

## ВЛИЯНИЕ КАТИОНА ПРОВОДИМОСТИ В СОЕДИНЕНИЯХ $Me_3Sc_2(PO_4)_3$ , ( $Me = Li, Na$ ) НА ИХ ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА

А.С. Ногай

Акмолинский аграрный университет, кафедра электроснабжения  
 473000, Астана, пр. Победы, 116, Казахстан<sup>1</sup>

Получена 17 апреля 2001 г.

In the given article the conductive and dielectric properties of ceramic  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  are studied. The comparative analysis properties of  $Na_3Sc_2(PO_4)_3$  and  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  is made.

Перспективы широкого применения супер-ионных проводников в современной электронике очевидны [1], [2]. Высокая ионная проводимость  $Na_3Sc_2(PO_4)_3$  среди соединений ромбоэдрических каркасных кристаллических структур [3] стимулирует дальнейшее исследование его ближайших аналогов для получения дополнительной информации о природе супер-ионного состояния.

Близким по составу и структуре аналогом фосфата натрия-скандия следует отнести  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ . В настоящее время изучены его структурные параметры и установлено, что при достаточно высокой температуре (550 К) монокристаллы этого соединения испытывают фазовый переход в супер-ионное состояние [4], причем параметры ионпереноса установлены лишь в высокотемпературной области. В этой связи актуальны синтез и исследование керамических образцов  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ .

Целью данной работы является исследование проводящих и диэлектрических свойств  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  для установления влияния катионов проводимости на параметры ионпереноса в соединениях  $Me_3Sc_2(PO_4)_3$ , где  $Me = Na, Li$ .

Для реализации поставленной задачи были синтезированы керамические образцы фосфата лития-скандия твердофазным синтезом по обычной керамической технологии. Образцы имели форму дисков диаметром 10 мм толщиной 1,5 мм. Контроль приготовленных образцов на однофазность проводился рентгенографически на дифрактометре ДРОН-3. Электроды на поверхность образцов наносились путем вжигания палладиевой пасты при температуре 900 К. Ионная

проводимость и диэлектрические измерения проводились с помощью прибора ВМ-538 в интервале температур от 293 К до 600 К (рис. 1).

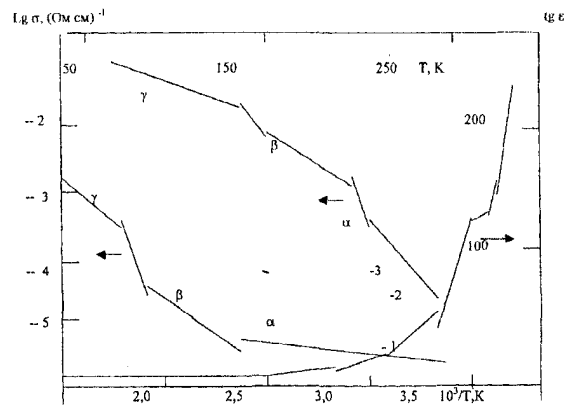


Рис. 1. Результаты измерения температурной зависимости проводимости ( $\sigma$ ) фосфата скандия-лития (кривая 1) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) на частоте измерительного поля 500 кГц (кривая 2)

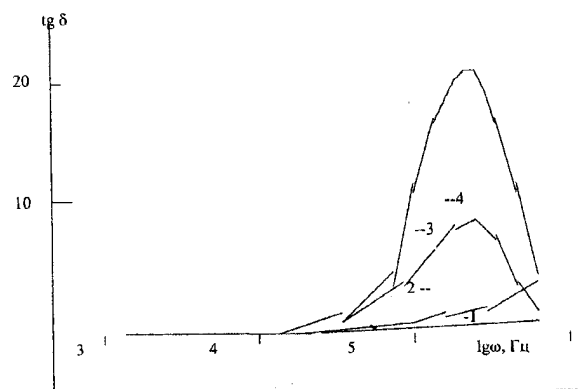
<sup>1</sup>e-mail: nogya@mail.ru

Некоторые свойства лития-скандия и натрия-скандия

Параметры	$Li_3Sc_2(PO_4)_3$	$Na_3Sc_2(PO_4)_3$
Температура фазового перехода $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ , К	418	337
Температура фазового перехода $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ , К	553	439
Энергия активации E, эВ		
$\alpha$	0,004	0,54
$\beta$	0,38	0,36
$\gamma$	0,52	0,2
Проводимость при $T = 293$ К, $\sigma$ , $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Проводимость при $T = 570$ К, $\sigma$ , $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Ионный радиус подвижного Ме-катиона, А	$R_{Li} = 0,68$	$R_{Na} = 0,98$

Для удобства анализа проводящих свойств этого соединения, сопоставим с проводящими свойствами  $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ , представленной кривой 3 на рис.1. По экспериментальным данным (рис.1) легко заметить, что на кривой 3 так же, как и на кривой 1, выделяются три линейных участка, которые можно отнести к трем фазовым состояниям образца (по аналогии с  $Na_3Sc_2(PO_4)_3$  [5, с.53], соответственно  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -фазам). Низкотемпературную область кривой 1 на рис.1 обозначим  $\alpha$ -фазой. Эта фаза характеризуется невысокой проводимостью и весьма низкой энергией активации ( $E_a$ ) (параметры ионпереноса приведены в таблице). Кроме того, ее невысокая диэлектрическая проницаемость (рис. 1, кривая 2) и термостабильность во всем температурном интервале существования этой фазы свидетельствуют о том, что практически вся концентрация ионов проводимости находится в упорядоченном состоянии. Эти данные указывают на электронный характер ее проводимости. Таким образом,  $\alpha$ -фазу  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  следует считать абсолютно диэлектрической. Переход в  $\beta$ -фазу сопровождается изломом на температурной зависимости проводимости кривой 1 при температуре 425 К. При этом наблюдается заметное повышение проводимости и резкий скачок энергии активации до 0,38 эВ. Столь резкое изменение параметров проводимости можно объяснить изменением ее характера. Данные, приведенные в таблице и на рис. 1, однозначно указывают, что в  $\beta$ -фазе фосфата лития-скандия проводимость является преимущественно ионной. Поскольку электронная составляющая проводимости мала, то ею будем пренебрегать. По всей вероятности ионная проводимость этой фазы связана с фазовым переходом  $\alpha \rightarrow \beta$ , приводящему к разупорядочению части катионов лития, способных участвовать в проводимости по одному из каналов кристаллического каркаса  $\{[Sc_2(PO_4)_3]^{3-}\}_{\infty}$ . Значительный скачок проводимости и повышение энергии активации наблюдается при втором фазовом переходе  $\beta \rightarrow \gamma$ . Проводимость повышается на порядок. Этого можно достичь при пол-

ном разупорядочении катионов лития по всем каналам проводимости. Высокая диэлектрическая проницаемость суперионной  $\gamma$ -фазы (рис.1, кривая 2) и факт наличия тепловой ионной релаксации в температурном интервале этой фазы, показанной на частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (рис.2), указывает на полную разупорядоченность катионов лития. Процесс перехода фазы из  $\beta \rightarrow \gamma$  сопровождается аномалией диэлектрической проницаемости в виде ступеньки на температурной зависимости  $\epsilon(T)$  (кривая 2 на рис.1)



Сопоставляя параметры ионпереноса фосфатов натрия-скандия и лития-скандия (см. таблицу) можно установить, что в случае  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  энергия активации повышается скачком при переходе от низкотемпературной  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу и довольно заметно возрастает при переходе в суперионную  $\gamma$ -фазу. Напротив, в случае фосфата натрия-скандия наблюдается обратная закономерность, т.е. при переходе от низкотемпературной  $\alpha$ -фазы в суперионные  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы, энергия активации последовательно снижается от 0,54 до 0,2 эВ. Таким образом, уменьшение ионного радиуса подвижного Ме катиона (см. таблицу) в соединениях с каркасной кристаллической структурой ромбоэдрического типа  $Me_3\{[Sc_2(PO_4)_3]^{3-}\}_{\infty}$  приводит к увеличению энергии активации и снижению проводимости.

Полученный результат нельзя объяснить в рамках модели потенциального рельефа, построенного для  $Na_3Sc_2(PO_4)_3$  по данным структурного и кристаллохимического анализа [6, с.106]. Более общий подход к данной проблеме предполагает, чтобы структура и проводимость определялись из потенциальной энергии подвижных ионов как функции их положений в кристаллическом каркасе и температуры. Именно такой подход, разработанный авторами [7, с.1199], применительно к  $AgI$ , лежит в основе теории ионного транспорта. При этом от ионного радиуса катиона проводимости (в частности  $Ag$ ) в кристаллографическом тоннеле, созданной анионами (I), зависит высота потенциального барьера вдоль траектории движения иона по каналу проводимости, причем минимальная высота барьера реализуется при оптимальных размерах катиона, а его увеличение или уменьшение приводит к соответствующему повышению высоты барьера.

Таким образом, в рамках описанной теории ионного транспорта вполне можно объяснить наблюдаемое увеличение энергии активации проводимости и снижение проводимости при переходе от фосфата натрия-скандия к фосфату лития-скандия в высокотемпературных  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазах, т.е. для иона натрия в канале кристаллографического каркаса  $\{[Sc_2(PO_4)_3]^{3-}\}_{\infty}$  существуют более благоприятные траектории движения с меньшим энергетическим барьером, чем для ионов лития. Низкотемпературные фазы этих соединений не обсуждаются, поскольку для  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  эта фаза является диэлектрической, а существующая в ней проводимость носит электронный характер.

[6] Ногай А.С., Диль А.Л., Зайнабидинов С.З. К вопросу о влиянии структурных факторов на ионную проводимость  $Na_3Sc_2(PO_4)_3$  // Труды Международ. симпозиума, посвященного 100-летию со дня рождения К.И. Сатпаева / КазНТУ. Алматы, 1999. Ч. 3. С. 106-109.

[7] Fligore W.H., Huggins R.A. Theory of ionic transport in crystallographic tunnels // J. Phys.Chem. Solids. 1973. V. 34. P. 1199-1204.

- 
- [1] Богатыренко М.В. Твердотельный датчик  $Vr_2$  для комнатной температуры. // Solid state ionics. 1997. 104. №1-2. P.159-162.
- [2] Укше Е.А., Вершинин Н.Н. и др. Функциональные элементы твердотельной электроники на суперионных проводниках // Зарубежная электроника. 1982. №7. С. 53-65.
- [3] Калинин В.Б., Стефанович С.Ю., Ногай А. Кристаллохимия и свойства соединений и твердых растворов типа  $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$  // Неорганические материалы. М.: АН СССР, 1986. Т.22. №1. С. 107-111.
- [4] Иванов-Щиц А.К. Ионная проводимость изоструктурных кристаллических суперионных проводников  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  и  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  // ФТТ. 1997. Т. 39. С. 83-86.
- [5] Ногай А.С. Влияние давления на ионную проводимость керамики  $Na_3Sc_2(PO_4)_3$  // Вестник науки ААУ им. С. Сейфуллина. 1997. №8. С.93-98.