

Ионная проводимость изоструктурных кристаллов суперионных проводников $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

© А.К. Иванов-Шниц

Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 16 мая 1996 г.
В окончательной редакции 10 июля 1996 г.)

Рассмотрены результаты измерений ионной проводимости σ в монокристаллах $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Sc}$) вдоль различных кристаллографических направлений. Обсуждаются возможные причины различного поведения σ в изоструктурных кристаллах: скачок проводимости при переходе в суперионную фазу в $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и его отсутствие в $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$; существование максимальной проводимости в разных кристаллографических направлениях (по c -оси в $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и по a -оси в $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$).

Ионика твердого тела является одним из интенсивно развивающихся научных направлений на стыке физики и химии твердого тела. Главная отличительная особенность суперионных проводников (твёрдых электролитов) — их аномально высокая ионная проводимость, поэтому значительная часть научных работ посвящена изучению механизма ионной проводимости в таких материалах. Однако до настоящего времени вопрос о характере ионной проводимости в конкретных соединениях остается, как правило, открытым; в частности, недостаточно полно изучены особенности фазовых переходов в суперионное состояние и явление анизотропии ионного переноса. Во многом это определено отсутствием монокристаллических образцов, пригодных для проведения электрофизических экспериментов. Исследования фазовых переходов и анизотропии транспортных свойств требуются для установления путей (каналов) миграции мобильных ионов, что в свою очередь необходимо для выяснения механизма проводимости на атомном уровне (перескоки в пределах нескольких элементарных кристаллографических ячеек).

В данной статье обсуждаются результаты измерений ионной проводимости в монокристаллах $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (LFP) и $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (LSP) вдоль различных кристаллографических направлений в температурном интервале 300–700 К, охватывающем все кристаллографические модификации.

Кристаллы $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ были выращены раствор-расплавным методом [1]; в качестве растворителя использовали смесь $\text{LiF-V}_2\text{O}_5$. Исследования фазообразования в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-LiF-V}_2\text{O}_5$ позволило определить температурные области устойчивости фосфатов заданных составов и найти условия монофазной кристаллизации соединений $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [2]. Кристаллы $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ были получены из расплавов методами Чохральского и Киропулоса [1,2] на установке с высокочастотным нагревом при достаточно больших скоростях роста.

Для измерений проводимости отбирались кристаллы с хорошей огранкой, позволяющей по габитусу проводить предварительную ориентацию образцов. Окончательное ориентирование кристаллов проводилось на рентгеновском дифрактометре. Измерения проводимости осуществлялись методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот $(0.1-1) \cdot 10^6$ Hz на образцах с блокирующими электродами из графита или серебра. Эксперименты проводились в температурном интервале от 300 до 900 К в вакууме, атмосфере инертного газа (Ar) или на воздухе [3–5].

Температурные зависимости проводимости монокристаллов LFP и LSP показаны на рис. 1 и 2. Отметим главные особенности поведения $\sigma(T)$: наличие анизотропии проводимости и существование излома (скачка) на кривых $(\ln \sigma T, 1/T)$, сопровождающееся изменением энергии активации. Кроме того, энергия активации имеет наименьшее значение при измерениях вдоль направления максимальной электропроводности (табл. 1).

Были изучены кристаллы LFP с разной ориентацией: образец *A* был ориентирован по направлениям $[010]$ и $[101]$, $[10\bar{1}]$ (т.е. два последних направления перпендикулярны b -оси), а образец *B* — по главным осям кристалла, т.е. по направлениям $[100]$, $[010]$ и $[001]$. Переход в высокотемпературную фазу происходит при разных температурах в зависимости от ориентации образцов: для образца *B* температура перехода для всех направлений лежит в области 520–540 К, а для образца *A* переход осуществляется при 480 К при измерениях вдоль b -оси и при более высоких температурах (590 К) в перпендикулярном направлении. Данные дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) [5] свидетельствуют о наличии лишь одного термического эффекта при 483 К с теплотой перехода $\Delta Q = 0.8$ kJ/mol. Для образцов LFP, полученных в разных опытах, а также подвергнутых предварительной тепловой обработке (отжигу), температура перехода варьируется в пределах 468–490 К (теплота перехода от 0.7 до 1.3 kJ/mol). Кроме того, при

температурном циклировании одного и того же образца наблюдается температурный гистерезис, величина которого достигает 10 градусов. Рентгеноструктурные данные [3] указывают на существование трех полиморфных модификаций LFP (α -, β - и γ -фазы), а фазовые переходы были также зарегистрированы методами ДТА [2,6], мессбауэровской (МСБС) [7], инфракрасной (ИКС) и рамановской спектроскопии (РМС) [8,9], измерениями проводимости и диэлектрической проницаемости в микроволновом и СВЧ-диапазонах частот [10], а также измерениями σ на керамике [3,6] (табл. 2).

Измерения проводимости $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 2) были осуществлены [11] на монокристаллах, ориентированных вдоль главных кристаллографических a -, b - и c -осей низкотемпературной моноклинной модификации. Следует отметить, что по направлениям a и b в кристаллах $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ проявляется "слоистость", что сказывается и на оптическом качестве кристалла. Наличие слоистой микроструктуры может проявляться и в электрофизических исследованиях.

Главное отличие $\sigma(T)$ для LSP от аналогичных зависимостей для LFP состоит в следующем: 1) в наличии ярко выраженного скачка проводимости; 2) в том, что наилучшая проводимость наблюдается вдоль c -оси, а не a -оси, как для LFP. Переход в суперионное состояние происходит при 525 К, и этот переход также фиксируется при измерениях различных характеристик методами ДТА [2,6] и ДСК [11] (табл. 2). Температура перехода для образцов из разных опытов кристаллизации варьируется в пределах 525–541 К, а теплота перехода в 3–4 раза выше соответствующих величин для LFP и составляет 3–4.5 кДж/моль.

Как следует из результатов рентгеноструктурного анализа [3,7], атомы, из которых "соста-

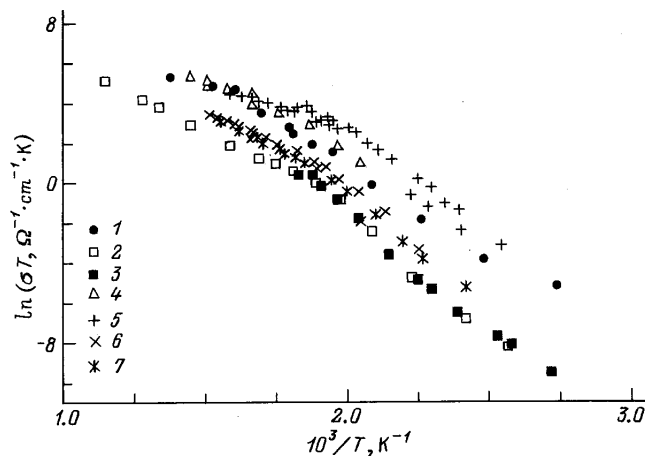


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости монокристаллов $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ для образцов А (1–4) и В (5–7). Измерения проводимости в аргоне (1, 2, 4), на воздухе (3) и в вакууме (5–7) по направлениям: образец А: 1 — [101], 2, 3 — [010], 4 — [101], образец В: 5 — [100], 6 — [010], 7 — [001].

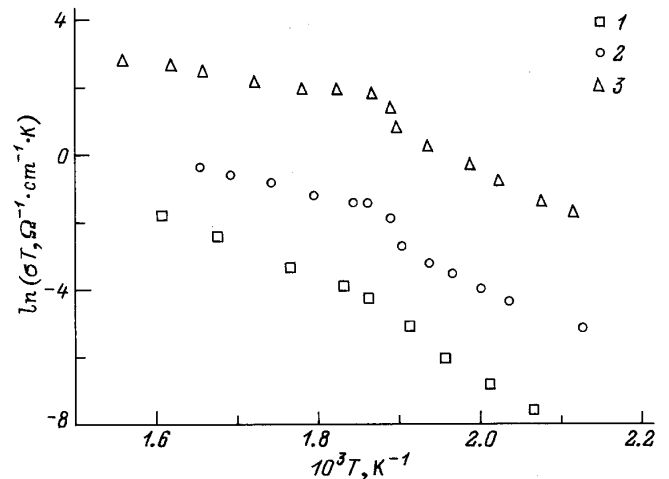


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости монокристаллов $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Измерения проводимости в вакууме по a -оси (1), b -оси (2) и c -оси (3).

влен" трехмерный анионный каркас структуры $\{[\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_z$, в широком интервале температур смещаются очень незначительно, т.е. каркас остается почти неизменным. Основная роль в изменении структурных, а также электрофизических характеристик лежит на атомах лития, распределенных по полостям каркаса. Для низкотемпературных α - и β -модификаций зафиксирована моноклинная пространственная группа $P2_1/n$ [3], а различие заключается в распределении мобильных катионов лития. Высокотемпературная γ -фаза характеризуется небольшим искажением жесткого каркаса с изменением пространственной группы $P2_1/n \rightarrow Pcan$. Полная расшифровка структур α - и β -фаз позволила авторам [7] предложить структурный механизм фазового перехода в $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$. Согласно их представлениям, при симметризации каркаса происходит существенный сдвиг атомов лития и заполнение пустот каркаса с изменением координационного числа от пяти до четырех. В ромбической модификации существуют три восьмикратных набора возможных позиций для двенадцати катионов лития. Один сорт позиций (Li1) заселен на 100%, в то время как оставшиеся четыре катиона лития статистически распределены по шестнадцати местам.

Таким образом, при фазовых переходах в $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ последовательно осуществляется сложная перестройка нескольких подрешеток кристалла. Можно предположить, что в основе расхождений температур и характеристических параметров фазовых переходов (табл. 2) лежит существенно неравновесное состояние сложной литий-скандиевой (железистой) системы, зависящее как от термической предыстории образцов, так и от способов (методов) их получения. Действительно, для кристаллов $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ β -фаза была

Таблица 1. Электрофизические характеристики монокристаллов $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$

Кристалл	Ориентация	$\sigma, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 600 К	E_σ, eV
$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	a	$1 \cdot 10^{-1}$	0.38
	b	$2 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-3}$	0.54–0.58
	c	$1.8 \cdot 10^{-2}$	0.59
	$[101]$	$6 \cdot 10^{-2}$	0.32
	$[10\bar{1}]$	$8 \cdot 10^{-2}$	0.24
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	c	$3 \cdot 10^{-2}$	0.38
	b	$9 \cdot 10^{-4}$	0.59
	a	$2 \cdot 10^{-4}$	0.62

Таблица 2. Температуры фазовых переходов в $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, установленные по результатам исследований различных физических свойств

Свойство, метод	$T_{\alpha \rightarrow \beta}, \text{K}$	$T_{\beta \rightarrow \gamma}, \text{K}$	Тип образца	Литературные данные
1	2	3	4	5
$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$				
$\sigma(T)$	—	480–590	Монокристалл <i>A</i>	Наст. раб.
$\sigma(T)$	—	520–540	Монокристалл <i>B</i>	”
$\sigma(T)$	450	560	Керамика	”
$\sigma(\omega, T), * \varepsilon(T)**$	483	523	Монокристалл	[10]
ДСК	—	468–490	”	Наст. раб.
МСБС	483	523	”	[7]
ИКС	—	529	Керамика	[8]
РМС	—	600	”	[9]
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$				
$\sigma(T)$	—	525	Монокристаллы	Наст. раб.
ДТА	—	531	”	”
ДСК	—	525–541	”	”
РСА	460	518	”	[3]

* Высокочастотные измерения проводимости при $10^8 - 7.6 \cdot 10^{10}$ Hz.

** Диэлектрическая проницаемость.

зафиксирована при температуре 600 К, т.е. в области существования γ -фазы [7]. Разные условия синтеза, особенно керамики, могут привести к образованию кристаллитов разной симметрии, а следовательно, и к разным тепловым эффектам. Даже монокристаллические образцы зачастую представляют собой полидоменные структуры [12] с разной степенью полидоменности, что также может проявляться при фазовых переходах. По-видимому, следует очень тщательно анализировать ”энергетическое” состояние исследуемых образцов, поскольку важную роль играют кинетические эффекты стабилизации той или иной фазы в процессе нагрева (отжига) или охлаждения (закалки) кристалла. Следует отметить, что аналогичные эффекты также отмечались и для суперионика $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON [13].

На основе анализа пространственного распределения катионов в $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ было отмечено [14], что преимущественное направление для ионного переноса создается вдоль c -оси, т.е. прецизионные структурные исследования подтверждают экспериментальные данные (рис. 2). Однако остается открытым вопрос: почему в изоструктурном соединении $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ направление максимальной проводимости совпадает с осью a , а не с осью c ? В настоящее время нет четкого объяснения этому факту, можно лишь указать, что в изоструктурных материалах $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ наблюдается, как отмечалось выше, и совершенно различная картина фазовых переходов. Возможно, из-за трудности точной локализации ионов лития в высокотемпературных фазах истинные распределения катионов в Li-Sc- и Li-Fe-фосфатах различны.

Для ответа на поставленные вопросы необходимо проведение дальнейших прецизионных исследований физических свойств кристаллов $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ с постоянным контролем состава, структуры и предыстории образцов.

Автор благодарит Б.А. Максимова за плодотворное обсуждение результатов на протяжении всей работы.

Работа поддерживалась совместным грантом NFK300 Международного научного фонда и правительства РФ.

Список литературы

- [1] А.Б. Быков, Л.Н. Демьянец, С.Н. Доронин, А.Н. Иванов-Шиц, О.К. Мельников, Б.К. Севастьянов, В.А. Тимофеева, А.П. Чиркин. Кристаллография **32**, 6, 1515 (1987).
- [2] А.Б. Быков, Л.Н. Демьянец, С.Н. Доронин, А.Н. Иванов-Шиц, О.К. Мельников, Б.К. Севастьянов, В.А. Тимофеева, А.П. Чиркин. Рост кристаллов **16**, 44 (1988).
- [3] A.B. Bykov, A.P. Chirkin, L.N. Demyanets, S.N. Doronin, E.A. Genkina, A.K. Ivanov-Schitz, I.P. Kondratyuk, V.A. Maximov, D.K. Mel'nikov, L.A. Muradyan, V.I. Simonov, V.A. Timofeeva. Solid State Ion. **38**, 1/2, 31 (1990).
- [4] А.К. Иванов-Шиц, В.А. Тимофеева, Й. Скунман. Электрохимия **30**, 7, 955 (1994).
- [5] A.K. Ivanov-Schitz, J. Schoonman. Solid State Ion. In press (1996).
- [6] F. d'Yvoire, M. Pintard-Screpel, E. Bretey, M. de la Rochere. Solid State Ion. **9/10**, 851 (1983).
- [7] И.Р. Кондратюк, Б.А. Максимов, Л.А. Мурадян. ДАН СССР **292**, 6, 1376 (1987).
- [8] V.V. Kravchenko, V.I. Michailov, S.F. Sigaryov. Solid State Ion. **50**, 1, 19 (1992).
- [9] В.И. Михайлов, Б.Н. Маврин, А.К. Иванов-Шиц, С.Е. Сигарев. Кристаллография **37**, 3, 760 (1992).
- [10] А.С. Орлюкас, А.К. Жукаускас, А.К. Иванов-Шиц, С.Б. Ауксиалис, А.П. Кеженис, В.В. Стяпанкявичус, Р.А. Мизерис, В.Ф. Микученис, Р.А. Вайткус. Литов. физ. сб. **29**, 6, 689 (1989).
- [11] А.К. Иванов-Шиц. В сб.: Электроника твердотелитных систем / Под ред. М.В. Перфильева. Наука, Свердловск (1991). С. 70.
- [12] Б.А. Максимов, Л.А. Мурадян, Н.Н. Быданов, В.А. Сарин, А.Б. Быков, В.А. Тимофеева, В.А. Симонов. Кристаллография **36**, 6, 1431 (1991).
- [13] И.Г. Гусаковская, С.И. Пирумова. ЖНХ **39**, 8, 1281 (1994).
- [14] Б.А. Максимов, Л.А. Мурадян, Е.А. Генкина, И.А. Верин. Кристаллография **31**, 3, 592 (1986).