

06,11

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

© А.С. Ногай¹, 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 Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: nogay06@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 января 2020 г.

В окончательной редакции 28 января 2020 г.

Принята к публикации 11 марта 2020 г.

Изучены вопросы структурных особенностей, диэлектрических и проводящих свойств поликристалла $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, полученного методом горячего прессования. Показано, что исследуемые поликристаллы в α - и β -фазах $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, лучше по проводящим свойствам, чем в α -, β -фазах монокристаллов, полученные традиционным раствор-расплавным методом.

Уточнены закономерности появления дипольного упорядочения, ионной и суперионной проводимости, связанные фазовыми переходами и со структурными изменениями ромбоэдрического кристаллического каркаса $\{[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$ при полиморфных превращениях. Обсуждены вопросы релаксационной поляризации в α - и β -фазах $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Предложена модель, поясняющая явления дипольного упорядочения и ионной проводимости $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

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

DOI: 10.21883/FTT.2020.08.49605.012

1. Введение

Актуальность настоящей работы связана с тем, что некоторые вещества с ромбоэдрическими кристаллическими каркасами из семейства NASICON обладают практически ценными свойствами и могут применяться, как конструкционные материалы в источниках тока [1–7]. В частности, ведутся работы над возможностью повышения энергетических параметров аккумуляторов с использованием $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве электродного материала [2–5].

В настоящее время хорошо изучены монокристаллы и керамические образцы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Согласно [8,9,10] $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет три полиморфные модификации (α -, β - и γ -фазы). При нагреве в $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ происходят последовательные фазовые переходы из моноклинной, сверхструктурной α -фазы в псевдоромбоэдрическую, сверхструктурную β -фазу и затем в ромбоэдрическую γ -фазу соответственно при температурах 368 и 418 К.

Для $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, также как для $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ характерно статистическое заполнение катионами натрия кристаллографических полостей А- и В-типа в кристаллическом каркасе $\{[M_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, где $M = \text{Sc}, \text{Fe}$ [11,12].

Высокая ионная проводимость монокристалла γ - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, обнаруженная в работе [10], по-видимому, обусловлена слабой связью катионов натрия с анионным кристаллическим каркасом.

Несмотря на имеющийся в литературе результаты по исследованию фосфата натрия-железа, интерес вызывает изучение структурных особенностей, проводящих и диэлектрических свойств $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, синтезированного методом горячего прессования.

Целью настоящей работы является исследование структурных особенностей, проводящих и диэлектрических свойств $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, полученных методом горячего прессования и установление взаимосвязи между структурой, проводящими и диэлектрическими свойствами в различных полиморфных модификациях.

2. Методика эксперимента

В настоящей работе использовали следующие реактивы: Na_2CO_3 (ЧДА, Лабрфарм), Fe_2O_3 (ЧДА, Лабрфарм), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ЧДА, Лабрфарм), ZrO_2 (порошок, Лабрфарм). Для взвешивания реактивов использовались весы Shimadzu Type ELB 200, а для помолы исходной шихты была использована агатовая ступка. Синтез образцов проводили в платиновых тиглях.

Поликристаллы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ были получены твердофазным синтезом по керамической технологии из шихты: $3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, взятых в стехиометрических соотношениях путем двух стадийного обжига. Первый отжиг проводили при 870 К. Второй

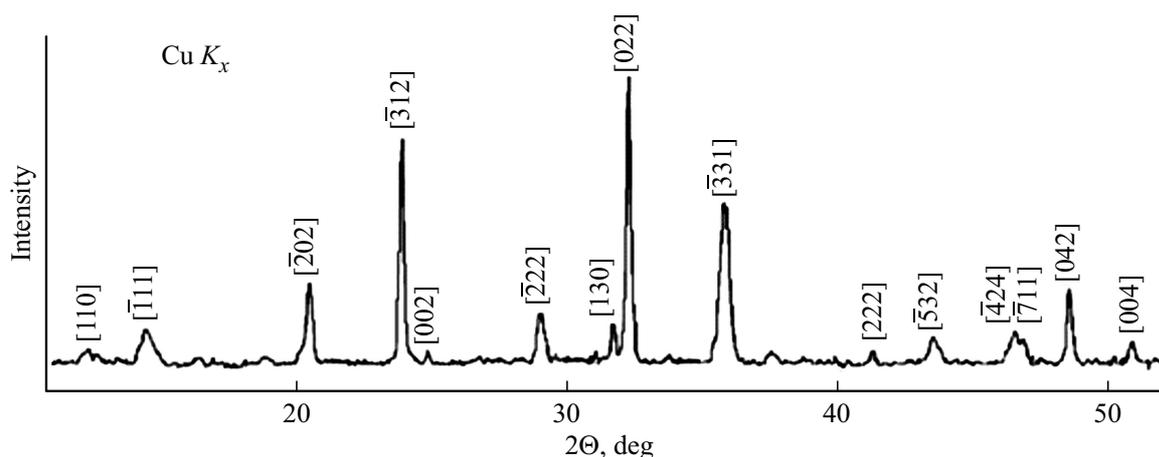


Рис. 1. Дифрактограмма порошка $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

отжиг проводили методом горячего прессования под действием гидростатического давления $P = 2 \cdot 10^5$ Па и при температуре 970 К. Время отжига образцов на каждой стадии твердофазного синтеза составляло 8 ч.

Для проведения синтеза образцов под давлением была создана установка, состоящая из четырех составных частей: прессующего механизма, навесной печи, алундовой прессформы (с внутренним диаметром 14 мм) и двух длинных стержней из Al_2O_3 с диаметрами 20 и 14 мм на разных концах соответственно. Нижний алундовый стержень широким концом был жестко зафиксирован на стальной платформе, а верхний конец с меньшим диаметром был вставлен в прессформу на глубину 8 мм. Образец (спрессованная таблетка) был расположен в центре прессформы и засыпан со всех сторон порошком ZrO_2 . Верхний алундовый стержень широким концом упирался в плунжер прессующего устройства, а другим концом (с меньшим диаметром) мог вставляться в прессформу и свободно перемещаться вдоль нее. Гидростатическое давление на образец создавалось с помощью механического прессующего устройства, прессформы, двух пуансонов и порошка оксида циркония. Прессформа с образцом была помещена в центральную печь. Температура регистрировалась термопарой платина–родий, который был близко расположен к образцу.

Фазовая принадлежность и структурные параметры поликристаллических образцов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ были исследованы рентгенографическими методами порошка с использованием дифрактометра ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

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

Определение проводящих и диэлектрических свойств образцов проводили методом импедансной спектроскопии. Исследование образцов были проведены в интервале температур 295–573 К с помощью импедансметров ВМ-507, ВМ-538 с диапазонами частот $5 \cdot 10^5$ – $5 \cdot 10^7$ Hz

и 5 – $10 \cdot 10^7$ Hz соответственно. Для создания электродов на образцы наносили палладий.

3. Результаты и обсуждения

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

Синтезированные поликристаллы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ имели темно-розовую окраску, представляли собой таблетки диаметром 10 и толщиной 1 мм. Было выявлено, что поликристаллические образцы имели высокую плотность, которая в сравнении с теоретической составляла 98%.

Рентгенографическими измерениями была установлена однофазность приготовленных образцов, а дифрактограмма порошка приведена на рис. 1.

На основании дифрактограммы были установлены тип кристаллической решетки и структурные параметры образцов при комнатной температуре. Элементарная ячейка α -фазы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет моноклинное искажение с пр. гр. $C2/m$, а установленные структурные параметры представлены в табл. 1. Для сравнительного анализа в табл. 1 сведены структурные данные $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ других авторов [6,10,13].

Как видно из табл. 1, структурные данные $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ весьма неоднозначны. Вероятно, имеющиеся противоречивые данные по структуре $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ связаны с тем, что в зависимости от термодинамических условий синтеза данное соединение было кристаллизовано в разных формах, т. е. термодинамические условия синтеза были решающими при формировании конечной структуры кристаллов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Отметим, что в работе [10] были обнаружены сверхструктурные искажения на монокристалле $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, которые могут характеризоваться следующим выражением:

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_1; \quad \mathbf{b} = \mathbf{b}_1; \quad \mathbf{c} = \mathbf{a}_1 + 3\mathbf{c}_1.$$

Таблица 1. Структурные данные для $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Фазы	T, К	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки					Ссылка	
			a, Å	b, Å	c, Å	β^0	γ^0		V/Z
α	293	C2, Cm, C2/m	15.127	8.722	21.569	90.16		237.1	[10]
α	293	R3cH	13.39	13.39	17.91	90	120		[13]
α	293	C2/c	15.128	8.721	8.805	125.16			[6]
β		P3c1	8.729		21.720			238.9	[10]
γ		3Rc	8.733		21.798			240.0	[10]
α	293	C2/m	15.125	8.726	21.576	90.19			

Согласно [10], структура кристалла в $\beta\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ сохраняет слабые сверхструктурные рефлексы и может иметь пространственную группу $P\bar{3}c1$ или $P3c1$, причем элементарная ячейка может быть описана следующими выражениями:

$$a_\beta = 2a_\gamma; \quad b_\beta = 2b_\gamma; \quad c_\beta = c_\gamma.$$

3.2. Результаты исследования теста на нецентросимметричность и ионную проводимость поликристалла $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Проведение теста на нецентросимметричность поликристалла $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ при $T = 293$ К позволило выявить отсутствие сигнала ГВГ, что позволяет рассматривать низкотемпературную α -фазу как центросимметричную, неполярную. Аналогичные результаты были получены при изучении теста на нецентросимметричность у изоструктурного аналога $\alpha\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, хотя в случае другого изоструктурного аналога $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, была обнаружена нецентросимметричность низкотемпературной α -фазы [14,15].

Исследование температурной зависимости ионной проводимости кристаллитов поликристалла $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ были проведены импедансным методом. Комплексное сопротивление двухполосника (монокристалла) Z^* при взаимодействии с гармоническим электрическим сигналом можно записать в виде формулы

$$z^*(j\omega) = R + \frac{1}{j\omega C} = z^1 + jz^{11}. \quad (1)$$

На рис. 2 приведен вид взаимозависимости реактивной составляющей импеданса от активной $jZ^{11}(Z^1)$ на комплексной плоскости $Z^* = Z^1 + jZ^{11}$ для поликристаллического образца $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ при двух температурах.

Как видно из рис. 2, наиболее полный годограф импеданса получен при температуре 290 К (см. рис. 2, b) и представлен в виде двух полуокружностей с восходящей ветвью в низкочастотной области. Описанный вид годографа отвечает эквивалентной электрической схеме (см. рис. 2, c), построенной из емкости двойного слоя (C_{el}) (соответствующей границе металл-поликристалл $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$) и присоединенных последовательно двух электрических цепей. Одна

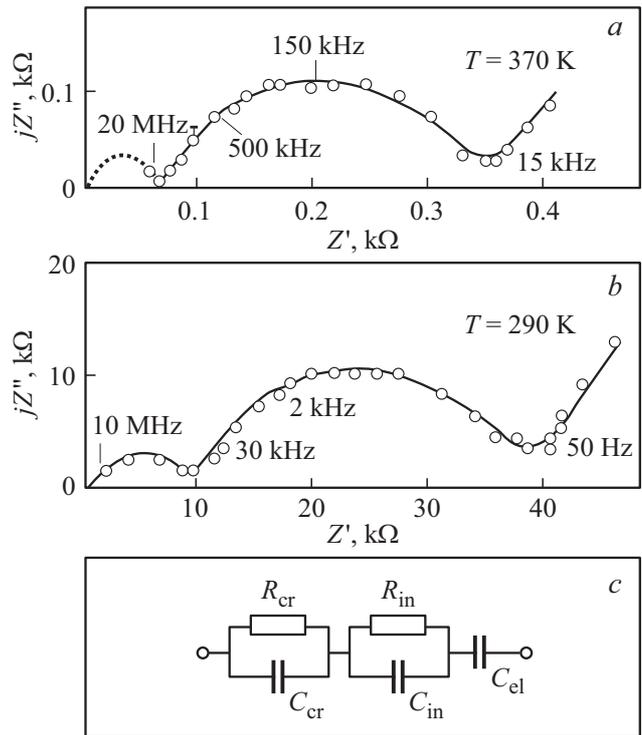


Рис. 2. Годографы импеданса для керамики $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ при фиксированных температурах: а) при $T = 370$ К; б) при $T = 270$ К; в) эквивалентная схема поликристаллического образца, где C_{cr} — емкость кристаллита, R_{cr} — сопротивление кристаллита, C_{in} — емкость межзеренья, R_{in} — сопротивление межзеренья, C_{el} — емкость границы электрод-электролит.

цепь составлена из соединенных параллельно емкости кристаллита (C_{cr}) и ее активного сопротивления (R_{cr}), а вторая состоит из соединенных параллельно емкости межкристаллитной прослойки (C_{in}) и ее активного сопротивления (R_{in}) поликристаллического образца.

Величина сопротивления кристаллита (Z_{cr}^1), соответствовала диаметру малой полуокружности по оси абсцисс (сопротивление и емкость кристаллита меньше, чем межкристаллитной прослойки, из-за более высокой его плотности), а диаметр второй полуокружности задает величину сопротивления (Z_{in}^1) межкристаллитной

Таблица 2. Параметры ионной проводимости для поликристалла и монокристалла $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Тип образца	Фазы	Ионные проводимости σ , $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	Энергии активации ΔE , eV	Типы фазовых переходов	Температуры фазовых переходов, K	Литература
Поликристалл	α	$6.1 \cdot 10^{-7}$ при 323 K	0.68	$\alpha \rightarrow \beta$ $\beta \rightarrow \gamma$	$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 368$ $T_{\beta \rightarrow \gamma} = 418$	
	β	$7.3 \cdot 10^{-5}$ при 373 K	0.48			
	γ	$8.2 \cdot 10^{-3}$ при 573 K	0.39			
Монокристалл	α	$1.2 \cdot 10^{-7}$ при 323 K	0.83	$\alpha \rightarrow \beta$ $\beta \rightarrow \gamma$	$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 368$ $T_{\beta \rightarrow \gamma} = 418$	[10]
	β	$2.3 \cdot 10^{-5}$ при 373 K	0.55			
	γ	$9.0 \cdot 10^{-3}$ при 573 K	0.41			

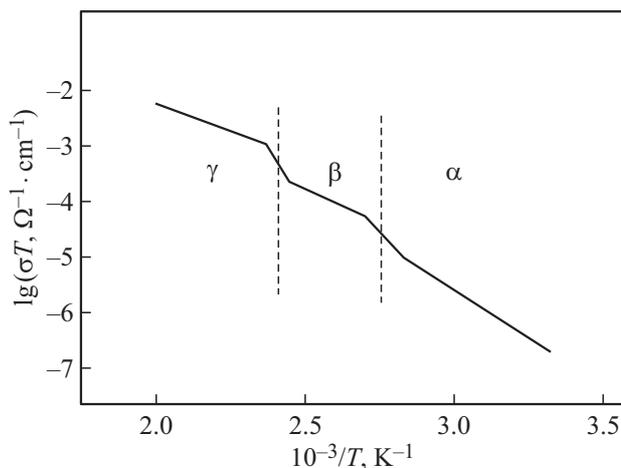


Рис. 3. Температурная зависимость ионной проводимости зерен для поликристаллического образца $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

прослойки. Удельная проводимость зерна (σ_{cr}) поликристалла вычислялась по формуле

$$\sigma_{\text{cr}} = \frac{d}{S} \frac{1}{Z_{\text{cr}}} \quad (2)$$

Вероятно в силу изотропности физических свойств поликристаллических образцов, фазовые переходы на зависимости $\sigma T(T)$ выражены „протяженными“ температурными интервалами, которые соединены линиями в виде „наклонных ступенек“ (см. рис. 3). Напротив, в случае монокристаллов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ нами были установлены „прямоугольные ступеньки“ [14], характеризующие резкие скачки проводимости при фазовых переходах. Середина первого „протяженного“ температурного интервала на графике температурной зависимости $\sigma T(T)$ соответствует $T = 368$ K, что указывает на наличие температурного фазового перехода ($T_{\alpha \rightarrow \beta}$) из α -фазы в β - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Результаты измерения температурной зависимости ионной проводимости кристаллитов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ позволяют выделить на зависимости $\sigma_T(T)$ три линейных участка, соответствующих трем полиморфным модификациям — α , β , γ (рис. 3), которые выделены штриховыми линиями.

Путем соответствующей обработки полученных экспериментальных данных (см. $\sigma T(T)$ на рис. 3) нами были определены параметры ионной проводимости и температуры фазовых переходов фосфата натрия–железа, которые приведены в табл. 2.

Согласно табл. 2, для $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ значения параметров ионной проводимости заметно отличаются от данных, представленных в работе [10]. Прежде всего, для образцов, изготовленных методом горячего прессования, значения проводимости заметно выше, а энергии активации ниже в α - и β -фазах $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ по сравнению с монокристаллическими образцами.

Поскольку концентрация носителей заряда в α - и β - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ не зависит от технологии изготовления, то снижение энергии активации и повышение проводимости в поликристаллическом образце можно связать с частичным снятием моноклинного искажения кристаллического каркаса. Вероятно, что условия горячего прессования (влияние давления и температуры) способствовали формированию поликристаллов α - и β - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, в которых моноклинное искажение кристаллического каркаса были частично сняты (по сравнению с кристаллами полученными при атмосферном давлении), что может приводить к снижению энергии активации и повышению проводимости (см. табл. 2) при переходе катионов натрия из А-в В-полости в кристаллическом каркасе α -, β -фазах $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Данное предположение вполне согласуется с тем, что в сильно искаженных кристаллических α - и β - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ фазах разница энергии активации в образцах обсуждаемого типа особенно заметны (см. табл. 2).

В γ -фазе $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ значения параметров проводимости исследуемых образцов снижены по сравнению с монокристаллическим образцом. Вероятно, в γ -фазе $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (хотя все структурные искажения в кристалле сняты) влияние гидростатического давления на структуру сводилось к незначительному „сжатию“ кристаллического каркаса в момент кристаллизации.

В целом для низкотемпературных фаз α - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ обоих типов образцов характерны низкие значения проводимости и высокие значения энергии активации, что характерно для диэлектриков.

Для $\beta\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, при $T = 373$ К наблюдается существенное повышение проводимости и снижение энергии активации (см. табл. 2), что можно связать со структурными изменениями кристаллического каркаса [6,10]. По-видимому, фазовый переход $T_{\alpha\rightarrow\beta}$ способствует заметному снятию моноклинного искажения кристаллического каркаса, приводящему как к увеличению концентрации подвижных ионов натрия, так и к более равномерному распределению по А-и В-полостям кристаллического каркаса.

Несмотря на то, что энергия активации достаточно высока для $\beta\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, все же заметный скачок проводимости ($\Delta\sigma \approx 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) и снижение энергии активации с 0.68 eV до 0.47 eV при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$ позволяет заключить о суперионном характере проводимости.

Дальнейшее повышение температуры приводит к очередному фазовому превращению при $T_{\beta\rightarrow\gamma} = 418$ К, которое приводит к еще большему увеличению проводимости поликристалла (см. табл. 2), а также снижению энергии активации до 0.39 eV, что может быть связано с полным снятием моноклинных искажений кристаллического каркаса. Проводимость $\gamma\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ уже можно рассматривать, как суперионную.

Представленную на рис. 2 температурную зависимость электропроводности можно описать уравнением Аррениуса, а с учетом наличия трех фаз для $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ можно выразить соотношением [14]:

$$\sigma T = \sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right), \quad (3)$$

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

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

Согласно температурной зависимости диэлектрической проницаемости ($\varepsilon(T)$), представленной на рис. 4, низкотемпературную фазу $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ до 365 К можно рассматривать как диэлектрическую, т.к. воздействие внешнего электрического поля и температуры практически не влияет на зависимость $\varepsilon(T)$.

Весьма слабое взаимодействие приложенного электрического поля с поликристаллом в низкотемпературной фазе $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 4, а) может быть связано с тем, что все катионы натрия упорядочились в малоподвижные скомпенсированные натриевые диполи.

Однако, при дальнейшем повышении температуры наряду с ростом диэлектрической проницаемости образца на зависимости $\varepsilon(T)$, четко выделяется „ступенька“, обусловленная скачком диэлектрической проницаемости ($\Delta\varepsilon = 1.5 \cdot 10^3$), соответствующая области

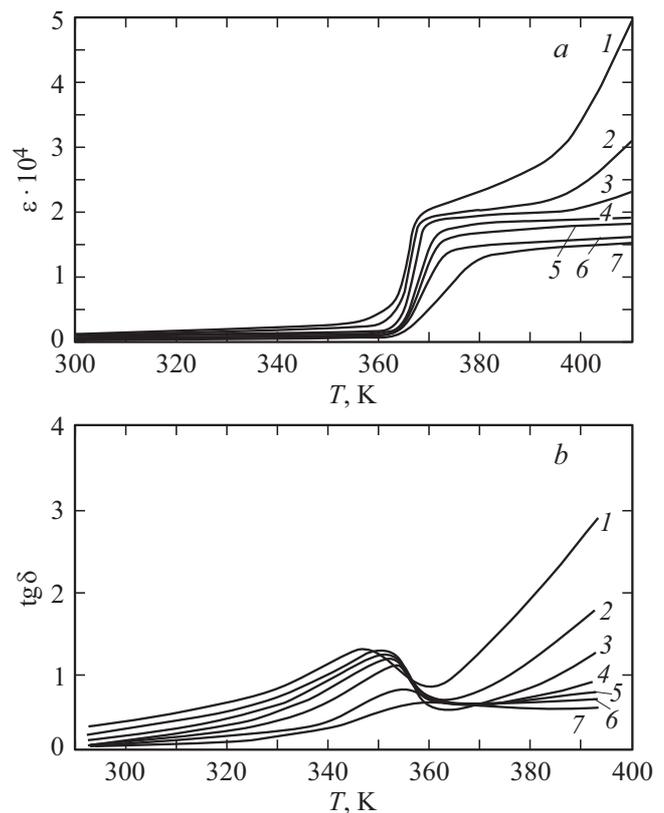


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(T)$ (b) для поликристаллического образца $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Кривые 1–7 соответствуют измерениям, проведенным при следующих частотах: 1 — 15 kHz; 2 — 30 kHz; 3 — 50 kHz; 4 — 100 kHz, 5 — 150 kHz, 6 — 300 kHz, 7 — 500 kHz.

фазового перехода $T_{\alpha\rightarrow\beta} = 368$ К (рис. 4, а). Также для этого перехода $T_{\alpha\rightarrow\beta}$ характерен скачок по проводимости $\Delta\sigma \approx 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (см. рис. 3) и скачок по теплоемкости 3 kJ/mole согласно данным [10].

Отметим, что для $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ на зависимости $\text{tg } \delta(T)$, диэлектрические потери характеризуются низкими значениями $\text{tg } \delta$, достигающими до 1.0 в температурном интервале от 295 до 360 К (рис. 4, б). Причем, наблюдается слабая интенсивность роста диэлектрических потерь с повышением температуры для кривых 1–7. В целом по значениям $\text{tg } \delta$ низкотемпературная фаза $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ соответствует диэлектрической, т.к. диэлектрические потери близки к единице ($\text{tg } \delta \approx 1$).

Вероятно, слабое изменение значений $\text{tg } \delta$ в низкотемпературной фазе $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ может быть связано с замедленными процессами тепловой релаксационной поляризации малоподвижных „скомпенсированных“ заряженных частиц под действием внешнего приложенного электрического поля.

На рис. 4, б показано, что на зависимости $\text{tg } \delta(T)$ можно видеть небольшую аномалию $\text{tg } \delta = 0.7$ вбли-

зи температуры 368 К, что соответствует изменению потерь энергии в области фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в результате структурной перестройки кристаллического каркаса $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ из моноклинной $C2/m$ в псевдоромбоэдрическую $P\bar{3}c1$.

Согласно [16], установленная нами аномалия в виде „ступеньки“ на зависимости $\varepsilon(T)$ характерна для несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов. Учитывая данные по проводимости $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, а также наличие сверхструктурных искажений (по аналогии с $\alpha\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, представленной в [14]) и появление аномалии в виде „ступеньки“ на кривой $\varepsilon(T)$, можно классифицировать переход $T_{\alpha \rightarrow \beta}$, как несобственный антисегнетоэлектрический фазовый переход (рис. 4, а), а низкотемпературную фазу фосфата натрия–железа рассматривать, как антисегнетоэлектрическую.

Отсутствие полярности и невысокое значение диэлектрической проницаемости на зависимости $\varepsilon(T)$ для низкотемпературной фазы $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ можно связать с тем, что катионы натрия упорядочились в скомпенсированные статистические натриевые диполи и „сконденсировались“ на дне потенциальных ям кристаллического каркаса (на дне деформированных B -полостей кристаллического каркаса $\{[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$), из-за моноклинного искажения структуры (пр. гр. $C2/m$). После фазового перехода $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ диэлектрические проницаемости в поликристалле $\beta\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ заметно увеличиваются при низких частотах (500 Hz–30 kHz) (см. рис. 4, а), что может быть связано с появлением значительного количества поляризованных подвижных катионов натрия, вследствие частичного снятия моноклинных искажений кристаллического каркаса.

Однако, при частотах 300–500 kHz наблюдается лишь слабый рост диэлектрической проницаемости. Вероятно, большинство подвижных катионов натрия способны участвовать лишь в медленных процессах поляризации под действием низкочастотных колебаний электрического поля (500 Hz–15 kHz), поэтому мы наблюдаем высокую поляризованность образца (представлена кривыми 1–3 на рис. 4, а). Снижение поляризованности образца с повышением частоты электрического поля можно объяснить тем, что не все катионы натрия успевают следовать за электрическим полем, т. е. участвовать в быстрых процессах поляризации (кривые 4–9 на рис. 4, а).

Переход в β -фазу сопровождается слабым повышением тангенса угла диэлектрических потерь на высоких частотах (кривые 1–4) на зависимости $\text{tg } \delta(T)$ и резким повышением на низких частотах (кривые 5–7) (см. рис. 4, б).

Дополнительную информацию о процессах поляризации в $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ можно получить изучив частотные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(\omega)$ (см. рис. 5, а и б).

Согласно зависимости $\varepsilon(\omega)$, показанной на рис. 5, а можно четко выделить низкотемпературную диэлектри-

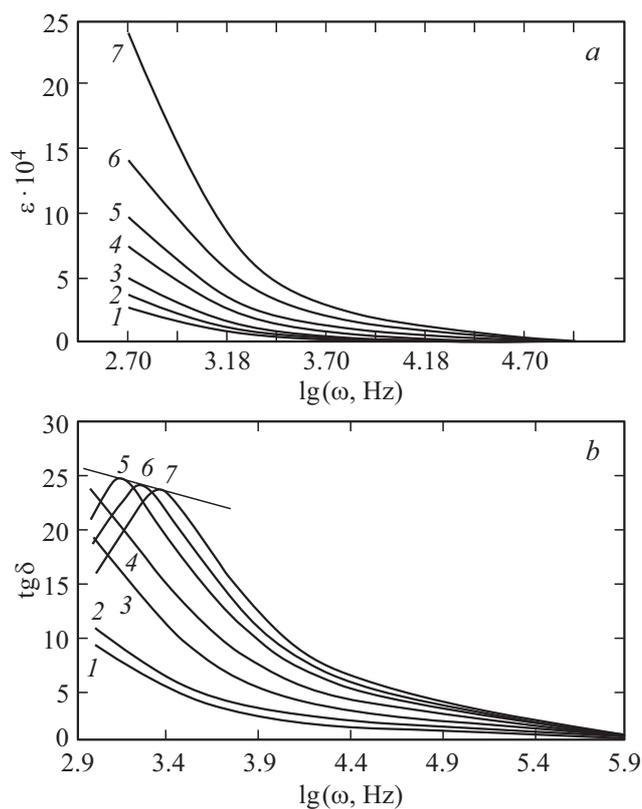


Рис. 5. Частотные зависимости: а) диэлектрической проницаемости ($\varepsilon(\omega)$) и б) тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta(\omega)$) для поликристаллического образца $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Кривые 1–7 соответствуют измерениям, проведенным при следующих температурах: 1 — 293 К, 2 — 313 К, 3 — 373 К, 4 — 383 К, 5 — 403 К, 6 — 408 К, 7 — 413 К.

ческую фазу $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, представленную кривыми 1–3, для которых характерны небольшие диэлектрические проницаемости при низких частотах и еще больший спад с повышением частоты.

Для фазы $\beta\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, представленной на зависимости $\varepsilon(\omega)$ кривыми 4–6 (рис. 5, а) при низких частотах характерна высокая диэлектрическая проницаемость, значения которых варьируются в широких пределах ($\varepsilon = 7.5 \cdot 10^4 - 14 \cdot 10^4$) в зависимости от температуры.

Значительно более высокими значениями диэлектрической проницаемости характеризуются $\gamma\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (см. кривую 7 на рис. 5; $\varepsilon = 25 \cdot 10^4$).

Также нами были исследованы частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(\omega)$ для поликристаллического образца $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (см. рис. 5, б). Для $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ характерны небольшие изменения $\text{tg } \delta(\omega)$ (см. кривые 1–3 на рис. 5, б). Для $\beta\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ характерно наличие максимумов тангенса угла диэлектрических потерь на зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ при фиксированных температурах, что может быть связано с тепловыми релаксационными процессами поляризации в образце (рис. 5, б). Причем релаксационные максимумы для $\beta\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ сдвигаются в об-

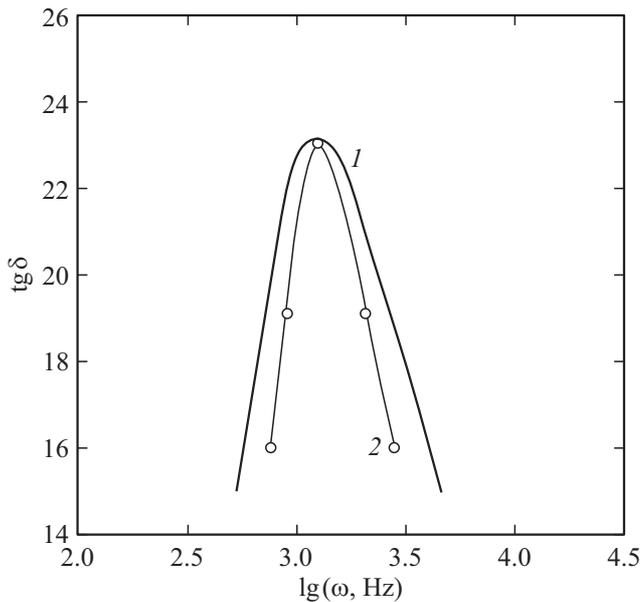


Рис. 6. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь δ для поликристаллического образца $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ при температуре $T = 413$ К. 1 — экспериментальная кривая, 2 — теоретическая кривая.

ласть более высоких частот с повышением температуры, что характерно для релаксации дебаевского типа, т.к. экспериментальная характеристика образца, показанная кривой 1 на рис. 6, близка к теоретической Дебаевской кривой 2, построение которой осуществлялось согласно формуле Дебая (4) [17]:

$$\text{tg } \delta = \frac{\sigma}{\omega} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{\epsilon_0 + \epsilon_\infty \omega^2 \tau^2}, \quad (4)$$

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

Подобные релаксационные процессы наблюдались в α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, β - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и были обсуждены в работах [14,15]. Наблюдаемые релаксационные процессы могут быть обусловлены колебаниями подвижных катионов натрия и слабо подвижных скомпенсированных статистических натриевых диполей в частично деформированных B -полостях кристаллического каркаса β - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ под воздействием электрического поля и температуры выше 368 К.

Очевидно, что выраженность пиков на зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ для β - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ связано с тем, что основной вклад в тангенс угла диэлектрических потерь вносят потери, связанные с взаимодействием релаксирующих частиц.

Для характеристики процесса релаксации в β - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ были определены высота потенциального барьера (E) и время релаксации релаксирующих

частиц. Путем построения зависимости $\omega_{\text{max}}(T)$ были определены энергия активации среднее время релаксации (τ) при нулевой температуре для этой фазы.

Время релаксации τ может быть определено согласно [17] в виде

$$\tau = \frac{1}{2} \nu \exp(E/kT), \quad (5)$$

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.

Оптические и статические диэлектрические проницаемости были определены путем построения и анализа диаграммы Коула–Коула, т.е. построением зависимости $\epsilon'(\epsilon'')$ для фазы β - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Путем дополнительной обработки представленных экспериментальных результатов были получены параметры релаксационной поляризации для β - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, которые приведены в табл. 3.

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

Параметры релаксационной поляризации на микроскопическом уровне можно описать уравнением (4), поэтому для демонстрации релаксационных процессов поляризации применима модель глубокой потенциальной ямы с двумя положениями равновесия, разделенных потенциальным барьером так, как показано на рис. 7.

Основываясь на этой модели, а также результатах исследования β -фазы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ может быть предложена модель двухминимумного потенциального рельефа вдоль канала проводимости (рис. 7). Причем глубина потенциального рельефа в модели для α -фазы больше, чем β -фазы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, т.к. эта величина зависит от степени структурных искажений кристаллического каркаса.

Для α - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ характерно наличие глубокого потенциального рельефа вдоль канала проводимости и расщепление натриевых позиций Na_2 в B -полостях кристаллического каркаса ввиду моноклинных искажений кристаллической структуры [8]. Вероятно, что причиной создания натриевых диполей являются суммарные смещения катионов натрия относительно суммарных отрицательных анионных центров в B -полостях кристаллического каркаса $\{[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$. Ввиду жесткости кристаллического каркаса при релаксационной поляризации релаксаторами могут быть как катионы натрия, образованные частичным распадом скомпенсированных статистических натриевых диполей, так и сами натриевые диполи. На рис. 7 схематически изображен скомпенсированный натриевый диполь, образующийся из двух противоположно направленных статистических натриевых диполей вследствие удвоения объема элементарной ячейки кристалла.

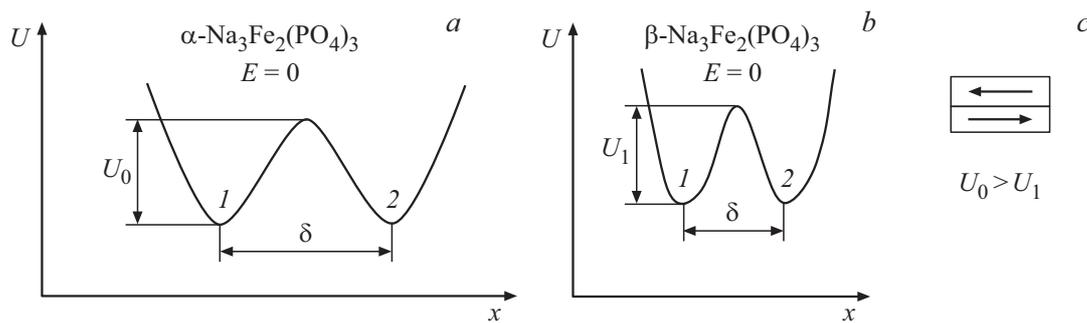


Рис. 7. Схематическое изображение потенциальных барьеров для $a - \alpha$ - и $b - \beta$ - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, а также скомпенсированного натриевого диполя c .

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

Переход в β - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ сопровождается частичным разрушением скомпенсированных статистических натриевых диполей, о чем свидетельствует высокая ионная проводимость, скачок на температурной зависимости проводимости (см. рис. 3), структурные данные, представленные в табл. 1, а также установленные релаксационные процессы поляризации и параметры релаксации (см. рис. 5 и табл. 3).

Процесс релаксационной поляризации в β - и γ - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ можно рассматривать, как взаимодействие внешнего электрического поля с подвижными заряженными частицами в образце. Появление подвижных катионов натрия позволяет наблюдать процессы релаксационной поляризации. Согласно данным, представленным на рис. 5, для β -фазы характерно наличие медленных процессов поляризации, т.к. только при частотах ниже 50 kHz поляризационные процессы начинают усиливаться. Все результаты вполне согласуются с тем, что в β - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ релаксаторами являются как свободные катионы натрия, так и скомпенсированные натриевые диполи.

Для высокотемпературной фазы γ - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ характерно наличие более быстрых релаксационных процессов, но в данной работе этот вопрос детально не рассматривался ввиду приборных ограничений.

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

Процессы структурного разупорядочения при фазовых переходах $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ имеют место и в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [15,18], приводящие к таким же изменениям свойств, как в фосфате натрия-железа [10]. Общность структуры и свойств β -, γ - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и β -, γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ однозначно следует из фазовой диаграммы системы $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [19].

Особенности структуры и свойств $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ приведены в работах [11,12,15,18,20–22].

В [11,12] показано, что анионный кристаллический каркас $\{[\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3]_3\}_3$, обладающий трехмерными каналами, образуется благодаря сочленению A - и B -полостей. Причем, A -полости меньше по размеру, чем B -полости. Для α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ катионы натрия упорядочены в B -полостях в некомпенсированные статистические натриевые диполи, вследствие моноклинного искажения кристаллического каркаса. При переходе в высокотемпературные β -, γ -фазы, диполи последовательно разупорядочиваются и слабосвязанные катионы натрия равномерно распределяются как в A -, так и в B -полостях.

Однако, в отличие от α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, для сверхструктурной ячейки α - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ характер дипольного упорядочения связан со статистическими скомпенсированными натриевыми диполями.

Таблица 3. Параметры структуры и процесса релаксации $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Параметры $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	Фазы			Ссылка
	α	β	γ	
Симметрия	$C2/m$	$R3C$	$R3C$	[8]
Статистическая диэлектрическая проницаемость ϵ_c при 383 К		1000		
Оптическая диэлектрическая проницаемость ϵ_∞ при 383 К		3500		
Тангенс угла диэлектрических потерь $(\text{tg } \delta)_{\text{max}}$ при $T = 413$ К		23.0		
Частота максимума $(\text{tg } \delta)_{\text{max}}$, Hz при $T = 413$ К		$1.6 \cdot 10^4$		
Энергия активации (ΔE) , eV при $T = 383$ К		0.34		
Время релаксации τ , s при $T = 383$ К		$2.2 \cdot 10^{-5}$		
Расщепление позиций $\text{Na}_2 = \text{Na}_2' + \text{Na}_3'$	$2.00 = 0.66 + 1.33$	2.09		

	A	B		
α	 1	 4	 4	 3
β	 2	 2	 4	 3
γ	 2	 2	 2	 2

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

Таким образом, можно заключить, что соединения из структурного типа NASICON при моноклинных искажениях кристаллического каркаса $\{[\text{Me}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$ (где Me — трехвалентные металлы) формируют статистические натриевые диполи двух типов: нескомпенсированные, как в случае α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [11,12,15,20] и скомпенсированные для α - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Основываясь на кристаллохимической модели, разработанной в [18], может быть предложена уточненная модель для α -, β -, γ -фаз $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, которая схематически изображена на рис. 8.

Наличие вакантных А-полостей изображено на рис. 8 светлым кругом, вписанным в квадрат, и пронумеровано позицией 1, а присутствие упорядоченных состояний и скомпенсированных статистических натриевых диполей в кристаллических каркасах α - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ пронумеровано позициями 3 и 4 соответственно (см. рис. 8). Статистическое заселение А-и В-полостей кристаллического каркаса катионами натрия пронумерованы позицией 2 (см. рис. 8).

В γ - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ происходит повышение симметрии кристалла, приводящее к полному разрушению дипольно-упорядоченных состояний и к более равномерному статистическому распределению катионов натрия по А-и В-полостям кристаллического каркаса так, как показано на рис. 8.

4. Выводы

На основе представленных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Поликристаллы α - и β - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, полученные методом горячего прессования обладает более

лучшими проводящими свойствами, чем кристаллы, полученные традиционным расплавленным методом. Заключено, что α - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ является диэлектриком, а γ - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ — суперионным проводником.

2. Показано, что кристалл $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ может обладать дипольным упорядочением антисегнетоэлектрического типа, а фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$, может быть классифицирован, как несобственный антисегнетоэлектрический переход. При фазовых переходах $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ в кристалле $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ происходят акты последовательного повышения симметрии кристалла.

3. В β - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ релаксационная поляризация носит дебаевский характер, причем релаксаторами могут быть как свободные катионы натрия, так и скомпенсированные статистические натриевые диполи.

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

5. Наличие в литературных источниках множества противоречивых сведений, касающихся структурных и проводящих параметров, температур фазовых превращений, а также повышение проводящих свойств в поликристаллах α - и β - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, полученных методом горячего прессования, можно связать с „эластичностью и ажурностью“ трехмерного ромбоэдрического каркаса $\{[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, 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] L.B. Ellis, F. Linda. Current Opinion Solid State Mater. Sci. **16**, 168 (2012).
- [2] Y. Liu, Y. Zhou, J. Zhang, Y. Xia, T. Chen, Sh. Zhang. ACS Sustainable Chem. Eng. **5**, 1306 (2017).
- [3] R. Rajagopalan, B. Chen, Z. Zhang, X. Wu, Y. Du, Y. Huang, B. Li, Y. Zong, J. Wang, G. Nam, M. Sindoro, S. Dou Xue, H. Liu, S. Kun, H. Zhang. M. Dou, S. Liu, H. Kun, H. Zhang. <http://ro.uow.edu.au/aiimpapers> 2425, **1** (2017).
- [4] N. Kuganathan, A. Chronos. Materials **12**, 1348 (2019).
- [5] H. Bih, L. Bih, B. Manoun, M. Azdouz, S. Benmokhtar, P. Lazor. J. Mol. Structure **936**, 147 (2009).
- [6] C. Masquelier, C. Wurm, J. Rodriguez-Carvajal, J. Gaubicher, L. Nazar. Chem. Mater. **12**, 525 (2000).
- [7] S.Y. Lim, H. Kim, R.A. Shakoor, Y. Jung, J.W. Choi. J. Electrochem. Soc. **159**, A1393 (2012).
- [8] J-N. Chotard, G. Rousse, R. David, O. Mentré, M. Courty, Ch. Masquelier. Chem. Mater. **27**, 5982 (2015).
- [9] Pintard-Serépel, F. d'Yvoire, F. Ramay, CR. Acad. Sci. Ser. C **286**, 381 (1978).
- [10] F. d'Yvoire, M. Pintard-Serépel, E. Bretey, M. de la Rocher. Solid State Ionics **9/10**, 851 (1983).
- [11] В.А. Ефремов, В.Б. Калинин. Кристаллография **20**, 703 (1978).

- [12] Б.И. Лазорьяк, В.Б. Калинин, С.Ю. Стефанович, В.А. Ефремов. ДАН СССР **250**, 861 (1980).
- [13] Е.Л. Белоконова, Е.А. Ручкина, О.В. Димитрова, С.Ю. Стефанович. ЖНХ **47**, 1423 (2002).
- [14] А.С. Ногай, С.Ю. Стефанович, А.А. Буш, Д.Е. Ускенбаев, А.А. Ногай. ФТТ **60**, 23 (2018).
- [15] А.С. Ногай, С.Ю. Стефанович, А.А. Буш, Д.Е. Ускенбаев, А.А. Ногай. ФТТ **61**, 1985 (2019).
- [16] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнето-электрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 240 с.
- [17] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков. Киев, Высш. шк. (1980). 398 с.
- [18] В.Б. Калинин, Б.И. Лазорьяк, С.Ю. Стефанович. Кристаллография **28**, 264 (1983).
- [19] А.С. Ногай, В.Б. Калинин, С.Ю. Стефанович, Ю.Н. Веневцев. ЖНХ **30**, 2939 (1985).
- [20] С.А. Оконенко, С.Ю. Стефанович, В.Б. Калинин, Ю.Н. Веневцев. ФТТ **20**, 2846 (1978).
- [21] V. Susman, C. Delbetg, D.T.O. Brun, E. Princo. Solid State Inics **9–10**, 839 (1983).
- [22] А.С. Ногай, Young Hub, К.Н. Югай. ФТТ **47**, 1076 (2005).

Редактор Д.В. Жуманов