

Суперионные переходы и анизотропия проводимости монокристаллов $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$

© Н.И. Сорокин

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 26 марта 2012 г.)

Методом комплексного импеданса ($5-5 \cdot 10^5$ Hz) исследована катионная проводимость вдоль ($\sigma_{\parallel[001]}$) и перпендикулярно ($\sigma_{\perp[001]}$) кристаллографическому направлению [001] монокристаллов $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$ при 293–734 К. Изучены особенности поведения ионной проводимости в области двух фазовых переходов $T_{tr,1} \sim 450$ К и $T_{tr,2} \sim 545$ К. При $T = T_{tr,1}$ для зависимостей $\sigma_{\parallel[001]}(T)$ и $\sigma_{\perp[001]}(T)$ происходит понижение энтропии активации от 0.45 ± 0.01 до 0.33 ± 0.02 eV, а при $T = T_{tr,2}$ на кривой $\sigma_{\parallel[001]}(T)$ имеет место скачок ионной проводимости в ~ 2 раза, связанный с соразмерным проявлением модуляции кристаллической структуры. Ионный транспорт в кристаллах $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$ имеет анизотропный характер: отношение $\sigma_{\parallel[001]}/\sigma_{\perp[001]} = 7.7, 5.2$ и 6.6 при 293 К ($T < T_{tr,1}$), 500 К ($T_{tr,1} < T < T_{tr,2}$) и 700 К ($T < T_{tr,2}$) соответственно. Обсуждается механизм катионной проводимости в кристаллах $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$.

1. Введение

В [1] обнаружена высокая ионная проводимость у натриевого фосфата $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$: $\sigma = 5 \cdot 10^{-2}$ S/cm при $T = 573$ К. Дальнейшие электрофизические исследования [2–5] этих натрийпроводящих кристаллов были посвящены изучению суперионных переходов и анизотропного поведения ионного транспорта. Наличием фазовых переходов продиктовало также проведение широких структурных исследований [1,6–9] суперионных проводников $\text{Na}_{5-x}\text{FeP}_2\text{O}_{9-x}\text{F}_x$ ($x = 0.4-0.5$), которые выявили отсутствие в кристаллической структуре 3D-каркаса и проявление соразмерной модуляции. Образование модулированной структуры для твердых электролитов впервые экспериментально наблюдалось именно в случае $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$ [6,9].

Однако результаты проведенных исследований ионного транспорта [2–5] в кристаллах $\text{Na}_{5-x}\text{FeP}_2\text{O}_{9-x}\text{F}_x$ противоречивы. Так, в [2] кривые $\sigma(T)$ обсуждаются при наличии одного фазового перехода (~ 545 К, гистерезис 10–12 К, переход первого рода), в [3,4] — при существовании двух фазовых переходов (~ 545 К и ~ 450 К). Согласно [2,3] в кристаллах $\text{Na}_{5-x}\text{FeP}_2\text{O}_{9-x}\text{F}_x$ ($x = 0.4-0.5$) вдоль направления [100] (кристаллографической оси a) наблюдается максимальная величина σ , в то время как в [5,10,11] — минимальная величина σ .

Настоящая работа посвящена выявлению аномалий ионного транспорта в монокристаллах $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$ вдоль и перпендикулярно направления [001] при 293–734 К.

2. Эксперимент

Монокристаллы $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$ получены методом раствор-расплавной кристаллизации при изучении си-

стемы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ в Институте кристаллографии РАН (условия синтеза кристаллов делали возможным присутствие в них ионов F^-) [12]. Для электрофизических исследований использовались монокристаллы, выращенные в той же серии опытов, что и в [1]. Формульный состав кристаллов $\text{Na}_{5-x}\text{FeP}_2\text{O}_{9-x}\text{F}_x$ ($x = 0.4$) установлен по данным рентгеноструктурного анализа [1]. Кристаллы относятся к ромбической системе, пр. гр. *Ibam*, $z = 8$, параметры элементарной ячейки $a = 15.514(5)$, $b = 14.809(6)$ и $c = 7.116(1)$ Å. Эти значения параметров решетки находятся в хорошем согласии с результатами [8].

Образец для электрофизических исследований изготовлен в виде прямоугольного параллелепипеда $1 \times 2.25 \times 2.75$ mm, поверхности которого оптически полировали. Длинная сторона параллелепипеда ориентирована по оси c (кристаллографическому направлению [001]). Электропроводность определяли методом импедансной спектроскопии на переменном токе. Измерения импеданса выполнены по двухэлектродной схеме в диапазонах частот $5-5 \cdot 10^5$ Hz и активных сопротивлений $1-10^7$ Ohm (прибор Tesla BM-507) при 293–734 К в вакууме 10^{-1} Pa или атмосфере Ar. В качестве электродов использовали серебряную пасту Degussa (Германия) или графитовую пасту Dag-580 (Нидерланды). Точность измерения температуры была ± 1 К. Время стабилизации при каждой температуре составляло 1–2 h. Подробное описание экспериментальной установки дано в [13].

Величину объемного сопротивления кристалла находили по пересечению годографа импеданса оси активных сопротивлений. Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта электродов и прохождение годографа адмиттанса через начало координат свидетельствует о пренебрежимо малом вкладе электронной проводимости в полную электропроводность, что хорошо согласуется с данными [2].

3. Результаты и обсуждение

Измерения электропроводности $\sigma_{\parallel[001]}$ кристалла $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$ вдоль кристаллографического направления [001] (оси c) проведены в двух температурных режимах: нагрев 294–734 К (режим 1) и охлаждение 734–293 К (режим 2). Измерения электропроводности $\sigma_{\perp[001]}$ перпендикулярно направлению [001] выполнены в четырех температурных режимах: нагрев 295–499 К (режим 1), охлаждение 449–293 К (режим 2), повторный нагрев 465–720 К (режим 3) и повторное охлаждение 720–294 К (режим 4). Температурные зависимости удельной ионной проводимости $\sigma_{\parallel[001]}(T)$ и $\sigma_{\perp[001]}(T)$ кристаллов $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$ в режимах нагревания и охлаждения показаны на рисунке. Кондуктометрические данные $\sigma_{\parallel[001]}$ и $\sigma_{\perp[001]}$ в разных температурных режимах между собой хорошо согласуются и в дальнейшем будут обрабатываться совместно.

На кривой $\sigma_{\parallel[001]}(T)$ наблюдаются аномалии при $T_{\text{tr},1} \sim 450$ К и $T_{\text{tr},2} \sim 545$ К, которые могут быть связаны с фазовыми переходами, обнаруженными методом дифференциально-сканирующей калориметрии в $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$ [2,3]. В области первого фазового перехода $T_{\text{tr},1}$ кривая $\sigma_{\parallel[001]}(T)$ имеет излом с понижением энthalпии активации ионного транспорта (переход II рода), а в области второго фазового перехода $T_{\text{tr},2}$ наблюдается слабый скачок проводимости в ~ 2 раза (переход I рода). В [10] также регистрировался скачок σ в 1.8 раза при $T = T_{\text{tr},2}$ вдоль направления [001]. По данным [6] при $T = T_{\text{tr},2}$ структура ионного проводника $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$ переходит в несоразмерную фазу.

Вне областей фазовых превращений участки $\sigma_{\parallel[001]}(T)$ удовлетворяют уравнению Френкеля–Аррениуса:

$$\sigma T = A \exp(-\Delta H/kT),$$

где A — предэкспоненциальный множитель, ΔH — энthalпия активации электропроводности. Значения параметров ионного транспорта составляют

$$A = 4.2 \cdot 10^5 \text{ SK/cm} \text{ и } \Delta H = 0.44 \text{ eV} \text{ при } T < T_{\text{tr},1},$$

$$A = 1.7 \cdot 10^4 \text{ SK/cm} \text{ и } \Delta H = 0.32 \text{ eV} \text{ при } T_{\text{tr},1} < T < T_{\text{tr},2},$$

$$A = 4.3 \cdot 10^4 \text{ SK/cm} \text{ и } \Delta H = 0.35 \text{ eV} \text{ при } T > T_{\text{tr},2}.$$

Можно видеть, что для зависимости $\sigma_{\parallel[001]}(T)$ величина энthalпии активации проводимости низкотемпературной формы выше, чем для высокотемпературных форм.

Для кривой $\sigma_{\perp[001]}(T)$ наблюдается только излом с понижением энthalпии активации ионного транспорта при первом фазовом переходе $T_{\text{tr},1} \sim 450$ К (аномалия электропроводности при втором фазовом переходе не проявляется). В [10] регистрировались очень слабые скачки σ в 1.2–1.3 раза при $T = T_{\text{tr},2}$ вдоль направлений [010] и [100] (эти направления перпендикулярны [001]). В более поздней работе [11] сообщалось об отсутствии аномалии проводимости вдоль [100] при $T = T_{\text{tr},2}$. В этом

случае характеристики ионного переноса

$$A = 1.2 \cdot 10^5 \text{ SK/cm} \text{ и } \Delta H = 0.46 \text{ eV} \text{ при } T < T_{\text{tr},1},$$

$$A = 6.5 \cdot 10^3 \text{ SK/cm} \text{ и } \Delta H = 0.35 \text{ eV} \text{ при } T > T_{\text{tr},1}.$$

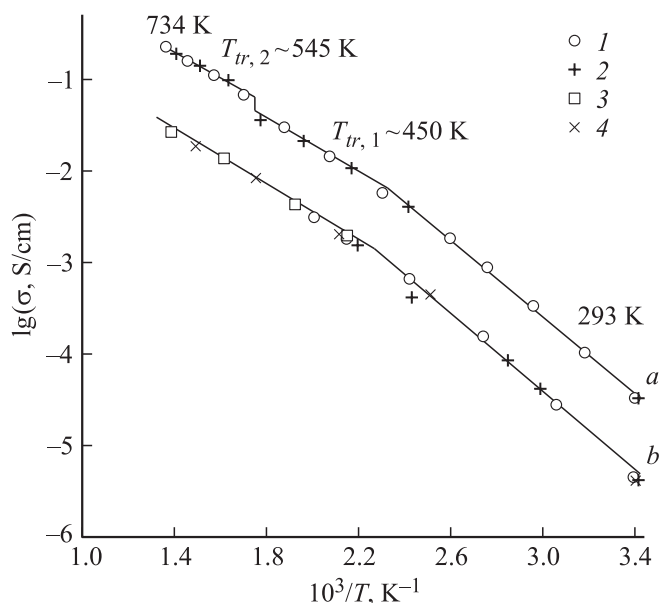
Для зависимостей $\sigma_{\parallel[001]}(T)$ и $\sigma_{\perp[001]}(T)$ значения энthalпии активации ΔH низкотемпературных форм ($T < T_{\text{tr},1}$) и высокотемпературных форм ($T > T_{\text{tr},1}$) практически совпадают.

Соединение $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$ относится к семейству натриевых фосфатов с общей формулой $\text{Na}_{8-z-x}\text{M}^{z+}\text{P}_2\text{O}_{9-x}\text{F}_x$ ($\text{M}^{z+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$), которые являются Na^+ -проводящими твердыми электролитами (см., например, [14]). Аномальное поведение кривых $\sigma_{\parallel[001]}(T)$ и $\sigma_{\perp[001]}(T)$ при $T_{\text{tr},1} \sim 450$ К и $T_{\text{tr},2} \sim 545$ К отражает трансформацию механизма Na^+ -ионной проводимости в кристаллах $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$.

Согласно структурным данным [1,6–9] (см. рис. 3 и 4 из [8] и рис. 2 из [9]), основу кристаллического строения $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$ составляют вытянутые в направлении [001] линейные радикалы $[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_4(\text{O},\text{F})_2]_{\infty}$, образованные из $[\text{FeO}_6]$ -октаэдров и $[\text{PO}_4]$ -тетраэдров. Координационные полиэдры ионов Fe^{3+} (октаэдр) и ионов P^{5+} (тетраэдр) являются типичными для оксидных материалов. Между радикалами $[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_4(\text{O},\text{F})_2]_{\infty}$ располагаются ионы Na^+ .

При $T = 293$ К в структуре находится 6 типов позиций атомов Na (позиции Na1–Na6, обозначения приведены согласно работе [8]). Заселенность позиций Na1 и Na2 равна 1, и они не участвуют в ионном транспорте. Атомы натрия Na3–Na6 слабо связаны с бесконечными радикалами $[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_4(\text{O},\text{F})_2]_{\infty}$, занимают свои позиции статистически (заселенности позиций Na3, Na4, Na5 и Na6 составляют 0.93, 0.91, 0.78 и 0.60 соответственно). Это указывает, что подвижность атомов Na3–Na6 более высокая, чем атомов Na1, Na2. Амплитуды тепловых колебаний атомов Na5, Na6 превышают в 1.5–2 раза амплитуды колебаний атомов Na1, Na2.

При первом фазовом переходе $T = T_{\text{tr},1}$ происходит перераспределение атомов натрия по их кристаллографическим позициям. При втором фазовом переходе $T = T_{\text{tr},2}$ происходит смещение атомов натрия и дальнейшее существенное перераспределение их по кристаллографическим позициям. При $T = 623$ К в структуре фиксируется 4 типа позиций атомов Na (позиции Na1(1), Na2(2), Na3(3,4), Na4(5,6), обозначение позиций приведены согласно работе [9], цифры в скобках указывают типы позиций атомов Na при 293 К). Заселенность позиций Na1 и Na2 остается равной 1, в то время как заселенность позиций Na3(3,4) и Na4(5,6) составляет 0.87 и 0.68 соответственно. Все это приводит к образованию в $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$ модулированной несоразмерной сверхструктуры, сопровождающейся появлением дополнительных пиков около основных брегговских пиков (вектор модуляции $q = 4c/15$) [9]. На кривой $\sigma_{\parallel[001]}(T)$



Температурные зависимости ионной проводимости $\sigma_{||[001]}(T)$ (a) и $\sigma_{\perp[001]}(T)$ (b) для монокристаллов $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$: 1 — режим 1, 2 — режим 2, 3 — режим 3, 4 — режим 4.

имеет место скачок ионной проводимости в ~ 2 раза, связанный с соразмерным проявлением модуляции кристаллической структуры.

Ионная проводимость монокристаллов $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$ при всех измеренных температурах вдоль оси c выше, чем в перпендикулярном направлении (см. рисунок). Рассчитанные значения анизотропии ионного транспорта составляют $\sigma_{||[001]}/\sigma_{\perp[001]} = 7.7, 5.2$ и 6.6 при 293 K ($T < T_{tr,1}$), 500 K ($T_{tr,1} < T < T_{tr,2}$) и 700 K ($T < T_{tr,2}$) соответственно. На предпочтительность направления $[001]$ для ионного транспорта прямо указывают структурные данные: расположенные между цепочками линейных радикалов $[\text{Fe}(\text{O},\text{F})(\text{PO}_4)_4]_{\infty}$ „каналы“ проводимости для ионов натрия ($\text{Na}_3\text{—Na}_6$) направлены по оси c , значение параметра c кристаллической решетки в ~ 2 раза меньше, чем параметров a и b , и именно вдоль оси c происходит модуляция структуры. Заметим, что максимальная проводимость вдоль направления $[001]$ также была обнаружена для монокристаллов $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$ [15], принадлежащих рассматриваемому семейству натриевых фосфатов $\text{Na}_{8-z-x}\text{M}^{z+}\text{P}_2\text{O}_{9-x}\text{F}_x$ при $z = 4, x = 0$.

Автор признателен А.М. Голубеву за предоставленный монокристалл $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$.

Список литературы

[1] А.М. Голубев, Б.А. Максимов, Н.Е. Клокова, О.К. Мельников, В.А. Тимофеева, Н.И. Сорокин, В.И. Симонов. Кристаллография **34**, 1574 (1989).

[2] А.К. Иванов-Шиц, С.Е. Сигарев, В.А. Тимофеева. ФТТ **32**, 624 (1990).
 [3] S.E. Sigaryev. Mater. Sci. Eng. B **13**, 117 (1992).
 [4] S.E. Sigaryev. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 3801 (1994).
 [5] А.К. Иванов-Шиц, И.А. Верин, О. Накамура, Т. Фуджиэда. Кристаллография **40**, 190 (1995).
 [6] N.E. Klokova, V.A. Maximov, V.I. Andrianov, I.A. Verin, V.A. Timofeeva, S.E. Sigaryev. Ferroelectrics **107**, 259 (1990).
 [7] Н.Е. Клокова, В.И. Андрианов, С.В. Редько, А.Н. Попов, Б.А. Максимов. Кристаллография **36**, 622 (1991).
 [8] Б.А. Максимов, Н.Е. Клокова, С.Ф. Радаев, В.И. Симонов. Кристаллография **37**, 1143 (1992).
 [9] Б.А. Максимов, Р.А. Тамазян, Н.Е. Клокова, В. Петржичек, А.Н. Попов, В.И. Симонов. Кристаллография **37**, 1152 (1992).
 [10] В.А. Тимофеева. Рост кристаллов из растворов и в расплаве. Наука, М. (1978). 267 с.
 [11] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. ФТТ **25**, 1748 (1983).
 [12] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Т. 1. Изд-во СПбГУ, СПб. (2000). 616 с.
 [13] А.К. Ivanov-Shitz. Solid State Phenomena **30/40**, 207 (1994).
 [14] S.E. Sigaryev. Phys. Rev. B **43**, 11 666 (1991).
 [15] А.К. Иванов-Шиц, Б.А. Максимов. Кристаллография **43**, 332 (1998).