

03,11,06

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

© А.С. Ногай^{1,¶}, А.А. Ногай², С.Ю. Стефанович³, Ж.М. Солиходжа²,
Д.Е. Ускенбаев¹

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

² Евразийский Национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
Астана, Казахстан

³ Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
Москва, Россия

¶ E-mail: nogay06@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 4 июня 2019 г.

Принята к публикации 4 июня 2019 г.

Изучены вопросы дипольного упорядочения и ионной проводимости поликристалла $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, который имеет три полиморфные фазы: α , β , γ . Уточнены особенности строения кристалла α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, а также дипольного упорядочения и релаксационной поляризации в α - и β -фазах. Возникновение дипольного упорядочения в α -фазе и частичного разупорядочения в β - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, а также высокой ионной проводимости в β - и γ -фазах поликристалла $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ связано с фазовыми превращениями $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$, приводящими к структурным изменениям ромбоэдрического кристаллического каркаса $\{[\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{\infty}$. Предложена модель, поясняющая явления дипольного упорядочения и ионной проводимости в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$.

Ключевые слова: поликристалл, ионная проводимость, фазовые переходы, кристаллический каркас, диэлектрическая фаза, суперионная фаза.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48401.395

1. Введение

Изоструктурным аналогом $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ в семействе NASICON является $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, который обладает низкой ионной проводимостью в низкотемпературной α -фазе и высокой ионной проводимостью в высокотемпературных β - и γ -фазах [1].

Несмотря на то, что кристаллическая структура и свойства двойного фосфата натрия-скандия $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ изучалась многократно различными учеными [2–12], до сих пор нет однозначности как в вопросах, связанных с описанием температур фазовых переходов, структурных и проводящих параметров этого соединения, так и в вопросах трактовки дипольного упорядочения. В этой связи дальнейшее изучение особенностей появления диэлектрических свойств и электропроводности $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ является вполне актуальным. Кристаллы с ромбоэдрическими каркасами $\{[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{\infty}$ семейства NASICON уже широко применяются как конструкционные материалы в источниках тока [13].

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи структурных особенностей с появлением дипольного упорядочения, ионного и суперионного состояния в различных полиморфных модификациях $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$.

2. Методика эксперимента

Получение поликристаллов $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ было осуществлено твердофазным синтезом по керамической технологии из шихты, получаемой при смешивании исходных реактивов: $3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Sc}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, взятых в стехиометрических соотношениях, путем двухстадийного отжига. Первый отжиг проводили при 870 К, а второй при 970 К с дополнительными гомогенизирующими перетираниями. Время отжига образцов на каждой стадии твердофазного синтеза составляло 8 ч.

Фазовая принадлежность и структурные параметры поликристаллических образцов $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ были исследованы рентгенографическим методом порошка с использованием дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α -излучение).

Нелинейно-оптические свойства поликристалла $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ определялись методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) от неодимового лазерного излучения.

Определение проводящих и диэлектрических свойств проводили на хорошо спеченных образцах (с плотностью 96% от теоретической) методом импедансной спектроскопии с помощью импедансметра ВМ-507 в интервале температур 293–573 К и в диапазоне частот $5\text{--}5 \cdot 10^5$ Hz. Диэлектрические характеристики образцов

изучали с помощью прибора РИПСЭ-М на частоте 2 GHz. Для создания электрода на образец наносили палладий, который рассматривался как идеально блокирующий электрод.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Результаты синтеза и рентгеновского исследования поликристалла $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

Синтезированные поликристаллы $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ имели белую окраску, представляли собой таблетки диаметром 15 mm и толщиной 1 mm.

Рентгенографическими измерениями была установлена однофазность приготовленных образцов. По данным работы [2], это соединение в α -фазе имеет моноклинную структуру пространственной группы (пр.гр.) Bv с параметрами $a = 16.10 \text{ \AA}$, $b = 9.109 \text{ \AA}$, $c = 8.928 \text{ \AA}$, $\gamma = 127.15^\circ$. В настоящей работе было установлено, что элементарная ячейка поликристалла α -фазы $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ при комнатной температуре имеет моноклинную структуру с параметрами $a = 16.090 \text{ \AA}$, $b = 9.076 \text{ \AA}$, $c = 8.956 \text{ \AA}$, $\gamma = 126.95^\circ$. Установленные нами структурные параметры для α -фазы $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ близки к структурным данным, представленным в работе [2].

3.2. Результаты теста на нецентросимметричность и исследование ионной проводимости поликристалла $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

Проведение теста на нецентросимметричность поликристалла $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (с помощью лазерного излучения) при $T = 293 \text{ K}$ позволило выявить наличие достаточно заметного сигнала ГВГ, интенсивность которого составила $I_{2\omega}/I_{2\omega} \text{ SiO}_2 = 15$ (рис. 1), что характерно для полярных фаз сегнетоэлектрического типа. С повышением температуры наблюдалось достаточно резкое уменьшение интенсивности сигнала ГВГ, а при $T = 339 \text{ K}$ величина сигнала спадала до нуля, что указывает на фазовый переход из полярной в неполярную (параэлектрическую) фазу $\alpha \rightarrow \beta$.

Ранее авторами работы [6] была установлена полярность фазы $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ нейтронографическим методом.

С помощью импедансного метода были измерены ионные проводимости кристаллитов (зерен) поликристалла $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, поскольку данная методика позволяет отделить ионную проводимость кристаллитов от проводимости межзеренных прослоек поликристаллов.

Результаты измерения температурной зависимости ионной проводимости кристаллитов поликристалла $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ позволяют выделить на зависимости $\sigma T(T)$ три линейных участка, соответствующих трем полиморфным модификациям — α , β , γ (рис. 2).

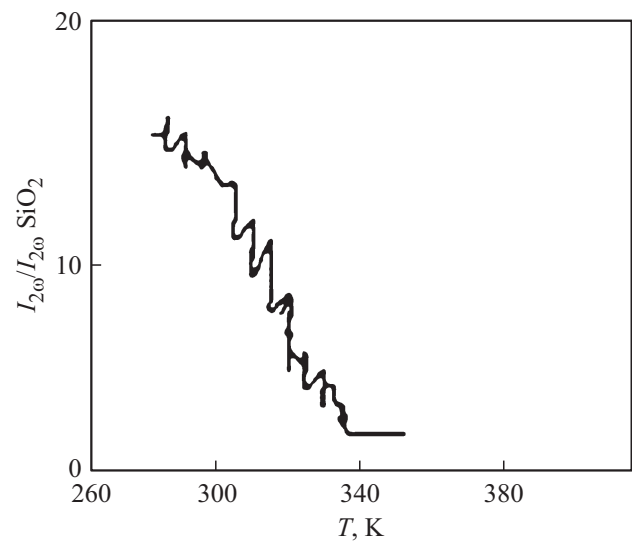


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности генерации второй оптической гармоники лазерного излучения для поликристалла $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$.

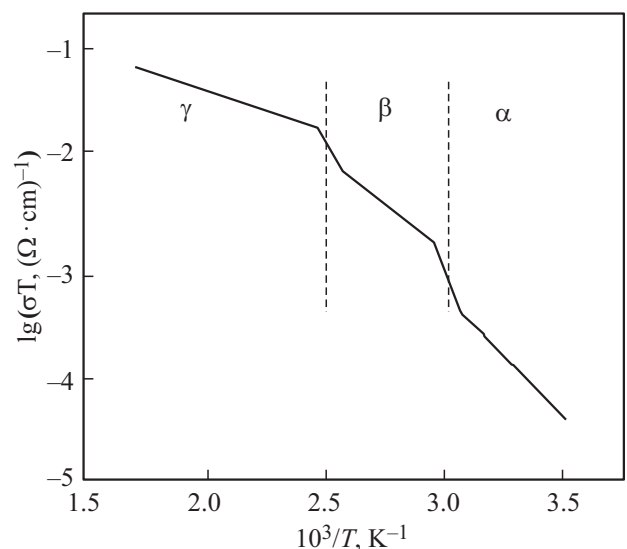


Рис. 2. Температурная зависимость ионной проводимости кристаллитов для поликристаллического образца $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. С помощью штрих-пунктирных линий выделены участки ионной проводимости, относящиеся к α -, β -, γ -фазам.

Следует отметить, что для поликристаллических образцов характерна изотропность физических свойств, поэтому фазовые переходы на зависимости $\sigma T(T)$ выражены „протяженными“ температурными интервалами, которые соединены линиями в виде „наклонных ступенек“. Однако в случае монокристаллов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ были установлены „прямоугольные ступеньки“ [1], характеризующие резкие скачки проводимости при фазовых переходах. Середина первого „протяженного“ температурного интервала на графике температурной зависимости $\sigma T(T)$ соответствует $T = 339 \text{ K}$ (эта температура сов-

Таблица 1. Параметры ионпереноса для соединения $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

Фазы	Ионная проводимость σ , $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	Энергия активации ΔE , eV	Типы фазовых переходов	Температуры фазовых переходов, К
α	$2 \cdot 10^{-5}$ (293 К)	0.52	$\alpha \rightarrow \beta$	$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 339$
β	$2.4 \cdot 10^{-3}$ (373 К)	0.36	$\beta \rightarrow \gamma$	$T_{\beta \rightarrow \gamma} = 439$
γ	$2.5 \cdot 10^{-2}$ (573 К)	0.22		

падает с температурой фазового перехода $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ установленным методом ГВГ), что указывает на наличие температурного фазового перехода ($T_{\alpha \rightarrow \beta} = 339$ К) из α -фазы в β - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Для фазы α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ значение ионной проводимости составляет $2 \cdot 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ при 293 К, а энергия активации достигает 0.52 eV.

Существенное повышение проводимости $2.4 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ при $T = 373$ К и снижение энергии активации до 0.36 eV при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$ можно связать со структурными изменениями кристаллического каркаса β - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, сопровождающими этот переход [2–7,14]. Вероятно, фазовый переход $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ способствуют частичному снятию моноклинного искажения кристаллического каркаса и увеличению концентрации подвижных ионов натрия в кристалле, способных участвовать в проводимости.

Несмотря на то, что энергия активации достаточно высока для β - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, все же заметный скачок проводимости (проводимость увеличивается более чем на порядок) и снижение энергии активации с 0.52 до 0.36 eV при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$ позволяет говорить о псевдосуперионном характере проводимости.

Дальнейшее повышение температуры приводит к очередному фазовому превращению при $T_{\beta \rightarrow \gamma} = 439$ К (температура перехода была определена так же, как и в первом случае), и соответственно к еще большему увеличению проводимости поликристалла (до $2.5 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ при 573 К), а также снижению энергии активации до 0.22 eV, что может быть связано с полным снятием моноклинных искажений кристаллического каркаса в результате фазового перехода $\beta \rightarrow \gamma$. Проводимость поликристалла γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ уже можно рассматривать как чисто суперионную.

Результаты температурной зависимости проводимости поликристалла $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ были установлены на основе достаточно точных воспроизводимых результатов.

Представленную на рис. 2 температурную зависимость электропроводности можно описать следующим соотношением [1]:

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

где ΔE_i — энергия активации проводимости i -фаз; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; A_i — постоянные коэффициенты, характеризующие i -фазовые состояния, $n = 3$ (число фаз).

Путем соответствующей обработки полученных экспериментальных данных (см. $\sigma T(T)$ на рис. 2) были определены параметры ионпереноса и температуры фазовых переходов фосфата натрия-скандия, которые приведены в табл. 1.

Как видно из табличных данных, низкотемпературную α -фазу поликристалла $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ можно отнести к диэлектрической, т.к. она характеризуется низкими значениями проводимости $2 \cdot 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ при 293 К и высокими значениями энергии активации 0.52 eV.

Полученные выше экспериментальные данные, а также результаты работы [15], в которой сообщалось о наличии доменов на поверхности кристалла α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и их исчезновении при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$, позволяют рассматривать эту фазу как сегнетоэлектрическую.

3.3. Результаты исследования диэлектрических свойств поликристалла $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ в диапазоне частот $5-5 \cdot 10^5$ Hz позволяет выявить, что низкотемпературная фаза α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ является полностью дипольно-упорядоченной до 320 К, т.к. воздействие внешнего электрического поля и температуры не приводит к изменению ε на зависимости $\varepsilon(T)$. При дальнейшем повышении температуры поляризационные явления в поликристалле проявлялись нечетко, особенно в области фазового перехода $T_{\alpha \rightarrow \beta}$, из-за влияния других эффектов (например, „медленных процессов“ типа ионной проводимости).

С целью исключения влияния „медленных процессов“ на поляризационные процессы в образце были проведены измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ на сверхвысоких частотах. В частности, на рис. 3 представлена температурная зависимость $\varepsilon(T)$ для поликристаллического образца $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ на частоте измерительного поля 2 GHz.

Следует отметить, что наряду с ростом диэлектрической проницаемости на зависимости $\varepsilon(TC)$ четко выделяется аномалия, соответствующая области фазового перехода $T_{\alpha \rightarrow \beta} = 339$ К. Согласно закону Кюри–Вейса, для типичных сегнетоэлектриков в области фазовых

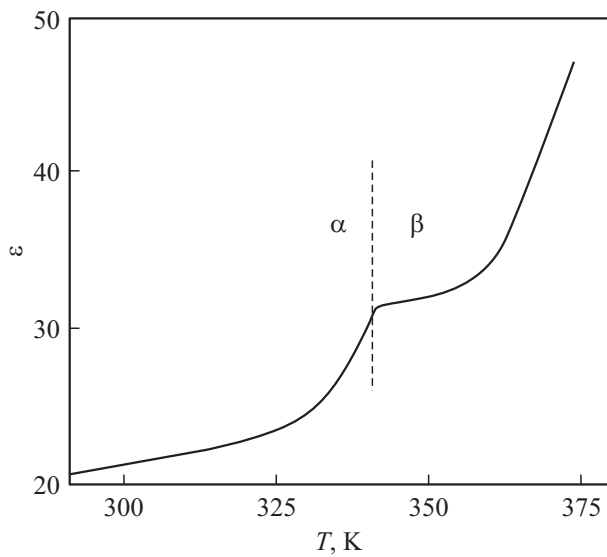


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ для поликристаллического образца $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ на частоте 2 GHz.

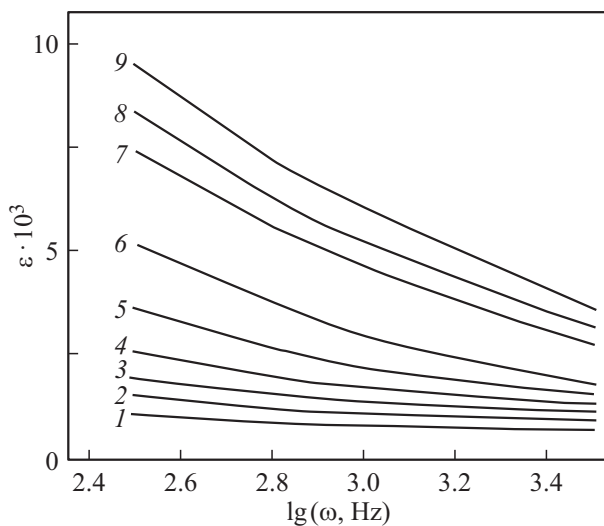


Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ для поликристаллического образца $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Кривые 1–9 соответствуют измерениям, проведенным при следующих температурах: 1 — 293, 2 — 313, 3 — 323, 4 — 333, 5 — 343, 6 — 353, 7 — 363, 8 — 368, 9 — 373 К.

переходов (T_C) характерны пики (всплески) на температурной зависимости $\epsilon(T)$; но установленная нами аномалия в виде „ступеньки“ на кривой $\epsilon(T)$ позволяет классифицировать переход $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ как несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход, а сам образец $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ — как несобственный сегнетоэлектрик [16].

Изучение частотной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ низкотемпературной фазы $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ показывает, что значение ϵ практически не зависит от частоты до температур 320 К (см.

кривые 1–4 на рис. 4). Возможно, эти результаты связаны с тем, что катионы натрия „сконденсировались“ (упорядочились в нескомпенсированные статистические натриевые диполи) на дне потенциальных ям кристаллического каркаса (на дне деформированных B -полостей кристаллического каркаса), из-за моноклинного искажения структуры (пр. гр. $B6$), что вполне согласуется с нашими данными по проводимости и характеризует α -фазу $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ как сегнетоэлектрическую (рис. 4).

При изучении диэлектрических свойств $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ установлено, что для этой фазы поликристалла характерны релаксационные процессы поляризации, проявляющиеся плавно спадающими кривыми 5–9 на зависимости $\epsilon(\omega)$ (рис. 4). Отметим, что с повышением температуры плавные кривые спада на зависимости $\epsilon(\omega)$ переходят в более резко спадающие кривые (на рис. 4 видно, что угол наклона кривых 5–9 больше, чем кривых 1–4). Также релаксационные процессы можно наблюдать на частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(\omega)$ (рис. 5).

Наиболее яркая демонстрация релаксационных максимумов проявляется на зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ (кривые 7–9 на рис. 5).

Причем с повышением частоты наблюдается постепенная тенденция сдвига релаксационных максимумов на зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ в область более высоких частот (от кривой 7 к кривой 9 на рис. 5). Эти данные позволяют заключить, что релаксационные процессы могут быть связаны с катионной частью кристаллического каркаса (катионами натрия), т.к. анионная часть, состоящая из полиэдров ScO_6 , PO_4 , составляет „жесткий“ ромбоэдрический кристаллический каркас $\{[\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$ [2–5]. Поэтому наблюдаемые релаксационные процессы могут

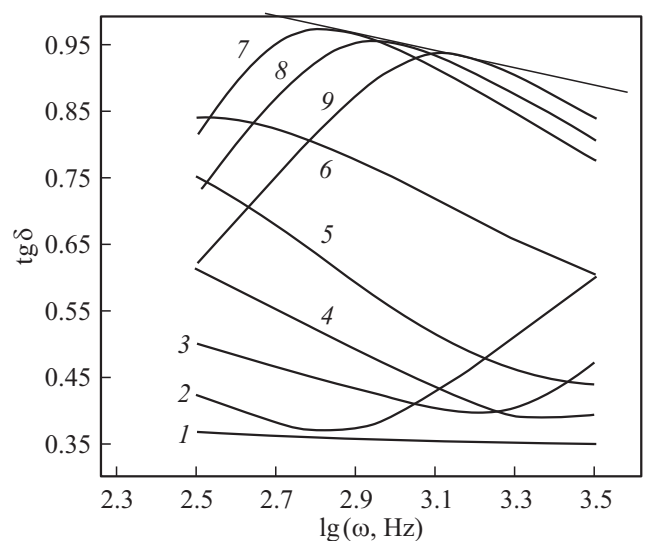


Рис. 5. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для поликристаллического образца $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Кривые 1–9 соответствуют измерениям, проведенным при следующих температурах: 1 — 293, 2 — 313, 3 — 323, 4 — 333, 5 — 343, 6 — 353, 7 — 363, 8 — 368, 9 — 373 К.

быть обусловлены колебаниями слабо подвижных катионов натрия в частично деформированных B -полостях кристаллического каркаса $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (моноклинное искажение кристаллического каркаса в β -фазе частично снято) под воздействием электрического поля и температуры выше 339 К. Согласно результатам структурных исследований работы [3], кристаллический каркас $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ является ромбоэдрическим с пр. гр. $3\bar{R}C$, но наличие дополнительных запрещенных рефлексов, зафиксированных в этой фазе, может быть признаком сверхструктурных искажений, характерных для анти-сегнетоэлектриков. Тогда нельзя исключить участия в релаксационном процессе и скомпенсированных натриевых диполей.

Результаты исследования проводящих и диэлектрических свойств позволяют предположить, что степень искаженности кристаллического каркаса β -фазы значительно менее выражена, чем для $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, что можно связать с частичным снятием искаженности кристаллического каркаса и появлением подвижных зарядов. С этими изменениями можно связать наблюдаемую на рис. 5 релаксационную поляризацию ионов натрия в $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$.

При последующем фазовом переходе $\beta \rightarrow \gamma$ релаксационные процессы резко ускоряются и сдвигаются в область более высоких частот (в силу ограниченности приборных возможностей экспериментально не представлено). Появление быстрых релаксационных процессов может быть связано с резким повышением концентрации подвижных катионов натрия в кристаллическом каркасе образца, из-за полного дипольного разупорядочения.

Вероятно, наблюдаемые пики на частотной зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ для $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ связаны с релаксационными процессами поляризации дебаевского типа (показано кривой 1 на рис. 6), т.к. экспериментальная характеристика образца, показанная кривой 1, близка к теоретической дебаевской кривой 2 на рис. 6, построение которой осуществлялось согласно формуле Дебая (2) [17]:

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

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

Однако имеющиеся различия между экспериментальной (кривая 1) и расчетной (кривая 2) зависимостями на частотной характеристике $\text{tg } \delta(\omega)$ (рис. 6) могут быть связаны с тем, что в релаксационном процессе в $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ участвуют как свободные катионы натрия (преимущественно), так и скомпенсированные натриевые диполи (не исключается их слабое участие).

В целом параметры процесса релаксационной поляризации для β -фазы этого соединения были определены путем анализа частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (см. рис. 5 и 6). Дополнительные

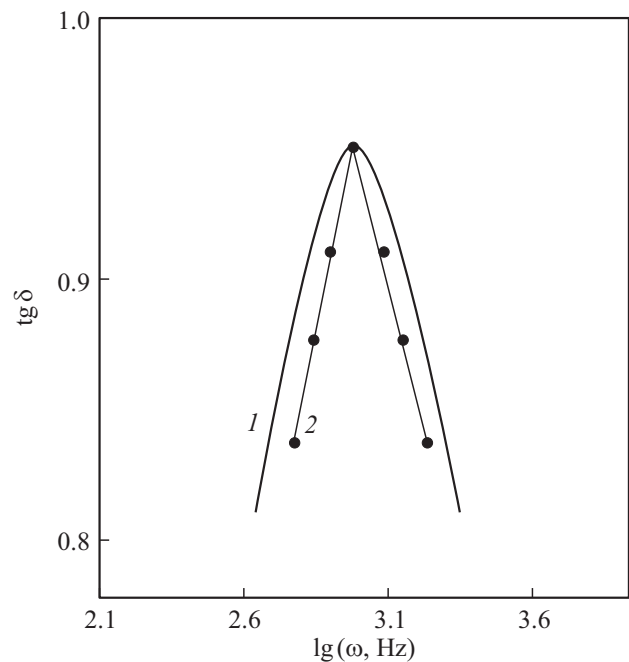


Рис. 6. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь δ для поликристаллического образца $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ при температуре $T = 368$ К. 1 — экспериментальная кривая, 2 — теоретическая кривая.

параметры тепловой релаксационной поляризации для $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ определены путем построения зависимости $\omega_{\text{max}}(T)$. Были определены энергия активации ΔE и среднее время релаксации τ при нулевой температуре для этой фазы. Тогда время релаксации τ может быть определено согласно [17] в виде:

$$\tau = \frac{1}{2} \nu \exp(\Delta E/kT), \quad (3)$$

где ν — частота собственных колебаний диполей; $\exp(\Delta E/kT)$ отражает вероятность преодоления дипольной частицей потенциального барьера высотой ΔE , разделяющего диполи в их устойчивом состоянии; k — постоянная Больцмана. Параметры релаксационной поляризации для $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ приведены в таблице 2.

Учитывая установленные структурные данные для $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и результаты работ [1–5], а также ее частотные характеристики $\epsilon(\omega)$ и $\text{tg } \delta(\omega)$, представленные на рис. 4 и 5, можно заключить, что дипольное упорядочение катионов натрия в $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ представляет собой систему связанных, малоподвижных диполей в B -полости кристаллического каркаса. Основываясь на специфике заселенности катионов натрия в A - и B -полостях кристаллического каркаса $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [2–5], можно говорить об образовании нескомпенсированных статистических натриевых диполей в B -полостях кристаллического каркаса $\{[\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3]^{P-}\}_{3\infty}$.

Согласно [5], в низкотемпературной фазе $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, атомами натрия заселены только

Таблица 2. Параметры релаксационной поляризации для $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

Параметры $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	Фазы		
	α	β	γ
Симметрия	$B\bar{6}$	$3\bar{R}C$	$3\bar{R}C$
Диэлектрические проницаемости ϵ на частоте 1259 Hz	$8 \cdot 10^2$ при 293 K	$5 \cdot 10^3$ при 368 K	$9 \cdot 10^3$ при 440 K
Максимум тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ на частоте 1259 Hz		0.95 при 368 K	
Энергия активации процесса релаксации ΔE , eV	–	0.33	
Время релаксации τ , s	–	$1.6 \cdot 10^{-5}$	

B -полости, причем в одной трети B -полости атомы натрия располагаются почти в центрах, а в оставшихся двух третьих полости атомы натрия сдвинуты из центров на 0.39, 1.64, 0.75 и 2.11 Å в сторону одной из A -полостей, что приводит к образованию двух позиций $B1-B2$ или $C1-C2$ статистически заселенных катионами натрия с кратностями, различающимися в 1.7 раза. Не исключено, что именно такой порядок заполнения катионов натрия в анионном кристаллическом каркасе приводит к возникновению спонтанно-поляризованного состояния, с образованием в кристалле систем натриевых диполей, упорядоченных в соответствии с пр. гр. $B\bar{6}$.

В случае $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [2,3,5], статистические натриевые диполи образовывались за счет неравномерного заселения катионов натрия в B -полостях кристаллического каркаса, вызванного расщеплением натриевых позиций Na_2 на две неравноценные части. 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 отрицательных зарядов, создающихся анионным кристаллическим каркасом $\{[\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3]^{P-}\}_{3\infty}$.

В результате можно говорить о „разделении“ центров положительных и отрицательных зарядов вокруг центра B -полости кристаллического каркаса, что эквивалентно образованию в кристалле виртуальных „натриевых диполей“ (иначе — статистических натриевых диполей).

Эти представления согласуются с экспериментальными результатами (нецентросимметричности кристалла при $T = 293$ K, проводящих и диэлектрических свойств), установленными для поликристалла $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$.

3.4. О моделях потенциального барьера и релаксатора для α -, β - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

Системы, для которых релаксация на микроскопическом уровне может быть описана уравнением (4), применима модель глубокой потенциальной ямы с двумя положениями равновесия, или релаксатор Флериха

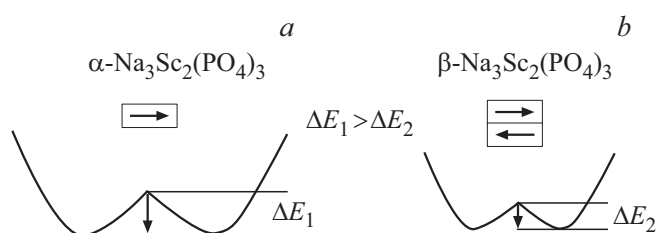


Рис. 7. Схематическое изображение потенциального барьера и характера дипольного упорядочения для α - и $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$: а) изображение потенциальной ямы с двумя положениями равновесия и изображение нескомпенсированного натриевого диполя для α -фазы; б) изображение потенциальной ямы и скомпенсированного натриевого диполя для β -фазы.

(рис. 7, а). Основываясь на этой модели и модели, предложенной для диэлектрической фазы $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в [2,6], а также данных по исследованию проводящих диэлектрических свойств и структурных параметров α - и $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, может быть предложена модель двухминимумного потенциального рельефа вдоль канала проводимости (рис. 7). Следует отметить, что глубина потенциального рельефа (энергетическая характеристика) в модели для $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ больше (см. рис. 7, а), чем в $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (см. рис. 7, б), из-за различия в степени структурных искажений кристаллического каркаса.

В случае α -фазы релаксаторами при релаксационной поляризации могут быть нескомпенсированные статистические натриевые диполи (см. рис. 7, а), а в случае $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, релаксаторами могут являться как разупорядоченные ионы натрия (см. рис. 7, б), так и скомпенсированные статистические натриевые диполи (с учетом, обнаруженных в этой фазе сверхструктурных искажений). На рис. 7, б схематически изображен скомпенсированный натриевый диполь, образующийся из двух противоположно направленных нескомпенсированных статистических натриевых диполей, вследствие удвоения объема элементарной ячейки кристалла.

Вероятно, процесс релаксационной поляризации, вызванный перемещением ионов натрия в полостях

ромбоэдрического кристаллического каркаса $\{[\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_3$, эквивалентен перебросу как катионов натрия, так и скомпенсированных статистических натриевых диполей через потенциальный барьер $E = 0.33 \text{ eV}$ за среднее время $\tau = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}$.

3.5. О поляризационных процессах в β - и γ -фазах $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

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

Отметим, что $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет квазиромбоэдрическое строение [2,5]. Все результаты по исследованию структуры и тепловых релаксационных процессов вполне согласуются с тем, что релаксаторами могут быть как „свободные“ ионы натрия, так и скомпенсированные натриевые диполи.

Для $\gamma\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, максимумы тангенса угла диэлектрических потерь сдвинуты в область более высоких частот и выходят за пределы частотного диапазона наших исследований. Очевидно, что процесс релаксационной поляризации для $\gamma\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ сдвигается в область более высоких частот. Вполне логично появление таких поляризационных процессов связать с быстрыми колебаниями разупорядоченных ионов натрия в кристаллическом каркасе $\gamma\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ под действием внешнего электрического поля.

Усиление быстрых поляризационных процессов при переходе в ромбоэдрическую фазу $\gamma\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ с пр. гр. $3\bar{R}C$ может быть связано с максимальным повышением симметрии ромбоэдрического кристаллического каркаса и полным разупорядочением скомпенсированных статистических натриевых диполей. Высокая подвижность и равномерное распределение ионов натрия по A - и B -полостям ромбоэдрического кристаллического каркаса создают все условия для протекания быстрых поляризационных процессов под действием высокочастотного электрического поля.

3.6. О модели дипольного упорядочения в α -фазе и ионной проводимости в β - и γ -фазах $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

В работах [2–10] показано, что процессы структурного разупорядочения при фазовых переходах $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ приводят к качественным изменениям их проводящих свойств.

В [2,5,6,8] 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 A - и B -типов через гофрированные гексагональные кольца, причем A -полости













	<i>A</i>	<i>B</i>		
α	 1	 4	 4	 3
β	 2	 2	 5	 3
γ	 2	 2	 2	 2

Рис. 8. Кристаллохимическая модель, поясняющая условное распределение атомов натрия по позициям в A - и B -полостях кристаллического каркаса α -, β -, γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$: 1 — вакантная полость, 2 — статистическое заселение позиций катионами натрия, 3 — заселение катионов натрия с упорядочением, 4 — нескомпенсированный статистический натриевый диполь, 5 — скомпенсированный статистический натриевый диполь.

меньше по размеру, чем B -полости. Для $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ катионы натрия упорядочены в статистические натриевые диполи в B -полостях, вследствие моноклинного искажения кристаллического каркаса. При переходе в высокотемпературные β -, γ -фазы атомы натрия могут быть статистически распределены как в A -, так и в B -полостях, что создает благоприятные условия для проявления высокой ионной проводимости.

Установленные кардинальные изменения электрофизических свойств при фазовых превращениях и соответствующие структурные изменения кристаллического каркаса в $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в пределах небольшого температурного интервала ($T = 293\text{--}573 \text{ K}$) позволяют говорить об исключительной „эластичности“ кристаллического каркаса данного типа.

Для наглядной демонстрации изменений электрофизических свойств $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в зависимости от фазовых состояний (α , β , γ) предложена уточненная кристаллохимическая модель (за основу взята модель, описанная в работе [5]), изображенная на рис. 8.

Распределение атомов натрия по A - и B -полостям кристаллического каркаса для α -, β -, γ -фаз $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ может быть представлено схематически так, как изображено на рис. 8. При этом A -полости кристалла могут быть вакантными или статистически заняты атомами натрия, а B -полости заняты статистически с упорядочением, либо в виде статистических натриевых диполей, либо заселены равномерно катионами натрия.

Факт наличия вакантных A -полостей изображен на рис. 8 светлым кругом, вписанным в квадрат, и пронумерован позицией 1, а присутствие упорядоченных состояний и нескомпенсированных статистических натриевых диполей в кристаллических каркасах $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ пронумерованы позициями 3 и 4 соответственно (см. рис. 8). Статистическое заселение A - и B -полостей

кристаллического каркаса в α -, β -, γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ пронумерованы позицией 2 (все А-полости изображены в виде окружностей, вписанных в квадрат).

Однако следует обратить внимание, что поликристалл α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ является несобственным сегнетоэлектриком (показано верхней строкой таблицы). Согласно данной модели, для α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ характерны как упорядоченные (позиции 3 на рис. 8), так и дипольноупорядоченные состояния в В-полости кристаллического каркаса (позиции 4 и 5 на рис. 8). При этом А-полости полностью вакантны.

Для β - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ вполне логично представить, что части В-полостей будут заселены свободными катионами натрия в виде позиций 2, а также скомпенсированными статистическими натриевыми диполями, которые пронумерованы в виде позиции 5 (см. рис. 8).

При фазовых переходах $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ в поликристалле $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ происходят акты последовательного повышения симметрии поликристалла, приводящие к разрушению как упорядоченных, так и дипольноупорядоченных состояний, и к более равномерному статистическому распределению катионов натрия по А- и В-полостям кристаллического каркаса, как показано для γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ на рис. 8.

4. Выводы

На основе представленных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

1) Доказано, что структура поликристалла α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ обладает упорядочением сегнетоэлектрического типа, а фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ может быть отнесен к несобственному сегнетоэлектрическому переходу. При фазовых переходах $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ в поликристалле $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ происходят акты последовательного повышения симметрии кристалла и ионной проводимости. Установлено, что в диэлектрической фазе β - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ тепловая релаксационная поляризация носит дебаевский характер, причем релаксаторами являются как разупорядоченные катионы натрия, так и скомпенсированные натриевые диполи. Поликристалл β - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ можно отнести к ионному проводнику, хотя в В-полостях кристаллического каркаса не исключено наличие скомпенсированных статистических натриевых диполей.

2) Установлено, что поликристалл γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ является суперионным проводником, вследствие высоких ионно-проводящих свойств и полной симметризации кристаллического каркаса. Для β -, γ -фаз характерны быстрые релаксационные процессы поляризации, обусловленные наличием подвижных катионов натрия в А- и В-полостях кристаллического каркаса.

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

4) Наличие в литературных источниках множества противоречивых сведений, касающихся структурных и проводящих параметров, а также температур фазовых превращений в двойном фосфате натрия-скандия можно связать с ажурностью трехмерного каркаса $\{[\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, который допускает широкий спектр форм кристаллизации образца в зависимости от термодинамического режима и условий синтеза.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.С. Ногай, С.Ю. Стефанович, А.А. Буш, Д.Е. Ускенбаев, А.А. Ногай. ФТТ **60**, 25 (2018).
- [2] В.А. Ефремов, В.Б. Калинин. Кристаллография **20**, 703 (1978).
- [3] Б.И. Лазорьяк, В.Б. Калинин, С.Ю. Стефанович, В.А. Ефремов. ДАН СССР **250**, 861 (1980).
- [4] С.Ю. Стефанович, В.Б. Калинин. ФТТ **23**, 3509 (1981).
- [5] В.Б. Калинин, Б.И. Лазорьяк, С.Ю. Стефанович. Кристаллография **28**, 264 (1983).
- [6] V. Susman, C. Delbecq, D.T.O. Brun, E. Princo. Solid State Ionics **9–10**, 839 (1983).
- [7] Л.О. Атовмян, Н.Г. Букун, В.И. Коваленко, А.И. Коростелева, В.В. Ткачев, Е.А. Укше. Электрохимия **19**, 933 (1983).
- [8] В.Б. Калинин, С.Ю. Стефанович, А.С. Ногай. Неорганические материалы **22**, 107 (1986).
- [9] А.С. Ногай, Yung Huh, К.Н. Югай. ФТТ **47**, 1042 (2005).
- [10] L. Vijayan, R. Cheruku, G. Govindaraj, S. Rajagopan. Mater. Chem. Phys. **130**, 862 (2011).
- [11] Н.И. Сорокин. ФТТ **56**, 652 (2014).
- [12] D. Rettenwander, G.J. Redhammer, M. Guin, A. Benisek, H. Krüger, O. Guillon, M. Wilkening, F. Tietz, J. Fleig. Chem. Mater. **30**, 1776 (2018).
- [13] L.V. Ellis, F. Linda. Current Opinion Solid State Mater. Sci. **16**, 168 (2012).
- [14] В.Б. Ткачев, В.И. Пономарев, Л.О. Атовмян. ЖСХ **25**, 128 (1984).
- [15] С.А. Оконенко, С.Ю. Стефанович, В.Б. Калинин, Ю.Н. Веневцев. ФТТ **20**, 2846 (1978).
- [16] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983), 240 с.
- [17] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков. Высш. шк. Киев (1980), 398 с.

Редактор Е.В. Толстякова