

УДК 538.915

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

Ногай Артур Адольфович

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 α - фазе и высокой ионной проводимостью в высокотемпературных β - и γ - 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 (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 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 α – 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 α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (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 - α , β , γ (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]:

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

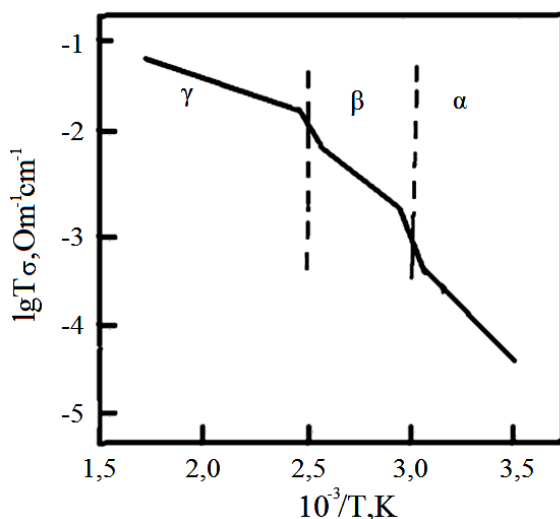


Рисунок 1 – Температурная зависимость ионной проводимости зерен для поликристаллического образца $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. С помощью штрих пунктирных линий выделены участки ионной проводимости, относящиеся к α -, β -, γ - фазам.

где: ΔE_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 σ , $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Энергия активации ΔE , eV	Типы фазовых переходов	Температуры фазовых переходов, K
α	$2,10^{-5} = 293 \text{ K}$	0,54	$\alpha \rightarrow \beta$	$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 339$
β	$2,4 \cdot 10^{-3} = 373 \text{ K}$	0,36	$\beta \rightarrow \gamma$	$T_{\beta \rightarrow \gamma} = 439$
γ	$2,5 \cdot 10^{-2} = 573 \text{ K}$	0,22		

Как видно из табличных данных, низкотемпературная α - 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 K, 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 α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ является полностью дипольно-упорядоченной до 330 К, т.к. воздействие внешнего электрического поля и температуры не приводит к изменению ε 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 α - 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 α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 β - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ может быть связан с резким повышением концентрации свободных катионов и равномерным их распределением по А- и В-полостям кристаллического каркаса.

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

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

где: ν - 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		
	α	β	γ
Симметрия	Вв	R3C	R3C
Диэлектрическая проницаемость (ϵ) 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 (ΔE), eV	-	0,33	
Время релаксации (τ), 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