

УДК 538.915

## ПРОВОДЯЩИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

Ногай Артур Адольфович

[artur.n00@mail.ru](mailto:artur.n00@mail.ru)

Докторант ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Нур–Султан, Казахстан

Научный руководитель – Салиходжа Ж.М

Ярким представителем в семействе NASICON являются  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ , которые обладают низкой ионной проводимостью в низкотемпературной  $\alpha$  - фазе и высокой ионной проводимостью в высокотемпературных  $\beta$  - и  $\gamma$  - фазах[1].

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи структурных особенностей с проводящими и диэлектрическими свойствами поликристалла  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Получение поликристаллов  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  было осуществлено твердофазным синтезом по керамической технологии из шихты:  $3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Sc}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , взятых в стехиометрических соотношениях, путем двухстадийного обжига. Первый отжиг проводили при 870К, а второй при 970К с дополнительными гомогенизирующими перетираниями.

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

Нелинейно-оптические свойства поликристалла  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  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 Z-1000 в интервале температур 295 – 573К и в диапазоне частот 5 – 500000Hz. Диэлектрические характеристики образцов изучали с помощью прибора РИПСЭ-М. при частоте 2 ГГц. Для создания электрода на образец наносили палладий, который рассматривался как идеально блокирующий электрод.

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

Рентгенографическими измерениями были установлены однофазность приготовленных образцов. По данным работы[2] это соединение в  $\alpha$  – фазе имеет моноклинное искажение с пр. гр. Вв с параметрами:  $a = 16,10\text{Å}$ ,  $b = 9,109\text{Å}$ ,  $c = 8,928\text{Å}$ ,  $\gamma = 127,15$ .

Проведение теста на не центросимметричность поликристалла  $\alpha$  -  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  (с помощью лазерного излучения) при  $T = 293\text{ К}$  позволило выявить наличие достаточно заметного сигнала ГВГ, интенсивность которого составила  $I_{2\omega}/I_{\omega} \text{ SiO}_2 = 15$ , что характерно для полярных структур сегнетоэлектрического типа. С повышением температуры наблюдалось достаточно резкое уменьшение интенсивности сигнала ГВГ, а при  $T = 349\text{К}$  интенсивность сигнала спадала до нуля, что указывает на фазовый переход из полярного в неполярное (параэлектрическое) состояние.  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Результаты измерения температурной зависимости ионной проводимости кристаллитов поликристалла  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  позволяют выделить на зависимости  $\lg\sigma T(1/T)$  три линейных участка, соответствующих трем полиморфным модификациям -  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (рис. 3).

Результаты температурной зависимости проводимости поликристалла  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  были установлены на основе достаточно точных воспроизводимых результатов измерения до 98 % (при многократных температурных термоциклированиях образца «нагрев-охлаждение»).

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

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

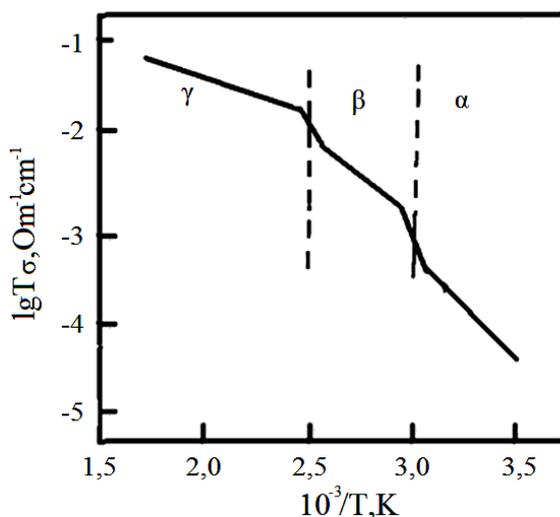


Рисунок 1 – Температурная зависимость ионной проводимости зерен для поликристаллического образца  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ . С помощью штрих пунктирных линий выделены участки ионной проводимости, относящиеся к  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - фазам.

где:  $\Delta E_i$  – энергия активации  $i$  - фаз;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $A_i$  – постоянные коэффициенты, характеризующие  $i$  фазовые состояния.

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

Таблица 1

Параметры ионнопереноса для соединения  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

Фазы	Ионная проводимость $\sigma$ , $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Энергия активации $\Delta E$ , eV	Типы фазовых переходов	Температуры фазовых переходов, К
$\alpha$	$2,10^{-5} = 293 \text{ К}$	0,54	$\alpha \rightarrow \beta$	$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 339$
$\beta$	$2,4 \cdot 10^{-3} = 373 \text{ К}$	0,36	$\beta \rightarrow \gamma$	$T_{\beta \rightarrow \gamma} = 439$
$\gamma$	$2,5 \cdot 10^{-2} = 573 \text{ К}$	0,22		

Как видно из табличных данных, низкотемпературная  $\alpha$  - фаза поликристалла  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  являются диэлектрическим, т.к. характеризуются низкими значениями проводимости  $2,10^{-5} (\text{Ohm} \cdot \text{cm})^{-1}$  при 293 К, и высокими значениями энергии активации 0,52 eV.

Полученные выше экспериментальные данные, а также результаты работы[2], в которой сообщалось о наличии доменов на поверхности кристалла  $\alpha$  -  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  и их

исчезновение при фазовом переходе  $\alpha \rightarrow \beta$ , позволяет рассматривать эту фазу как сегнетоэлектрическую.

Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon(T)$ ) в диапазоне частот от 5 - 500 кГц позволяет выявить, что низкотемпературная фаза  $\alpha$ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  является полностью дипольно-упорядоченной до 330 К, т.к. воздействие внешнего электрического поля и температуры не приводит к изменению  $\varepsilon$  на зависимостях  $\varepsilon(T)$ .

Возможно, эти результаты связаны с тем, что катионы натрия (упорядочились в нескомпенсированные статистические натриевые диполи) «сконденсировались» на дне потенциальных ям кристаллического каркаса (на дне деформированных В - полостей кристаллического каркаса), из-за моноклинного искажения структуры (пр. гр. Вв), что вполне согласуется с нашими данными по проводимости и характеризует  $\alpha$  - фазу  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  как сегнетоэлектрическую.

Следует отметить, что наряду с ростом диэлектрической проницаемости на зависимости  $\varepsilon(T)$  четко выделяется аномалия в виде «ступеньки», соответствующую области фазового перехода  $T_{\alpha \rightarrow \beta} = 339 \text{ К}$ . Согласно закону Кюри-Вейса для типичных сегнетоэлектриков в характерны пики (всплески) на температурной зависимости  $\varepsilon(T)$  области фазовых переходов ( $T_c$ ), но установленная нами аномалия в виде «ступеньки» на кривой  $\varepsilon(T)$  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 [3].

При дальнейшем повышении температуры поляризационные явления в поликристалле проявлялись все сильнее. Поле фазового перехода  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  зависимость  $\varepsilon(T)$  характеризуется экспоненциальным ростом.

Экспоненциальный рост диэлектрической проницаемости для  $\beta$  -  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  может быть связан с резким повышением концентрации свободных катионов и равномерным их распределением по А- и В-полостям кристаллического каркаса.

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.

Также релаксационные процессы можно наблюдать и на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta(T)$ ).

Наиболее яркая демонстрация релаксационных максимумов проявляется на частоте 100 кГц на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T)$ . Далее с повышением частоты высота релаксационных максимумов снижается, а сами они сдвигаются в область более высоких температур, что характерно для релаксационных процессов дебаевского типа.

В целом параметры процесса релаксационной поляризации для  $\beta$  - фазы этого соединения были определены путем анализа частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (см. рис. 5 и 6). Дополнительные параметры тепловой релаксационной поляризации  $\beta$ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  определены путем построения зависимости  $\lg \omega_{\max}(1/T)$ . Были определены энергия активации ( $E$ ) и среднее время релаксации ( $\tau$ ) при нулевой температуре для этой фазы. Тогда время релаксации  $\tau$  может быть определено согласно [17] в виде:

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

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

Параметры процесса релаксации и структуры  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 

Параметры $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	Фазы		
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Симметрия	Вв	R3C	R3C
Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) на частоте 500 кГц	$1,2 \cdot 10^3$ при 293 К	$5,1 \cdot 10^3$ при 350 К	$25 \cdot 10^3$ при 439 К
Тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) на частоте 500 кГц	0,6 при 293 К	0,9 при 350 К	0,2 при 439 К
Энергия активации ( $\Delta E$ ), eV	-	0,33	
Время релаксации ( $\tau$ ), s	-	$1,6 \cdot 10^{-5}$	

### Выводы

На основе представленных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

1) Структура  $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  является сегнетоэлектриком, а фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$  классифицирован, как несобственный сегнетоэлектрический переход.

2) Установлено, что в диэлектрической фазе  $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  тепловая релаксационная поляризация носит дебаевский характер, причем релаксаторами являются как разупорядоченные катионы натрия, так и скомпенсированные натриевые диполи.

3)  $\gamma\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  является суперионным проводником.

### Список использованных источников

1. Ногай А.С., Young Huh, Югай К.Н. Ионная и суперионная проводимость в NASICON – подобных структурах типа  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ . // Физика твердого тела, Т. 47, Вып.6, 2005, С. 1042 – 1047

2. Оконенко С.А., Стефанович С.Ю., Калинин В.Б., Веневцев Ю.Н. Новый сегнетоэлектрик  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ . // Физика твердого тела, Т. 20, Вып. 9, 1978, С. 2846 – 2848.

3. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. - М.: Наука, 1983, 240 с