 척력의 영향이 감소하게 되므로 상대적으로 이웃한 빈 자리의 이용은 적은 값을 나타내고 있다.

X-선 회절 분석으로부터 조성, x가 0인 $NaZr_2(PO_4)_3$인 경우에도 NASICON 형태의 골격($R\bar{3}c$)을 가짐에도 불구하고 단지 Na1 자리만 완전히 채우는 것으로 알려져 있다[16]. 또한 온도가 증가하면 10%의 Na2 자리 점유가 일어나는데, 이는 Zr이 부족한 전하를 보상하기 위하여 Na1 자리의 이온 일부를 Na2 자리로 이동시키기는 온도의 영향이라고 알려져 있다[16]. x가 점진적으로 증가하면 Na 이온은 Na2 자리를 차지하기 시작하기 때문에[12] vacancy availability factor는 감소하는 경향을 보이며, 특히 Na1-Na2 전도 경로만 가능한 Fig. 3(a)의 경우는 Na2 자리에서 빈 Na1 자리를 발견할 확률은 거의 없고, 이웃한 Na1 자리들 사이의 척력이 균형을 유지하므로 척력이 없는 경우의 vacancy availability factor 값보다 오히려 낮은 값을 나타내고 있다.

Na1-Na2 및 Na2-Na2 경로인 Fig. 3(b)인 경우, Na2 자리에서 이웃한 Na2 자리에서 빈자리를 발견할 확률이 있으므로 Fig. 3(a)의 경우보다 다소 높은 값을 나타내고 있다. Qui 등[17]은 x=3인 $Na_4Zr_2(SiO)_4$의 구조 역시 Rhombohedral이며, 이 경우 Na1과 Na2 자리만 완전히 채우고 온도에 따른 구조변화는 매우 미미하며, 또한 OH 결함과 Zr 자리의 하부점유(underoccupation)의 전하보상 때문에 모든 정규자리 Na1과 Na2 자리가 점유됨으로서 Na 이온이 이웃한 빈자리로의 이동이 매우 어렵다고 보고하였다[16].

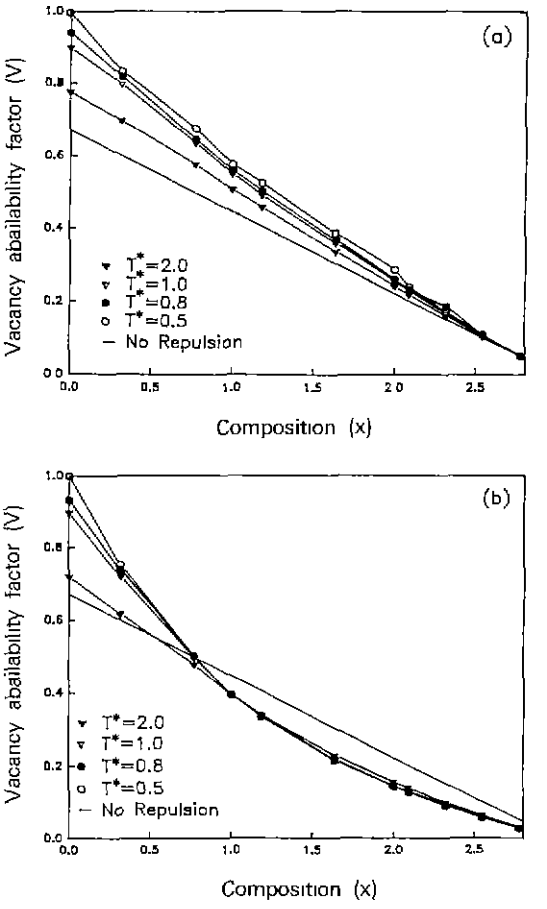

Fig. 3. The vacancy availbility factor, V as a function of composition, x.
(a) A conduction path in NASICON, Na1-Na2.
(b) B conduction path in NASICON, Na1-Na2 and Na2-Na2.

한편, β-[8], β″-Alumina[9]와 유리의 경우[11], vacancy availability factor는 조성에 따라 척력이 없는 경우보다 양(+)의 방향으로 편차를 보이고 있는 볼록하며 매끈한 곡선을 나타내고 있다. 또한 NASICON과 같이 다른 깊이의 potential well을 가지는 β-Alumina와도 다른 경향을 나타내는데, 이는 NASICON과 beta-Alumina의 구조 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

Effective jump frequency factor, W 대 조성, x에 대한 결과를 Fig. 4(a), (b)에 나타내었다. 전도경로가 Na1-Na2만 고려한 (a)의 경우, 이웃한 자리로의 점프는 척력의 인자영향이 감소함으로 인해서 유효점프인자는 조성과 온도에 관계없이 계속적으로 증가하는 양상을 보인다. 저온영역의 경우, W는 농도에 따라 아주 크게 증가하나,

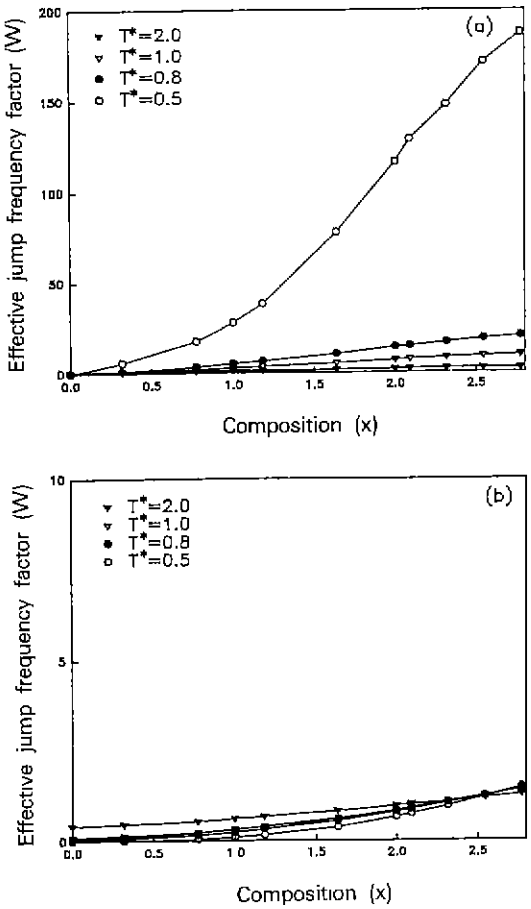

Fig. 4. The effective jump frequency factor, W as a function of composition, x.
(a) A conduction path in NASICON, Na1-Na2.
(b) B conduction path in NASICON, Na1-Na2 and Na2-Na2.

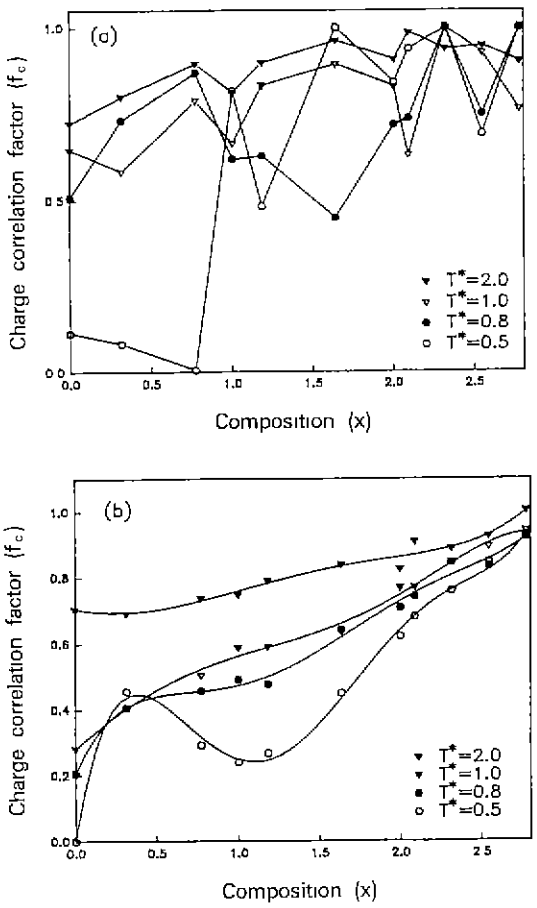

Fig. 5. The charge correation factor, f_c as a function of composition, x.
(a) A conduction path in NASICON, Na1-Na2.
(b) B conduction path in NASICON, Na1-Na2 and Na2-Na2.

고온일 경우, 온도에 큰 영향을 받지 않음을 보여 주고 있다. 이는 저온인 경우, W가 가장 이웃한 자리에 위치하는 이온간의 상호작용이 가장 중요한 인자가 되기 때문에 W가 농도에 따라 아주 크게 증가하나, 고온인 경우 상호작용이 덜 중요한 인자가 되므로 이온의 농도에 따른 영향이 적어졌다고 볼 수 있다. 이와 유사한 경향은 beta-Alumina[18]와 유리[11]에서도 발견되었다. 한편 전도경로가 Na1-Na2, Na2-Na2인 (b)의 경우(B 경로), potential well이 상대적으로 낮은 Na2 자리에서의 Na 이온의 이동이 커지므로 인해서, 점프가 상대적으로 쉽게 일어나기 때문에 온도의 영향에 따른 W는 큰 경향을 나타내지 않았다.

Charge correlation factor, f_c와 조성, x의 관계를 Fig. 5(a), (b)에 나타내었다. f_c는 조성이 증가하면 온도와 전도경로에 관계없이 1로 가는 상호 유사한 경향을 보이고 있다. β″-Alumina의 경우[18], 이온의 농도의 증가에 따라 f_c는 1로 접근하고, 이온농도가 약 0.5에서 최소값을 가지는 대칭형을 보이며 이때 최대의 전도도 거동을 보인다. 저온영역과 0.5의 농도에서 보이는 f_c의 최소치는 이온들이 상대적으로 깊은 potential well에 잔류할 가능성이 높아 전·후 이동이 반복되기 때문에 낮은 charge correlation factor의 결과가 된다. 조성이 증가하면 이온수가 증가하므로 전하의 이동은 charge correlation factor에 영향을 미치지 않는 빈자리 수와 동일하게 되므로

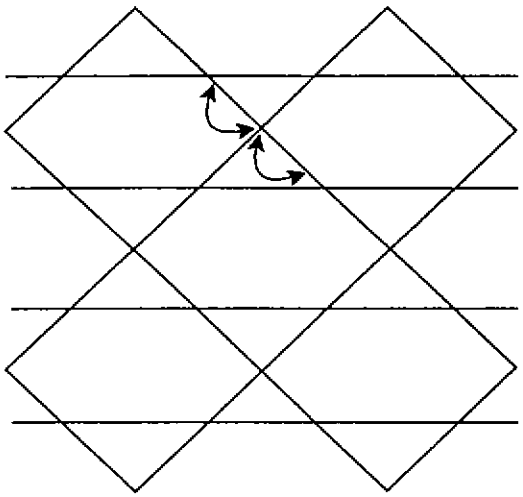

Fig. 6. Localization of a vacancy in two-dimensional NASICON leading to high correlated back and forth hopping of ions and $f_c \rightarrow 0$ at $x \rightarrow 0$.

f_c는 1의 방향으로 접근하는 것으로 설명이 가능하다. NASICON에서의 f_c는 β″-Alumina와 같은 경향을 발견할 수가 없었다. 특히 저온영역과 저이온농도에서는 f_c가 아주 낮은 값을 나타내는데 이는 저온영역에서는 대부분의 Na 이온이 Na1 이온을 우선적으로 채우기 때문에 Fig. 6에 나타난 바와 같이 Na 이온이 전후 이동의 반복으로 f_c가 0에 접근하는 값을 나타내고 있다. 이에 대한 물리적인 영향은 불분명하나 β″-alumina 등의 honeycomb 격자인 경우 이온들간의 인력은 한 이온이 빈자리와의 자리교환이 일어난 후에 이온들에 의해서 밀려난 빈자리에 기인되는 것[19]으로 볼 수 있다. 따라서 이 빈자리는 correlation factor 증가와 점프반전의 확률이 감소함으로 인해서 Na 이온들을 빈자리 주위에서 멀리 밀어내는 역할을 하기 때문으로 생각된다. 특히 f_c는 기존의 연구로 미루어 볼 때, f_c의 가장 낮은 값을 나타내는 조성영역 범위내에서 최대 전도도를 보인다. 그러나 NASICON에서의 최소 f_c 값은 현 연구 결과의 경향으로서는 알 수 없었다. 이웃의 동일한 potential well을 가지는 β″-alumina와 이웃에 다른 potential well을 가지는 β-alumina 모두 농도(ρ)가 0.5일 때 최대의 전도도 거동을 보이며, 이때 최소의 f_c 값을 보였다.

조성에 따른 이온전도도를 σT 대 조성, x의 항으로 Fig. 7(a), (b)에 나타내었다. 전도경로가 A의 경우(Fig. 7 (a)), T*=가 1.0 이상의 경우 x=1.7 부근에서 최대의 전도도를 보이고 있으며, T*=0.8 이하인 경우 x=2.3 부근에서 최대의 전도도를 보이고 있다. 또한 전도경로가

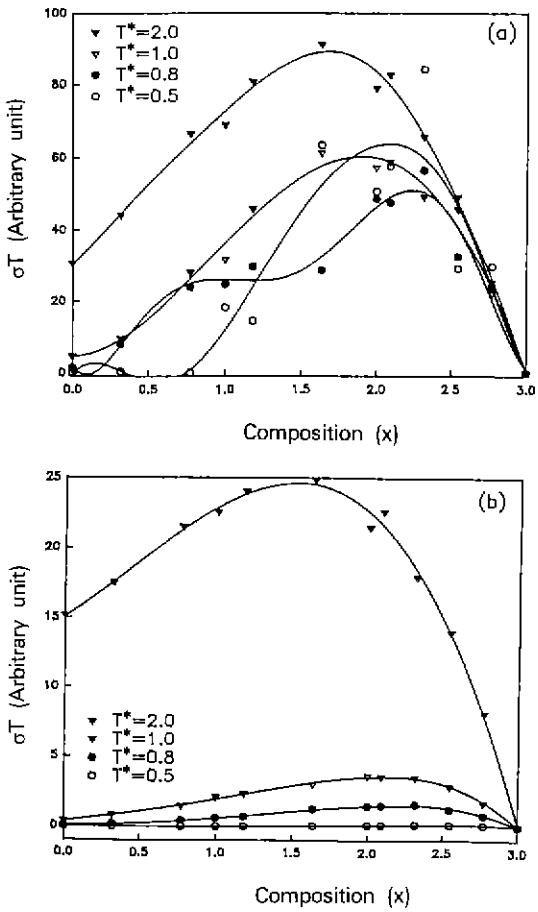

Fig. 7. Ionic conductivity as a function of the composition, x.
(a) A conduction path in NASICON, Na1-Na2.
(b) B conduction path in NASICON, Na1-Na2 and Na2-Na2.

Na1-Na2, Na2-Na2인 B인 경우(Fig. 7(b)) T*=2.0인 경우 최대의 전도도는 1.7 부근에서 나타나 Na1-Na2의 경로와 유사한 전도도를 보이나 온도가 감소함에 따라 최대 전도도를 나타내는 조성은 증가했다. 이는 저온영역에서 온도가 점진적으로 증가하면 Na 이온 이동은 Na1과 Na2로의 이동이 매우 큰 열진동에 의해 지배받는 것으로 보고한 Qui 등[13]의 연구경향과 잘 일치하고 있다.

Fig. 8(a), (b)는 ln σT의 1/T*의 의존성을 나타낸 것으로서, 전도경로에 관계없이 이온의 농도가 2.5일 때만 Arrhenius형을 보이고 있다. Na 이온의 농도가 낮아질 수록 이 기울기는 non-Arrhenius 거동과 기울기가 감소하는 경향을 보인다. 또한 Fig. 9(a), (b)는 Na 조성의 농도차에 의한 기울기가 활성화 에너지의 값에 기여하

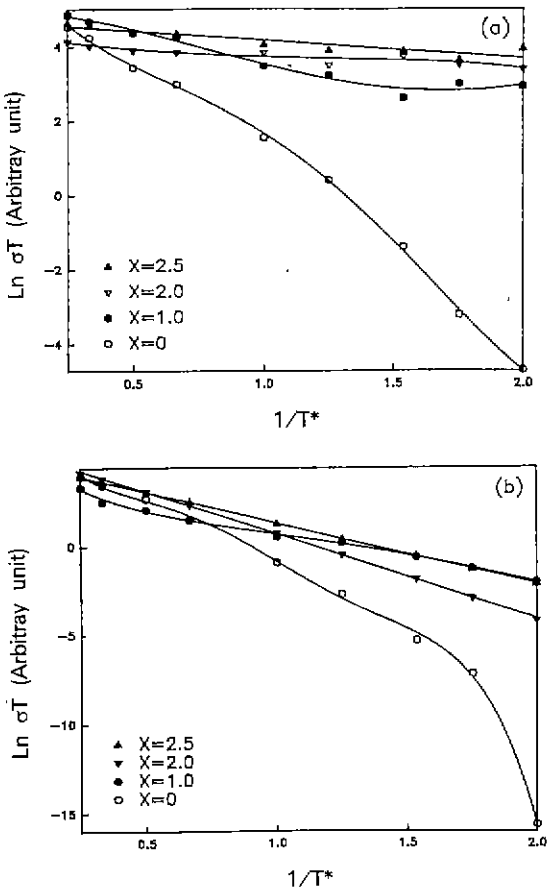

Fig. 8. Plot of ln σT versus 1/T* with various compositions, x.
(a) A conduction path in NASICON, Na1-Na2.
(b) B conduction path in NASICON, Na1-Na2 and Na2-Na2.

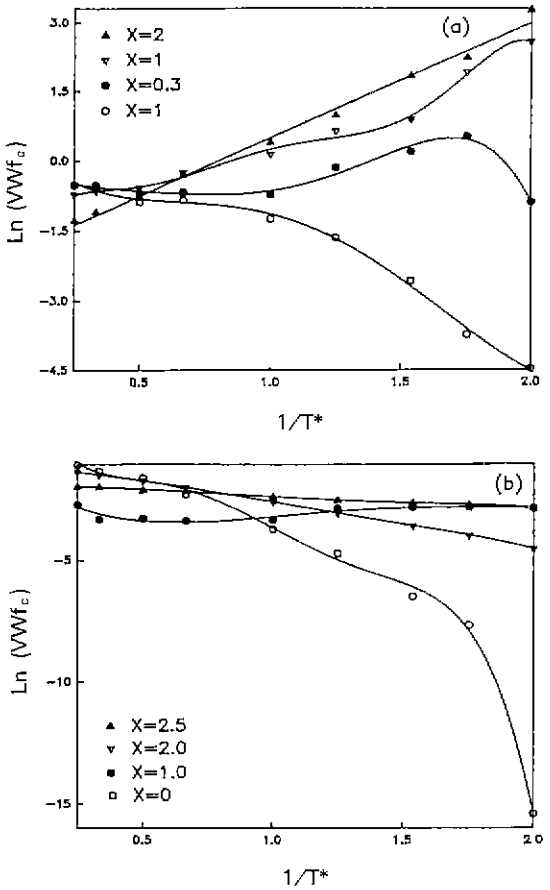

Fig. 9. The results of MC simulation of the ionic conductivity prefactor, ln(VWf$_c$). The number correspond to x values of compositions.
(a) A conduction path in NASICON, Na1-Na2.
(b) B conduction path in NASICON, Na1-Na2 and Na2-Na2.

므로 ln(vwf$_c$) 대 1/T*의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 x=2.5에서 Arrhenius형을 보이고 있으며, 나머지 조성에서는 non-Arrhenius형을 보이고 있다. V, W, f$_c$ 이들 각 값들이 온도에 따라 다소 변화하며 조성이 낮을 경우 ln(VWf$_c$)와 1/T*의 관계는 비선형함수 거동을 보이고 있으나, 조성이 2.5로 근접할 수록 선형함수가 됨을 보인다.

Fig. 10는 Boilot 등[20]의 실험결과를 300℃에서 조성에 따른 저항값을 역수로 취하여 이온전도로 고려하여 MCM의 결과치와 비교하였다. 이때 이론치와 실측치의 최고점을 1로 설정하여 상대적인 값의 비교이다. NASICON의 일반적인 전도경향과 상이점을 보이고 있으며, 특히 최대 전도거동은 x=2 부근이 아닌 1.5 부근으로 최대의 전도도가 shift 됨을 보이고 있으며. x=0과 3 부근의 기울기의 경향은 전도경로가 A인 경우 유사하나, 이론치와 실측치는 조성에 따른 전도도와는 상이점을 보이고 있다. 이는 mid-Na의 거동이 조성전체에 걸쳐 NASICON의 자리점유와 빈자리이용인자 및 전하상관인자등의 값이 달라짐으로 인해서 Na 이온이동이 조성전체에 걸쳐 강한 영향을 미치는 것으로 판단되며, 이는 최근의 연구 등[12,16,20]에서 나타난 바와 같이 mid-Na 이온의 작용을 배제하고는 NASICON의 정확한 전도경로 추적은 매우 어려움을 나타내고 있다. 따라서 명확한 전도경로를 고려하기 위하여 NAICON의 조성영역 전체에 따른 mid-Na의 역할 및 Na 이온이동과의 연관성을

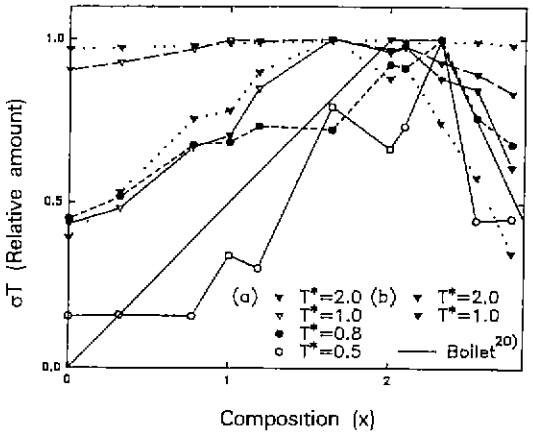

Fig. 10. Comparsion between the experimental observations and MC results.
(a) A conduction path in NASICON, Na1-Na2.
(b) B conduction path in NASICON, Na1-Na2 and Na2-Na2.

고려한 제 2보에서 명확해질 것으로 사료된다.

6. 결 론

NASICON의 Na 이온이동을 Na1-Na2 경로(A 경로)와 Na1-Na2, Na2-Na2 경로(B 경로)로 설정하여 온도와 조성의 함수로서 hopping model에 기초를 둔 MCM을 적용하여 이온전도도를 계산하였다. 빈자리의 이용인자, V는 조성과 온도에 따라 척력이 감소하는 경향이나 척력이 작용하는 양(+)의 편차를 보였다. 통상적으로 최소의 f_c 값에서 최대의 전도거동을 보이나, 현 모델의 경우 조성이 증가하면 온도와 전도경로에 관계없이 f_c는 1로 가는 경향을 보여 최소의 f_c 값을 알 수 없었다. ln σT 대 1/T*의 곡선은 x=2.5 이상에서만 Arrhenius plot 거동을 보였고, 또한 ln(VWf_c) 대 1/T*에서도 조성이 2.5로 근접할 때만 ln(VWf_c)는 1/T*의 선형함수가 됨을 보였다. 현 연구에서 고려한 전도경로에 따른 전산모사와 실험결과는 일치하지 않았다. 따라서 NASICON의 전도경로에는 3개 이상의 potential well 존재 가능성 및 전도경로상에서 mid-Na의 역할을 고려해야 할 것으로 판단되며, 명확한 전도경로는 NASICON의 조성영역 전체에 따른 mid-Na의 역할 및 Na 이온이동과의 연관성을 고려한 제 2보에서 명확해 지리라 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정연구과제(과제번호 : 92-23-00-03)중 일부로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. J.B. Batesand and G.C. Farrington, "Fast Ion Transport in Solids," North-Holland Publishing Co., New York, Amsterdam (1981).
2. K. Kiukkola and C. Wagner, "Measurements of Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 308 (1957)
3. C. Delmas, A. Nadiri and J.L. Soubeyroux, "The NASICON-type Titanium Phosphates $ATi_2(PO_4)_3$(A=Li, Na) as Electrode Materials," Solid State Ionics 28-30, 419-423 (1988).
4. M. Voinov, in "Electrode Processes in Solid State Ionics," ed. by M. Kleitz and J. Dupuy (D. Reidel Pub.) p. 431 (1976).
5. H.Y-P. Hong, "Crystal Structures and Crystal Chemistry in the System $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$," *Mat. Res. Bull.* **11**, 173-182 (1976).
6. H. Sato and R. Kikuchi, "Cation Diffusion and Conductivity in Solid Electrolytes I," *J. Chem. Phys.*, **55**, 677 (1971).
7. G.E. Murch and R.J. Thorn, "A Monte Carlo Study of Sodium Diffusion in β-alumina," *Phil. Mag.*, **36**, 517 (1977).
8. G.E. Murch and R.J. Thorn, "Computer Simulation of Sodium Diffusion in β″-Alumina," *Phil. Mag.*, **35**, 493 (1977).
9. A. Pečhenik, D.H. Whitmore and M.A. Ratner, "Superdefects in Na β″-Alumina," *Solid State Ionics*, **9/19**, 287 (1983).
10. J.C. Wang, J.P. Bates, N.J. Dudney and Herbert Engstrom, "Study of β- and β″-Aluminas by Means of Potential Energy Calculations," *Solid State Ionics*, **5**, 35-40 (1981).
11. 최진삼, 서양곤, 강은태, "Monte Carlo 방법에 의한 유리고체전해질의 이온 전도도에 관한 전산모사," 요업학회지, **31**(3), 241-248 (1994).
12. J.P. Boilot, Ph. Colomban and G. Collin, "Stoichiometry-Structure-Fast Ion Conduction in the NASICON Solid Solution," *Sol State Ionics*, **28-30**, 403-410 (1988).
13. H. Kohler and H. Schulz, "NASICON Solid Electrolytes, Part II," *Mat. Res. Bull.*, **21**, 23-31 (1986).
14. D.T. Qui, J.J. Capponi, M. Gondrand, M. Saïb, J.C. Joubert and R.D. Shannon, "Thermal Expension of the Framework in NASICON-Type Structure and Its Relation to Na^+ Mobility," *Solid State Ionics*, **3/4**, 219-222 (1981).

15. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, "Equation of state Calculations by Fast Computing Machines," *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953).
16. A.L. Lasker and S. Chandra, "Superionic Solids and Solid Electrolytes Recent Trends," Academic Press. p. 227-263 (1989).
17. D. Tran Qui, J.J. Capponi and J.C. Joubert, "Crystal structure and Ionic Condictivity in $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$," *J. of Solid State Chem.*, **39**, 219-229.
18. A. Pechenik, Ph.D. Thesis, Northwestern University (1985).
19. G.E. Murch, "Atomic Diffusion Theory in Highly Defective Solids," Trans Tech Publications (1980).
20. Boilot, G. Collin and Ph. Colomban, "Relation Structure-Fast Ion Conduction in the NASICON Solid Solution," *J. Solid State Chem.*, 73, 160-171 (1988).