

03,06

Дипольное упорядочение и ионная проводимость в NASICON-подобных структурах типа $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

© А.С. Ногай¹, С.Ю. Стефанович², А.А. Буш³, Д.Е. Ускенбаев¹, А.А. Ногай¹

¹ Казахский агротехнический университет им. С. Сейфуллина, Астана, Казахстан

² Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

³ Московский государственный технический университет (МИРЭА), Москва, Россия

E-mail: nogay06@mail.ru

(Поступила в Редакцию 25 января 2017 г.

В окончательной редакции 10 мая 2017 г.)

Изучены структурные аспекты, вопросы дипольного упорядочения и ионной проводимости кристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, который имеет четыре полиморфные фазы: α , α' , β , γ . Уточнены особенности строения кристалла α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, а также его дипольного упорядочения и релаксационной поляризации в низкотемпературных фазах α и α' . Возникновение дипольного упорядочения $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ в α - и α' -фазах и высокой ионной проводимости в β -, γ -фазах связано с последовательными структурными изменениями ромбоэдрического кристаллического каркаса $\{[\text{Me}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$ при фазовых превращениях $\alpha \rightarrow \alpha'$, $\alpha' \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$. Предложена модель, поясняющая явления дипольного упорядочения и ионной проводимости в $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45284.014

1. Введение

Яркими представителями семейства NASICON являются $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, которые обладают низкой ионной проводимостью в низкотемпературных фазах α , α' и высокой ионной проводимостью в высокотемпературных фазах β , γ [1–3]. Вещества с ромбоэдрическими кристаллическими каркасами $\{[\text{Me}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$ семейства NASICON уже широко применяются как конструкционные материалы в источниках тока [4].

Дальнейшее изучение особенностей появления проводящих и диэлектрических свойств в $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ может открыть еще большие перспективы практического применения веществ семейства NASICON.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи структурных особенностей с появлением дипольного упорядочения, ионного и суперионного состояний в различных полиморфных модификациях $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$: α , α' , β , γ .

2. Методика эксперимента

Рост монокристаллов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ был осуществлен методом спонтанной кристаллизации из расплава (состав шихты: $3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), путем охлаждения со скоростью 15.0 grad/min.

Фазовая принадлежность и структурные параметры монокристаллических образцов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ были исследованы рентгенографическими методами порошка,

качания и Вейссенберга с использованием дифрактометра ДРОН-3 и рентгеновского гониометра РГНС-2 (использовалось $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Нелинейно-оптические свойства кристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ определялись методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) с использованием неодимового лазерного излучения.

Определение проводящих и диэлектрических свойств образцов проводили с помощью импедансметра ВМ-507 в интервале температур 295–573 К и в диапазоне частот 5–500 000 Нз. Для создания контакта на образец наносили палладий, который рассматривался как идеально блокирующий электрод.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Результаты синтеза и рентгеновского исследования монокристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Синтезированные монокристаллы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ были прозрачны в видимом диапазоне, имели зеленую окраску, проявляли весьма слабо выраженную спайность, имели вид прямоугольных призм с размерами до $4 \times 2 \times 2$ mm.

Рентгеновскими исследованиями установлено, что кристаллы характеризуются моноклинной элементарной ячейкой с пр. гр. $P2_1/n$ и параметрами $a = 21.18(4)$ Å, $b = 8.65(1)$ Å, $c = 30.56(8)$ Å, $\gamma = 90.5(1)$ Å, которые соответствуют параметрам элементарной ячейки α -фазы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, что согласуется с литературными данными [5]. Кроме того, рентгеновскими исследованиями

Таблица 1. Параметры ионпереноса и температуры фазовых превращений для кристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

Фазы	Ионные проводимости σ , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ при фиксированных температурах T	Энергии активации ΔE , eV	Типы фазовых превращений	Температуры фазовых переходов
α	$4 \cdot 10^{-8}$ ($T = 295$ К)	0.62	$\alpha \rightarrow \alpha'$	$T_{\alpha \rightarrow \alpha'} = 348$ К
α'	$7.9 \cdot 10^{-6}$ ($T = 370$ К)	0.92	$\alpha' \rightarrow \beta$	$T_{\alpha' \rightarrow \beta} = 411$ К
β	$1.0 \cdot 10^{-4}$ ($T = 411$ К)	0.79	$\beta \rightarrow \gamma$	$T_{\beta \rightarrow \gamma} = 439$ К
γ	$7.5 \cdot 10^{-4}$ ($T = 439$ К)	0.39		

качения установлено, что вдоль оси c кристаллы характеризуются сверхструктурой типа $c = 2c_0$.

3.2. Результаты исследования ионной проводимости и теста на нецентросимметричность монокристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. В ходе измерения температурной зависимости проводимости кристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и многократных температурных термоциклирований образца в режимах „нагрев–охлаждение“ была установлена точная воспроизводимость результатов измерения.

Результаты измерения температурной зависимости ионной проводимости кристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ вдоль оси c позволяют выделить на зависимости $\sigma T(T)$ четыре линейных участка, соответствующих четырем полиморфным модификациям α , α' , β , γ (см. рис. 1).

Представленную на рис. 1 температурную зависимость электропроводности можно описать соотношением вида:

$$\sigma T = A_i \sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right). \quad (1)$$

где ΔE_i — энергия активации ионной проводимости фазы i ; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; A_i — постоянные коэффициенты, характеризующие фазовые состояния.

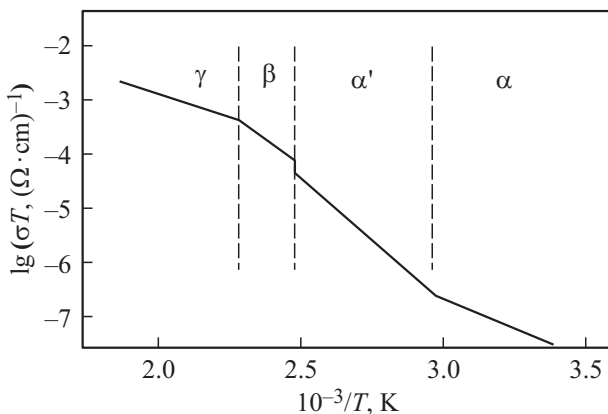


Рис. 1. Температурная зависимость ионной проводимости для монокристаллического образца $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Штрихпунктирными линиями разделены участки зависимости, относящиеся к фазам α , α' , β , γ .

Путем обработки полученных экспериментальных данных $\sigma(T)$ (рис. 1) были определены параметры ионпереноса и температуры фазовых переходов фосфата натрия-хрома, которые приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, низкотемпературные фазы α и α' кристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ являются диэлектрическими, т.к. характеризуются низкими значениями проводимости и высокими значениями энергии активации.

Рентгенографические данные свидетельствуют о наличии сверхструктурных искажений в α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, а проведение теста на нецентросимметричность кристалла (с помощью лазерного излучения) позволило выявить отсутствие сигнала ГВГ, что характерно для структур антисегнетоэлектрического типа. Приведенные выше данные подтверждают, что ионная проводимость фазы α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ весьма низка — $4 \cdot 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ при 295 К, а значение энергии активации ионной проводимости велико — 0.62 eV, что позволяет рассматривать эту фазу как чисто диэлектрическую с антисегнетоэлектрическим типом дипольного упорядочения, в которой практически нет подвижных ионов.

Следует отметить, что на графике температурной зависимости $\sigma(T)$ установлен излом при $T = 348$ К, что указывает на наличие температурного фазового перехода из α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ в α' -состояние ($T_{\alpha \rightarrow \alpha'} = 348$ К). Для фазы α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ значение ионной проводимости составляет $7.9 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ при 370 К, а энергия активации ионной проводимости возрастает до 0.92 eV, что характерно для диэлектриков. Повышение проводимости при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \alpha'$ указывает на структурную перестройку кристалла. Вероятно, структурные изменения при фазовом переходе $T_{\alpha \rightarrow \alpha'}$ способствуют частичному снятию моноклинного искажения кристаллического каркаса и увеличению концентрации подвижных ионов натрия, что создает возможность их миграции в кристалле.

Фазовый переход из α' - в β -фазу при температуре $T_{\alpha' \rightarrow \beta} = 411$ К сопровождается небольшим скачком проводимости кристалла β - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 1). В момент фазового перехода $T_{\alpha' \rightarrow \beta}$ ионная проводимость достигает $1.0 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, что может быть связано с резким ростом концентрации подвижных катионов натрия. При этом значение энергии активации ионной проводимости снижается незначительно (с 0.92 eV до 0.79 eV), что указывает на незначительное снижение

потенциального барьера для катионов. Существенное повышение проводимости и небольшое снижение энергии активации при фазовом переходе $\alpha' \rightarrow \beta$ можно связать с частичным снятием моноклинного искажения кристаллического каркаса β' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Несмотря на то что энергия активации ионной проводимости достаточно высока для β - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, все же заметный скачок проводимости при фазовом переходе $\alpha' \rightarrow \beta$ позволяет сделать заключение о характере проводимости этой фазы, близком к суперионному.

Дальнейшее повышение температуры приводит к очередному фазовому превращению при $T_{\beta \rightarrow \gamma} = 439 \text{ K}$ и соответственно к еще большему увеличению проводимости кристалла (до $7.5 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ при 439 K), а также снижению энергии активации ионной проводимости до 0.39 eV, что может быть связано с полным снятием моноклинных искажений кристаллического каркаса в результате фазового перехода $\beta \rightarrow \gamma$. Проводимость кристалла γ - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ уже можно рассматривать как суперионную.

3.3. Результаты исследования диэлектрических свойств монокристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Изучение частотной зависимости диэлектрической проницаемости ($\varepsilon(\omega)$) низкотемпературной фазы α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ показывает, что значение ε невелико и практически не зависит от частоты (см. кривую 1 на рис. 2, а). Эти данные свидетельствуют о слабом влиянии внешнего электрического поля на процессы поляризации частиц в этом образце. Возможно, эти результаты связаны с тем, что катионы натрия (упорядоченные в скомпенсированные натриевые диполи) „сконденсировались“ на дне потенциальных ям кристаллического каркаса (на дне деформированных В-полостей кристаллического каркаса) из-за моноклинного искажения структуры (пр. гр. $P2_1/n$), что вполне согласуется с данными по проводимости и характеризует α -фазу $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ как диэлектрическую (рис. 2, а).

При изучении диэлектрических свойств α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ установлено, что для этой фазы кристалла характерны релаксационные процессы поляризации, проявляющиеся в характере плавно спадающих кривых 2–5 (рис. 2, а), а также появление релаксационных максимумов на частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(\omega)$ (кривые 2–5 на рис. 2, б). Отметим, что с повышением температуры плавные кривые $\varepsilon(\omega)$ переходят в резко спадающие кривые (кривые 6–8 на рис. 2, а). Причем, с повышением частоты наблюдается тенденция постепенного сдвига релаксационных максимумов на зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ в область более высоких частот и температур (кривые 2–5 и 6–8 на рис. 2, б). Эти данные позволяют заключить, что релаксационные процессы могут быть связаны с катионной частью кристаллического каркаса (катионами натрия), т.к. анионная часть, состоящая из полиэдров MeO_6 и PO_4 составляет „жесткий“ ромбоэдрический кристаллический каркас $\{[\text{Me}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, $\text{Me} = \text{Sc}, \text{Cr}$ [5,6]. Поэтому наблюдаемые релаксационные процессы могут

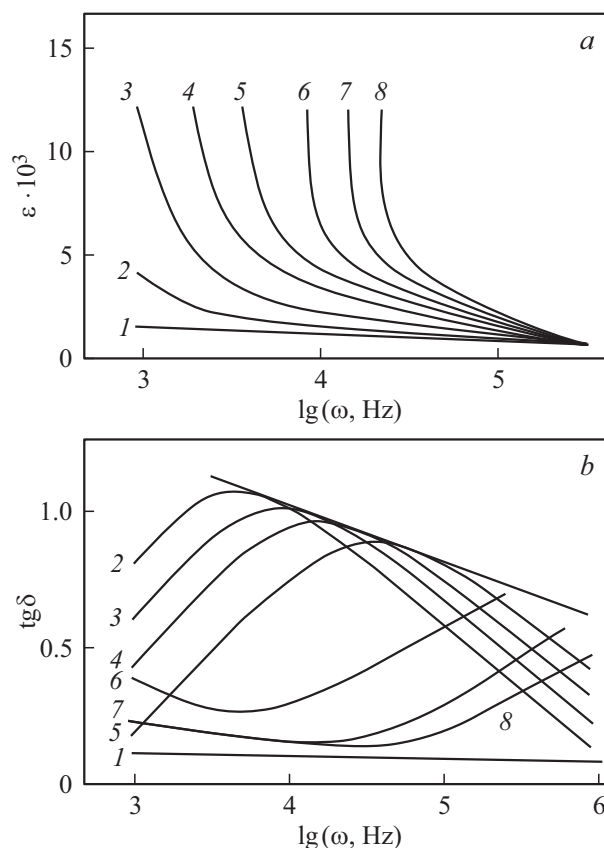


Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для монокристаллического образца $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Кривые 1–8 соответствуют измерениям, проведенным при следующих температурах: 1 — 295 K, 2 — 383 K, 3 — 393 K, 4 — 403 K, 5 — 410 K, 6 — 433 K, 7 — 473 K, 8 — 483 K.

быть обусловлены колебаниями слабо подвижных катионов натрия (скомпенсированных натриевых диполей) в В-полостях кристаллического каркаса под воздействием электрического поля и температуры (выше 348 K).

При последующих фазовых переходах $\alpha' \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ релаксационные процессы резко ускоряются и сдвигаются в область более высоких частот, что показано соответствующими кривыми на зависимостях $\varepsilon(\omega)$ и $\text{tg } \delta(\omega)$ (кривые 6–8 на рис. 2, а и б). Появление быстрых релаксационных процессов может быть связано с резким повышением концентрации „свободных“ и подвижных катионов натрия в кристаллическом каркасе образца из-за дипольного разупорядочения.

При изучении взаимодействия электромагнитного поля с кристаллом весьма полезно исследуемый образец рассматривать как двухполюсник, состоящий из элементов цепи с сосредоточенными параметрами. Была установлена эквивалентная схема, лучше всего соответствующая исследуемому материалу (рис. 3, а). В данном случае кристалл α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ заменяется элементами цепи: емкостями C_1 , C_2 и сопротивлением R_2 . Согласно [7], полная проводимость данной эквивалентной схе-

мы с параметрами (C_1, R_2, C_2 на рис. 3, а) определяется следующей формулой:

$$Y = \left(j\omega C_1 + \frac{1}{Z_2} \right), \quad (2)$$

где C_1 играет роль шунтирующего конденсатора, а комплексное сопротивление Z_2 электрической цепи R_2, C_2 соответствует объемному сопротивлению монокристалла $\alpha\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$:

$$Z_2 = R_2 + \frac{1}{j\omega C_2}. \quad (3)$$

Чтобы определить, насколько хорошо эквивалентная схема (рис. 3, а) соответствует монокристаллическому образцу $\alpha'\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, необходимо провести расчет частотной характеристики этой схемы согласно следующему выражению [7]:

$$\text{tg } \delta = \frac{\omega \tau_2}{1 + \frac{C_1}{C_2(t + \omega^2 \tau^2)}}, \quad (4)$$

где C_1 и C_2 соответственно емкости первого и второго конденсаторов; τ_2 — время релаксации, равное произведению сопротивления R_2 и емкости C_2 ; ω — частота электромагнитного поля.

Как видно из графика на рис. 3, b, кривая 2 с максимальным значением тангенса угла диэлектрических потерь на частотной характеристике $\text{tg } \delta(\omega)$, соответствующая эквивалентной схеме с параметрами цепи: $C_1 = 1.3 \cdot 10^{-7}$ F, $C_2 = 2.7 \cdot 10^{-6}$ F, $R_2 = 5.78 \Omega$ (рис. 3, а), близка к экспериментальной кривой 1, построенной по результатам диэлектрических измерений образца $\alpha'\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (см. кривые 1 и 2 на рис. 3, b).

С другой стороны, релаксационные спектры на частотной характеристике $\alpha'\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ можно классифицировать как пики дебаевского типа, т.к. экспериментальная характеристика образца, показанная кривой 1, близка к дебаевской кривой 3 на рис. 3, b, построение которой осуществлялось согласно формуле Дебая (2) [8]:

$$\text{tg } \delta = \frac{\sigma}{\omega} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{\epsilon_0 + \epsilon_\infty \omega^2 \tau^2}, \quad (5)$$

где τ — время релаксации диполя в диэлектрике под воздействием внешнего поля; ϵ_0 и ϵ_∞ — статическая и оптическая диэлектрические проницаемости соответственно; σ — ионная проводимость.

Найденная эквивалентная схема (см. рис. 3, а) позволяет заключить, что участок цепи $R_2 C_2$ может соответствовать дебаевскому диполю, а шунтирующий конденсатор C_1 — „трению“, создающемуся при вращении диполя в кристалле.

Однако имеющиеся различия между экспериментальной (кривая 1) и расчетной (кривая 2) частотными характеристиками $\text{tg } \delta(\omega)$ (рис. 3, b) свидетельствуют о том, что параметры релаксационного спектра размыты для $\alpha'\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, и полученные данные по дисперсии

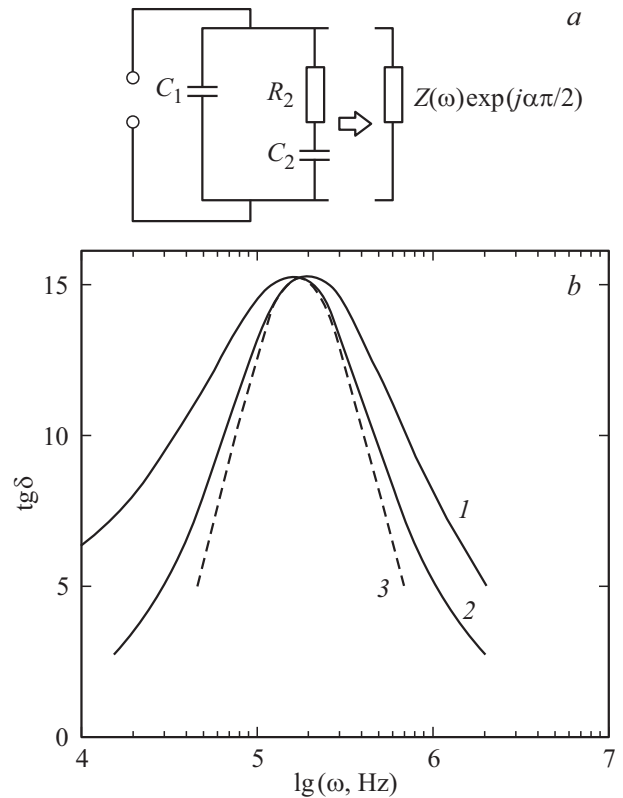


Рис. 3. (а) Эквивалентная схема с параметрами цепи $C_1 = 1.3 \cdot 10^{-7}$ F, $C_2 = 2.7 \cdot 10^{-6}$ F, $R_2 = 5.78 \Omega$, соответствующая диэлектрической фазе $\alpha'\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, заменяется эквивалентной схемой с импедансом $Z(\omega) \exp(j\pi\alpha/2)$ и C_1 . (b) Кривая 1 — частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(\omega)$ для α' -фазы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, кривая 2 соответствует эквивалентной схеме цепи с параметрами C_1, R_2, C_2 ; кривая 3 характеризует процесс дебаевской релаксационной поляризации (b).

не соответствуют полуокружности в координатах диаграммы Коула–Коула. Взаимосвязь между действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частями диэлектрической проницаемости для фаз $\alpha', \beta, \gamma \text{ Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ представлена в виде диаграмм Коула–Коула и приведена на рис. 4.

В случае $\alpha'\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, представленная на рис. 4 диаграмма Коула–Коула имеет форму полуокружности, центр O_1 которой расположен ниже оси абсцисс (см. кривую 1 на рис. 4). Для суперионных фаз β и $\gamma \text{ Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ экспериментальные точки точно ложатся на полуокружности, центры которых расположены на оси абсцисс (см. полуокружности 2 и 3 на рис. 4).

Для описания дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости ϵ диэлектриков, спектры которых являются размытыми, целесообразно использовать эмпирическое уравнение Коула–Коула [8]:

$$\epsilon^x = \frac{\epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{[1 - (j\omega\tau)^{1-\alpha}]}, \quad (6)$$

где α — коэффициент распределения, характеризующий распределение времен релаксации диполей.

Таблица 2. Параметры структуры и релаксационной поляризации монокристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

Параметры $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	Значения				
	Фаза	α	α'	β	γ
Симметрия		$P2_1/n$	$P2_1/n$	$R3C$	$R3C$
Коэффициент распределения α_p		—	0.062	0	0
ϵ_0		—	120	280	80
ϵ_ω		—	3200	1880	1600
Энергия активации E , eV		—	0.393	0.262	0.213
Время релаксации τ , s		—	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$
Расщепление позиций Na ₂		2.17	2.21	—	20.26
		0.83; 1.33	0.84; 1.37	—	—

Из уравнения (6) видно, что при $\alpha = 0$ выражение для ϵ точно соответствует дебаевской дисперсии диэлектрической проницаемости.

Коэффициенты распределения времени релаксации диполей α для различных фаз образца $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ были определены по диаграммам Коула–Коула, представленным на рис. 4 и сведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ характеризуется коэффициентом распределения $\alpha = 0.062$, что указывает на наличие нескольких типов релаксаторов с разными временами релаксации. При фазовом переходе в β - и γ -фазы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ коэффициенты распределения α равны нулю, что свидетельствует о наличии релаксаторов одного типа с одним значением времени релаксации для всех частиц.

Для α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ уравнение (6) является более приемлемым для описания процесса дисперсии диэлектрической проницаемости. Эквивалентная схема с параметрами $Z_2(\omega) \exp(j\pi\alpha/2)$, C_1 для α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, изображенная на рис. 3, а, соответствует более общему виду электрической цепи (рис. 3, б) и точнее характеризует образец, чем цепь с сопротивлением R_2 и емкостью C_2 , т.к. учитывает коэффициент распределения α .

В данном случае под $Z_2(\omega)$ мы подразумеваем импеданс исследуемого нами образца. Поскольку в α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ наблюдается набор времен релаксации,

то определение их значений является затруднительным. Однако, определение среднего значения времени релаксации частиц является вполне возможным, т.к. известны максимумы тангенса угла диэлектрических потерь для частотной зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ фазы α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Путем построения зависимости $\omega_{\text{max}}(T)$ можно определить энергию активации E и среднее время релаксации τ при нулевой температуре для этой фазы. Тогда время релаксации τ может быть определено согласно [7] в виде:

$$\tau = \frac{1}{2} \nu \exp(E/kT), \quad (7)$$

где ν — частота собственных колебаний диполей; $\exp(E/kT)$ отражает вероятность преодоления дипольной частицей потенциального барьера высотой E , разделяющего диполи в их устойчивом состоянии; k — постоянная Больцмана.

Параметры релаксационной поляризации для α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (см. рис. 2) были определены указанными выше методами и приведены в табл. 2. Параметры процесса релаксационной поляризации для фаз β и γ этого соединения были определены путем анализа частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь.

Учитывая установленные структурные данные для α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и результаты работ [5,6], а также частотные характеристики $\epsilon(\omega)$ и $\text{tg } \delta(\omega)$, представленные на рис. 2, можно заключить, что дипольное упорядочение катионов натрия в α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ представляет собой систему связанных, малоподвижных диполей в B -полостях кристаллического каркаса. Основываясь на специфике заселенности катионами натрия в A - и B -полостях кристаллического каркаса $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [6,9,10], можно говорить об аналогичном характере заселенности катионами натрия в изоструктурном аналоге α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ в B -полостях кристаллического каркаса $\{[\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3]^{P-}\}_{3\infty}$, приводящему к образованию статистических натриевых диполей.

В случае α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [6,9,10], статистические натриевые диполи образовывались за счет неравномерного заселения катионов натрия в B -полостях кристаллического каркаса, вызванного расщеплением натриевых по-

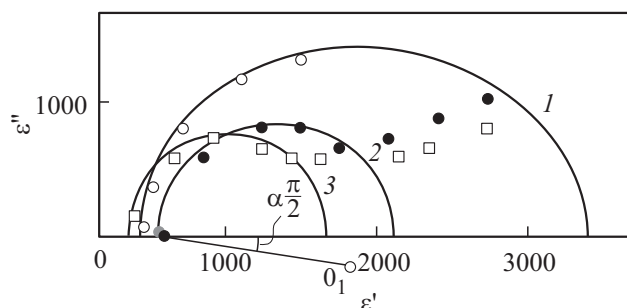


Рис. 4. Диаграммы Коула–Коула для различных фаз кристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$: 1 — полуокружность для α' -фазы (при 383 К); 2 — полуокружность для β -фазы (при 433 К); 3 — полуокружность для γ -фазы (при 463 К).

зиций Na_2 на две неравноценные части, что эквивалентно образованию „неполярных натриевых диполей“. Вероятно, появление таких натриевых диполей и приводит к смещению центра суммарных положительных зарядов (катионов-компенсаторов натрия) относительно центра B -полости кристаллического каркаса. С другой стороны в центре B -полости должен фокусироваться центр суммарных отрицательных зарядов, создающихся анионным кристаллическом каркасом $\{[\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3]^{P-}\}_{3\infty}$.

В результате можно сделать вывод о „разделении“ центров положительных и отрицательных зарядов вокруг центра B -полости кристаллического каркаса, что эквивалентно образованию в кристалле виртуальных „полярных натриевых диполей“ или статистических натриевых диполей.

В случае α - и α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ под диполями мы будем также подразумевать „полярные натриевые диполи“, вызванные также расщеплением натриевых позиций Na_2 в B -полости кристаллического каркаса (данные по расщеплению Na_2 получены в работе [5] и приведены в табл. 2). Однако, по результатам нашего исследования можно сделать вывод о существовании скомпенсированных статистических натриевых диполей. Эти представления согласуются с фактом удвоения объема элементарной ячейки α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, установленным рентгенографически. На это указывает отсутствие сигнала ГВГ, а также стабильность диэлектрических параметров α и $\text{tg } \delta$ при низких температурах во всем исследуемом частотном диапазоне.

Согласно результатам структурных исследований, проведенных в работе [5], кристаллический каркас α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ является моноклинно-искаженным. Однако результаты исследования проводящих и диэлектрических свойств позволяют предположить, что степень искаженности кристаллического каркаса фазы α' менее выражена, чем для α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, что можно связать с частичным снятием искажения кристаллического каркаса и появлением более подвижных зарядов. С этими изменениями можно связать наблюдаемую на рис. 2 тепловую релаксационную поляризацию в α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Вероятно, процесс релаксационной поляризации, вызванный перемещением катионов натрия в полостях ромбоэдрического кристаллического каркаса $\{[\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, эквивалентен перебросу скомпенсированных статистических натриевых диполей через потенциальный барьер $E = 0.92 \text{ eV}$ за среднее время $\tau = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}$.

С учетом представления такого взаимодействия натриевых диполей с переменным электрическим полем в α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ вполне приемлема эквивалентная схема данного образца, изображенная на рис. 3, *a*, поскольку шунтирующий конденсатор C_1 отражает взаимодействие релаксирующих частиц.

3.4. О моделях потенциального барьера и релаксатора для α -, α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. К системам, для которых релаксация на микроскопическом уровне может быть описана уравнением (4), применима

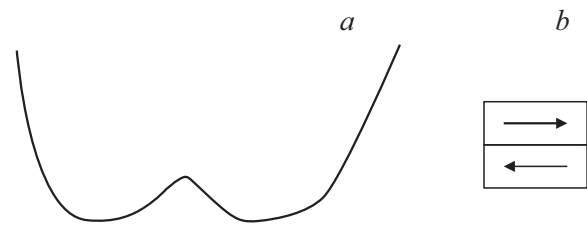


Рис. 5. Схематическое изображение потенциального барьера и скомпенсированного натриевого диполя для α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$: изображение потенциальной ямы с двумя положениями равновесия (*a*); изображение скомпенсированного статистического натриевого диполя (*b*).

модель глубокой потенциальной ямы с двумя положениями равновесия или релаксатор Флериха (рис. 5, *a*). Основываясь на этой модели и модели, предложенной для диэлектрической α' -фазы $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в [9,10], а также на данных по исследованию проводящих диэлектрических свойств и структурных параметров α -фазы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ может быть предложена модель двухминимумного потенциального рельефа вдоль канала проводимости (рис. 5, *a*). Следует отметить, что глубина потенциального рельефа (энергетическая характеристика) в модели зависит от степени структурных искажений кристаллического каркаса.

В случае α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ значение глубины потенциального рельефа будет ниже, чем для α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, а релаксатором при релаксационной поляризации может быть скомпенсированный статистический натриевый диполь. На рис. 5, *b* схематически изображен скомпенсированный натриевый диполь, образующийся из двух противоположно направленных статистических натриевых диполей, вследствие удвоения объема элементарной ячейки кристалла.

3.5. О поляризационных процессах в фазах β и γ $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Переход в β - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ сопровождается частичным разрушением статистических натриевых диполей, о чем свидетельствует высокая ионная проводимость, скачок на температурной зависимости проводимости (см. рис. 1), а также установленные диэлектрические (рис. 2) и структурные параметры.

Отметим, что β - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет такое же квази-ромбоэдрическое строение, как и β -фаза $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, что однозначно следует из фазовой диаграммы системы $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [11]. Все результаты вполне согласуются с тем, что релаксаторами являются только „свободные“ ионы натрия (коэффициент распределения α равен нулю для β -фазы). Максимумы тангенса угла диэлектрических потерь для этой фазы сдвинуты в область более высоких частот и выходят за пределы частотного диапазона наших исследований для монокристаллических образцов. Наблюдаемые „хвосты“ кривых 7 и 8 на частотной зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ и кривые 6, 7 (см. рис. 2, *b*) свидетельствуют о том, что процесс релаксационной поляризации сдвигается

в область более высоких частот. Вполне логично появление таких поляризационных процессов связать с быстрыми колебаниями ионов натрия в кристаллическом каркасе β -фазы под действием внешнего электрического поля. Кроме того, диэлектрические проницаемости для β - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ при нулевой и бесконечной частотах, отражающие взаимосвязь ϵ' и ϵ'' через диаграмму Коула–Коула, характеризуются меньшей окружностью (кривая 2 на рис. 4), чем для α' -фазы этого соединения.

Отмеченные особенности диэлектрических свойств β - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ проявляются еще в большей степени при переходе в ромбоэдрическую фазу γ - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($3\bar{R}C$), что может быть связано с максимальным повышением симметрии ромбоэдрического кристаллического каркаса, приводящим к снижению потенциального барьера и к полному разупорядочению скомпенсированных статистических натриевых диполей. Высокая подвижность и равномерное распределение ионов натрия по А- и В-полостям ромбоэдрического кристаллического каркаса создают все условия для протекания быстрых поляризационных процессов под действием высокочастотного электрического поля.

3.6. О модели дипольного упорядочения в фазах α , α' и ионной проводимости в фазах β и γ $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Процессы структурного разупорядочения при фазовых переходах $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ имеют место и в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и приводят к таким изменениям свойств [1,9], как в фосфате натрия-хрома. Однако для моноклинной фазы α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ характер дипольного упорядочения связан со статистическими натриевыми диполями [9,10]. В целом об особенностях структуры и свойств $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ можно судить по результатам, полученным в работах [5,9–11].

В [9,10] показано, что основой кристаллической структуры $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ является ажурный кристаллический каркас $\{[\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_3$, характеризующийся наличием трехмерных каналов. Эти каналы образуются благодаря сочленению полостей А- и В-типов через гофрированные гексагональные кольца. Причем, А-полости меньше по размеру, чем В-полости. Для α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ катионы натрия упорядочены в В-полостях в статистические натриевые диполи, образующиеся вследствие моноклинного искажения кристаллического каркаса. При переходе в высокотемпературные фазы β , γ структурные искажения снимаются и атомы натрия могут быть статистически распределены как в А-, так и в В-полостях.

Таким образом можно заключить, что соединения из структурного типа NASICON при моноклинных искажениях кристаллического каркаса $\{[\text{Me}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_3$ (где Me — трехвалентные металлы) формируют статистические диполи двух типов: нескомпенсированные, как в случае α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [9], и скомпенсированные для α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Однако, вследствие эластичности кристаллического каркаса данного типа, которая проявляется при фазовых переходах $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$, структурные искажения полностью снимаются при одновременном разрушении статистических диполей. При действии

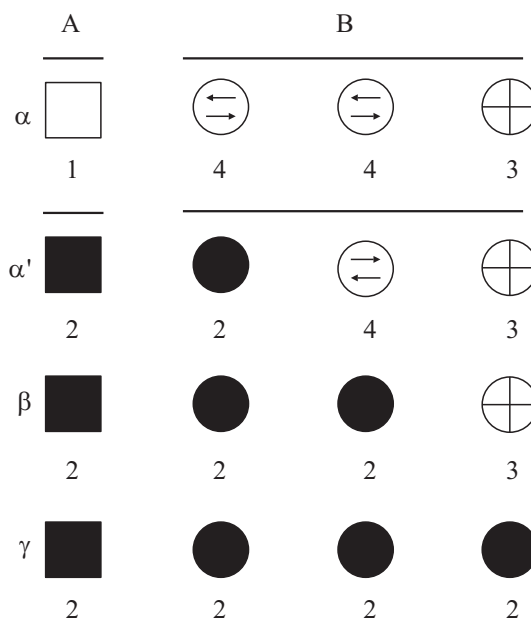


Рис. 6. Кристаллохимическая модель, поясняющая условное распределение атомов натрия по позициям в А- и В-полостях кристаллического каркаса фаз α , α' , β , γ $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$: 1 — вакантная А-полость; 2 — статистическое заселение позиций катионами натрия в А- и В-полостях кристаллического каркаса; 3 — заселение катионами натрия с упорядочением в В-полостях кристаллического каркаса; 4 — скомпенсированный статистический натриевый диполь в В-полостях кристаллического каркаса.

электромагнитных полей, для β -, γ - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ характерна реализация быстрых релаксационных процессов, которые могут описываться с помощью модели Дебая.

Согласно результатам работ [5,6], а также ввиду общности структур и свойств фосфатов натрия-скандия и хрома, распределение атомов натрия по А- и В-полостям кристаллического каркаса для фаз α , α' , β , γ $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ может быть представлено схематически так, как изображено на рис. 6. При этом А-полости кристалла могут быть вакантными или статистически заняты атомами натрия, а В-полости заселены статистически либо с упорядочением, либо в виде статистических натриевых диполей.

Вакантные А-полости изображены на рис. 6 светлым квадратом с цифрой 1, а упорядоченные состояния и скомпенсированные статистические натриевые диполи в кристаллических каркасах α -, α' - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ обозначены цифрами 3 и 4 соответственно (см. рис. 6). Статистическое заселение катионами натрия А- и В-полостей кристаллического каркаса в α' -, β -, γ - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ обозначены цифрой 2 (см. рис. 6).

Однако следует обратить внимание, что кристалл α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ является полярным и на его поверхности были обнаружены домены, поэтому он был классифицирован как сегнетоэлектрик [12]. Вполне логично представить, что часть В-полостей в α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

заселены скомпенсированными статистическими натриевыми диполями, которые на рис. 6 обозначены цифрой 4.

Согласно данной модели, для α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ характерны как упорядоченные, так и дипольно-упорядоченные состояния в B -полости кристаллического каркаса (см. 3 и 4 на рис. 6). При этом A -полости полностью вакантны.

При дальнейших фазовых переходах $\alpha' \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ в кристалле $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ происходят акты последовательного повышения симметрии кристалла, приводящие к разрушению дипольно-упорядоченных состояний и к более равномерному статистическому распределению катионов натрия по A - и B -полостям кристаллического каркаса так, как показано на рис. 6 для β - и γ - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

4. Выводы

На основе представленных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

1) Доказано, что структура кристалла α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ обладает сверхструктурным упорядочением антисегнетоэлектрического типа. При фазовых переходах $\alpha \rightarrow \alpha'$, $\alpha' \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ в кристалле $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ происходят акты последовательного повышения симметрии кристалла. Кристалл α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ является диэлектриком, хотя его проводимость выше, чем у α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ из-за частичного снятия моноклинного искажения кристаллического каркаса. Заметное увеличение проводимости при фазовом переходе $\alpha' \rightarrow \beta$, но незначительное снижение энергии активации позволяет рассматривать β - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ как фазу, близкую к суперионной.

Значительное увеличение проводимости и соответствующее снижение энергии активации при фазовом переходе $\beta \rightarrow \gamma$ позволяют заключить, что γ - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ является суперионным проводником.

2) Показано, что структура α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ способствует созданию малоподвижных, скомпенсированных статистических натриевых диполей, слабо взаимодействующих с внешним электрическим полем. Установлено, что в диэлектрической фазе α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ релаксационная поляризация носит дебаевский характер, причем релаксаторами являются скомпенсированные натриевые диполи. Для фаз β и γ характерны быстрые релаксационные процессы поляризации, обусловленные наличием подвижных катионов натрия в A - и B -полостях кристаллического каркаса.

3) Предложена кристаллохимическая модель, объясняющая явления дипольного упорядочения и ионной проводимости в $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Список литературы

- [1] А. Ногай, Yung Huh, К.Н. Югай. ФТТ **47**, 1042 (2005).
 [2] А. Ногай, В.Б. Калинин, С.Ю. Стефанович, Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин. ЖНХ **33**, 747 (1988).

- [3] L. Vijayan, R. Cheruku, G. Govindaraj, S. Rajagopan. Mater. Chem. Phys. **130**, 862 (2011).
 [4] L.B. Ellis, F. Linda. Current Opinion Solid State Mater. Sci. **16**, 168 (2012).
 [5] F. d' Yvoire, M. Pintard-Serépel, E. Bretey, M. de la Rochér. Solid State Ionics **9/10**, 851 (1983).
 [6] В.Б. Калинин, С.Ю. Стефанович, А.С. Ногай. Неорган. материалы **22**, 107 (1986).
 [7] А.Р. Хиппель. Диэлектрики и волны. ИЛ, М. (1960), 439 с.
 [8] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков. Высш. шк., Киев (1980), 398 с.
 [9] В.А. Ефремов, В.Б. Калинин. Кристаллография **20**, 703 (1978).
 [10] В.Б. Калинин, Б.И. Лазорьяк, С.Ю. Стефанович. Кристаллография **28**, 264 (1983).
 [11] В.Б. Калинин, С.Ю. Стефанович, Р.Р. Шифрина, Ю.Н. Веневцев. ЖНХ **31**, 1, (1986).
 [12] С.А. Оконенко, С.Ю. Стефанович, В.Б. Калинин, Ю.Н. Веневцев. ФТТ **20**, 9, (1978).