

МРНТИ: 29.19.31

А.А. Ногай¹, С.Ю. Стефанович², Ж.М. Салиходжа¹, А.С. Ногай³

¹ *Евразийский Национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

³ *Казахский агротехнический университет им. С. Сейфуллина, Нур-Султан, Казахстан
(E-mail: nogay06@mail.ru¹)*

Проводящие и диэлектрические свойства поликристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

Аннотация: в данной статье изучены особенности структуры, проводящих и диэлектрических свойств поликристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Установлены отличительные особенности температур фазовых переходов между моно- и поликристаллами $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, хотя проводящие и диэлектрические свойства образцов практически мало отличаются друг от друга. Установлена связь между структурными изменениями, проводящими и диэлектрическими свойствами поликристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Даны модели, объясняющие диэлектрический характер низкотемпературной α - фазы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и суперионные свойства высокотемпературной γ - фазы.

Ключевые слова: поликристалл, ионная проводимость, фазовые переходы, поляризация, диэлектрическая и суперионная фазы.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6836-2021-134-1-14-21>

Поступила: 15.12.2020/ Допущена к опубликованию: 13.01.2021

1. Введение. Многие вещества из семейства NASICON обладают практически ценными свойствами, поэтому важно дальнейшее изучение особенностей появления проводящих и диэлектрических свойств образцов данного семейства. Согласно [1] монокристалл $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ является антисегнетоэлектриком в низкотемпературной α - фазе и суперионным проводником в высокотемпературной γ - фазе. Однако нет данных по исследованию поликристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, хотя поликристаллы более востребованы для практического использования ввиду простоты технологии его получения. Целью настоящей работы является исследование проводящих диэлектрических свойств поликристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и установление различий структурных параметров, проводящих диэлектрических свойств между моно- и поликристаллическими образцами.

2. Методика эксперимента. Поликристаллы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ были получены двухстадийным твердофазным синтезом. Для синтеза образцов использовали следующие соли и окислы: Na_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Cr_2O_3 . Температура первого отжига составляла 1070 К, а второго - 1170 К. Длительность процесса каждой стадии твердофазного синтеза образцов составляла 8 часов. Однофазность и структурные параметры поликристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ были изучены рентгенографическим методом с помощью дифрактометра ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Нелинейно-оптические свойства поликристалла определялись методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ). Проводящие и диэлектрические свойства образцов определялись с помощью импедансметра ВМ-507 в интервалах частот 5 – 500000 Hz, а измерения диэлектрических параметров на частоте 3 ГГц проводились с помощью прибора РИПСЭ-М. Все измерения проводились в температурном интервале 295 – 575. Для создания электродов на образцы наносили палладий.

3. Результаты и обсуждения.

3.1 Поликристаллы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и результаты структурных исследований.

Синтезированные поликристаллы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ были темно-зеленого цвета, имели форму таблеток диаметром 8 mm и толщиной 1,5 mm. Рентгенографически было

установлено, что параметры элементарной ячейки α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ были обнаружены на поликристаллических образцах: $a = 21,62(3) \text{ \AA}$, $b = 8,64(1) \text{ \AA}$, $c = 30,55(6) \text{ \AA}$, $\gamma = 90,4(1)^\circ$. Эти данные близки и согласуются с литературными данными [1], установленными для монокристаллов с моноклинной элементарной ячейкой α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, с пр. гр. $P21/n$ и параметрами $a = 21,18(4) \text{ \AA}$, $b = 8,65(1) \text{ \AA}$, $c = 30,56(8) \text{ \AA}$, $\gamma = 90,5(1)^\circ$. Также в работе [1] было установлено, что монокристалл характеризуется сверхструктурой типа $c = 2c_0$ вдоль оси c . Причем в работе [2] сообщается, что структура монокристалла α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ обладает моноклинным искажением и сверхструктурной кристаллической ячейкой, которую можно записать так:

$$\dots \vec{a} = \vec{a}_1 + \vec{c}_1; \dots \vec{b} = \vec{b}_2; \dots \vec{c} = 2\vec{a}_1 + 4\vec{c}_1 \quad (1)$$

3.2 Результаты исследования теста на нецентросимметричность и ионной проводимости поликристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

Тест на нецентросимметричность поликристаллов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, проведенный с использованием неодимового лазерного излучения показал отсутствие сигнала ГВГ от образцов, что позволяет заключить об отсутствии поляризованности в кристалле или о наличии скомпенсированных дипольно-упорядоченных состояний. Эти результаты совпадают с данными полученными в работе [1] для монокристаллов. Путем использования импедансного метода были получены проводимости (σ) кристаллитов поликристаллических образцов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Температурная зависимость проводимости кристаллитов для $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ представлена на рис. 1 а. На зависимости $\sigma(T)$ можно видеть четыре линейных участка, вероятно, соответствующих α , α' , β , γ -фазам $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Причем близкие зависимости $\sigma(T)$ установлены в работе [1] для монокристалла вдоль кристаллографической оси c , полученным раствор-расплавным методом (см. рис. 1б). Однако для монокристаллов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ фазовые переходы четко выделяются в виде скачков на зависимости $\sigma(T)$. В случае поликристалла фазовые переходы представлены на зависимости $\sigma(T)$ в виде сглаженных ступенек. Сравнительный анализ зависимости $\sigma(T)$ образцов показал, что середина сглаженных ступенек соответствует величине температур фазовых переходов, установленных с помощью монокристаллических образцов. По-видимому, такое различие в поведении фазовых переходов между моно- и поликристаллами $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ связано с анизотропностью свойств монокристаллов по отношению к изотропности для поликристаллов. Согласно [1], ход линейных участков на зависимостях $\sigma(T)$ для монокристаллического образца представленных на рис. 1б подчиняется закону Аррениуса. Поэтому зависимости $\sigma(T)$ на рис. 1а для поликристаллического образца также могут описываться законом Аррениуса.

Путем анализа зависимости $\sigma(T)$ для кристаллитов поликристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ были определены параметры, характеризующие фазовые переходы и проводящие свойства различных фаз, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1 — Параметры, характеризующие ионную проводимость и фазовые переходы для кристаллитов поликристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

| Соединение | Фазы | Ионная проводимость σ , ($\Omega \text{ sm}$)-1 | Энергия активации ΔE , eV | Температуры фазовых переходов, К |
|---------------------------------------------------------|-----------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|
| $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ поликристалл | α | $6 \cdot 10^{-7} = 295 \text{ K}$ | 0.64 | $T_{\alpha \rightarrow \alpha'} = 348$ |
| | α' | $8.4 \cdot 10^{-6} = 370 \text{ K}$ | 0.94 | $T_{\alpha' \rightarrow \beta} = 411$ |
| | β | $2.5 \cdot 10^{-4} = 410 \text{ K}$ | 0.81 | $\beta \rightarrow \gamma = 439$ |
| | γ | $3.8 \cdot 10^{-3} = 570 \text{ K}$ | 0.39 | |

В табл. 2 приведены аналогичные параметры для монокристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, представленные в работе [1].

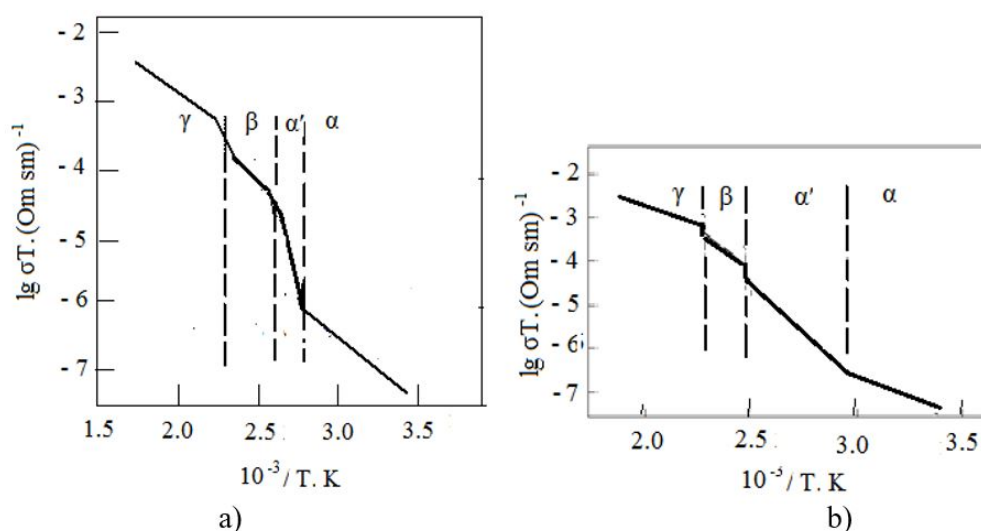


Рисунок 1 – Температурные зависимости ионной проводимости фосфата натрия-хрома: а) для кристаллитов поликристалла; б) для монокристалла (данные работы [1]). Участки, относящиеся к α -, α' -, β -, γ -фазам, выделены на зависимости $\sigma(T)$ штрихпунктирными линиями

Таблица 2 – Параметры, характеризующие ионную проводимость и фазовые переходы для монокристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (данные в работе [1]).

| Соединение | Фазы | Ионная проводимость σ , $(\Omega \text{ sm})^{-1}$ | Энергия активации ΔE , eV | Температуры фазовых переходов, К |
|-----------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|
| $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ | α | $4 \cdot 10^{-7} = 295 \text{ К}$ | 0.62 | $T_{\alpha \rightarrow \alpha'} = 348$ |
| монокристалл | α' | $7.9 \cdot 10^{-6} = 370 \text{ К}$ | 0.92 | $T_{\alpha' \rightarrow \beta} = 411$ |
| | β | $1.9 \cdot 10^{-4} = 410 \text{ К}$ | 0.79 | $\beta \rightarrow \gamma = 439$ |
| | γ | $3.63 \cdot 10^{-3} = 570 \text{ К}$ | 0.39 | |

Как видно из таблиц 1 и 2, параметры, характеризующие проводящие свойства и температуры фазовых переходов поли- и монокристаллов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, незначительно отличаются друг от друга. Четко выделяются общие закономерности поведения проводящих свойств для обеих видов кристаллов. Данные таблиц 1 и 2, а также данные о наличии сверхструктурных искажений, описанные формулой (1) и центросимметричности в α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ подтверждают вывод об антисегнетоэлектрическом характере дипольного упорядочения низкотемпературной α -фазы, сделанной в работе [1]. Вероятно, повышение проводимости при последующих фазовых переходах связано с повышением симметрии кристаллического каркаса в $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Возможно, при фазовом переходе $\beta \rightarrow \gamma$ происходит полная симметризация кристаллического каркаса, т.к. данные проводящих свойств γ - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ позволяют рассматривать его как суперионный проводник (см. табл. 1 и 2).

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

Диэлектрические проницаемости (ϵ) и тангенсы углов диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) образцов были определены путем анализа импеданса $Z^*(\omega)$ поликристаллов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Температуры фазовых переходов $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ для поликристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ были определены из температурных зависимостей диэлектрических проницаемостей $\epsilon(T)$, приведенных на рис. 2 а. Параметры тепловой релаксационной поляризации определялись путем анализа зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ для поликристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, представленного на рис. 3 а. На рис. 2 проведены зависимости $\epsilon(T)$ для поликристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, измеренные на частотах: 500 кГц (см. рис. 2 а) и 3 ГГц (см. рис. 2 б). Наблюдаемые аномалии

ε на зависимостях $\varepsilon(T)$ на рис. 2 (а, б) показывают, что при $T = 348$ К наблюдаются фазовые переходы $\alpha \rightarrow \alpha'$.

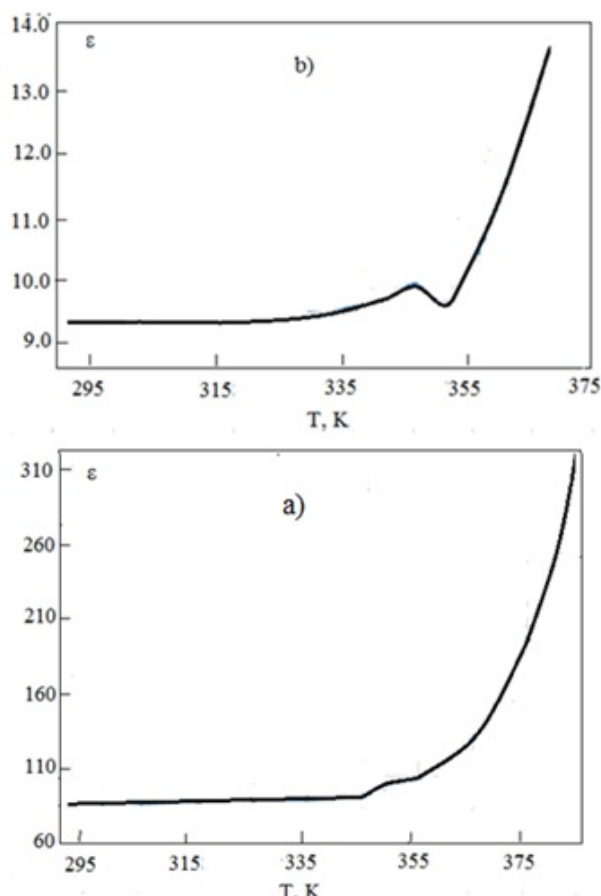


Рисунок 2 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$: а) на частоте 500 кГц и б) на частоте 3 ГГц для поликристалла $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

Результаты показывают, что на частоте 3 ГГц проявляется более ярко выраженная аномалия на зависимости $\varepsilon(T)$ и с более низкими значениями диэлектрической проницаемости. Эти данные согласуются с законом Кюри-Вейса для спонтанно-поляризованных кристаллов. Напротив, на частоте 500 кГц аномалия ε на зависимости $\varepsilon(T)$ представлена в виде ступеньки, а значения диэлектрической проницаемости на порядок выше, чем в случае более высокочастотных измерений. Вероятно, при измерении зависимости $\varepsilon(T)$ на частоте 3 ГГц исключаются влияния побочных кинетических явлений на значение ε . Следует отметить, что низкотемпературная фаза для поликристалла $\alpha\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ характеризуется стабильно низкими значениями диэлектрической проницаемости, характерных для дипольно-упорядоченных фаз. Рост диэлектрической проницаемости наблюдается только в частично дипольно-разупорядоченной фазе $\alpha'\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. На рис. 3 а) представлены зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ для поликристалла $\alpha'\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, которые указывают на наличие процессов тепловой релаксационной поляризации. Согласно работе [1], на монокристалле $\alpha'\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ также была установлена тепловая релаксационная поляризация, четко проявляющаяся на зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ (рис. 3 б), которая была описана моделью Дебая. Сравнительный анализ этих зависимостей показал, что несмотря на качественное сходство зависимостей $\text{tg } \delta(\omega)$ обоих образцов, значения $\text{tg } \delta$ больше при измерении на частоте 500 кГц. Причиной этому может быть влияние проводимости поликристалла на $\alpha'\text{-Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ на значение $\text{tg } \delta$.

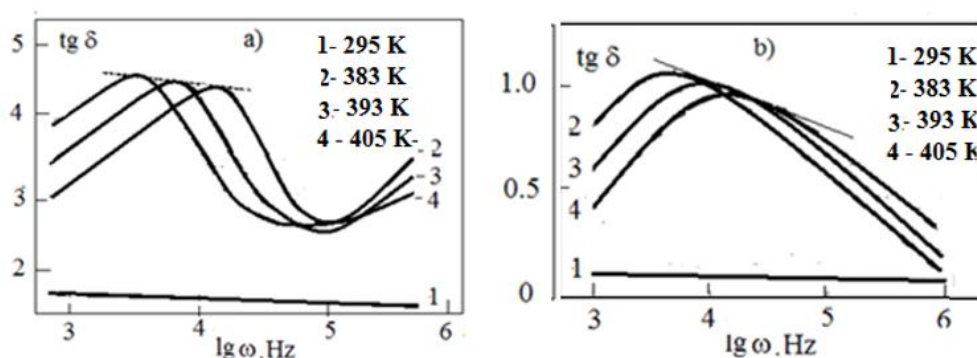


Рисунок 3 – Частотные зависимости тангенсов углов диэлектрических потерь для: а) поликристалла α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и б) монокристалла α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (по данным работы [1])

По данными приведенным на рис. 3 а нам удалось получить параметры процесса релаксации в поликристалле α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, близкие к параметрам для монокристалла, рассчитанных в работе [1]. По углу наклона, образуемых максимумами $\text{tg } \delta$ на зависимости $\text{tg } \delta(\omega)$ была определена энергия активации релаксации (высота потенциального барьера). По методике, представленной в работе [1, 3] проведена оценка возможности описания процесса релаксации для поликристаллов α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ по модели Дебая. Для определения времени релаксации (τ) было использовано выражение [2, 4]:

$$\tau = \frac{1}{2\nu} \exp\left(\frac{E}{kT}\right); \quad (2)$$

где ν – частота приложенного электрического поля; E – высота потенциального барьера; k – постоянная Больцмана. Путем построения диаграммы Коула-Коула для поликристаллов α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ были установлены статические и оптические диэлектрические проницаемости. В таблице 3 приведены структурные данные, а также диэлектрические параметры, характеризующие релаксационную поляризацию в поликристалле α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Таблица 3 – Параметры процесса релаксации и структуры поликристалла α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

| $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ | Фазы | | | |
|-----------------------------------------|------------------------|------------------------|---------|----------|
| | α | α' | β | γ |
| Параметры | | | | |
| Симметрия | $\text{P}2_1/\text{n}$ | $\text{P}2_1/\text{n}$ | R3C | R3C |
| Коэф-т распределения (α) | - | 0.066 | 0 | 0 |
| ϵ_0 | - | 140 | 320 | 100 |
| ϵ_ω | - | 3600 | 1980 | 1650 |
| Энергия активации (E), эВ | - | 0.398 | 0.280 | 0.22 |
| Время релаксации (τ), с | - | 0.066 | 0 | 0 |

Для сравнения в таблице 4 приведены значения параметров, характеризующих релаксационные явления в монокристалле α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, которые установлены в работе [1].

Таблица 4 — Параметры, характеризующие релаксационную поляризацию в монокристалле α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (по данным работы [1])

| $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ | Фазы | | | |
|-----------------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| Параметры | α | α' | β | γ |
| Симметрия | $\text{P}2_1/\text{n}$ | $\text{P}2_1/\text{n}$ | R3C | R3C |
| Коэф-т распределения (α) | - | 0.062 | 0 | 0 |
| ϵ_0 | - | 120 | 280 | 80 |
| ϵ_ω | - | 3200 | 1880 | 1600 |
| Энергия активации (E), эВ | - | 0.393 | 0.262 | 0.213 |
| Время релаксации (τ), с | - | $3.5 \cdot 10^{-3}$ | $1.3 \cdot 10^{-5}$ | $1.7 \cdot 10^{-6}$ |
| Расщепление позиций Na2 | 2,17 | 2.21 | - | 2.26 |
| | 0,83; 1,33 | 0.84; 1.37 | - | - |

Как и в случае монокристаллов [1], релаксаторами в поликристалле являются прежде всего частично разупорядоченные катионы натрия. Из таблиц 3 и 4 видно, что для моно- и поликристаллов α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ характерны коэффициенты распределения $\alpha = 0.062$ и $\alpha = 0.066$ соответственно, поэтому релаксаторами могут быть частицы с разным временем релаксации в α' -фазе (например, катионы натрия и частично разупорядоченные скомпенсированные катионы натрия). Для β - и γ -фаз поликристаллов коэффициенты распределения α равны нулю, как и в случае монокристаллов, что показывает об однородности сорта частиц (например, катионов натрия) в обоих случаях. Для моно- и поликристаллов β - и γ -фаз $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ характерны более быстрые процессы релаксации ввиду достаточной структурной разупорядоченности.

3.4 Модель потенциального барьера для α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

Результаты наших экспериментальных исследований структуры, проводящих и диэлектрических свойств α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и данные работ [1, 4] позволяют заключить, что катионы натрия представляют собой систему малоподвижных скомпенсированных натриевых диполей в анионном моноклинно-искаженном кристаллическом каркасе (пр. гр. $\text{P}2_1/\text{n}$). Аналогичное распределение нескомпенсированных натриевых диполей имеет место у изоструктурного аналога $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [2, 4, 5]. Наблюдаемую релаксационную поляризацию ионов натрия в поликристаллах α' -фазы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 3) можно объяснить частичным разупорядочением части скомпенсированных натриевых диполей в момент фазового перехода $\alpha \rightarrow \alpha'$. Образование нескомпенсированных натриевых диполей в α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ можно рассматривать как процесс смещения группы катионов натрия на расстояние (l) от своих наиболее вероятных положений равновесия в ромбоэрической структуре $[\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3]3\text{-}3\infty$ под действием моноклинного искажения (пр. гр. Вв). Вероятно, причиной образования скомпенсированных диполей в случае α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ является удвоение объема элементарной ячейки, каждая из которых содержит противоположно ориентированные натриевые диполи. На этом рисунке 4 а) схематически представлен фрагмент потенциального барьера для α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Возможно образование скомпенсированных натриевых диполей (изображенных двумя противоположно направленными дипольными моментами \vec{P}) из-за факта удвоения элементарной ячейки [2]. В этом случае удобно изобразить скомпенсированный статистический натриевый диполь в виде встречно-направленных диполей (см. рис. 4 б).

На основе модели потенциального рельефа для суперионной фазы γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, предложенного в [6], можно изобразить потенциальный рельеф вдоль одномерного канала проводимости для γ - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ так, как представлено на рис. 5.

Результаты экспериментов показывают, что при фазовых переходах $\alpha \rightarrow \alpha'$, $\alpha' \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ в моно- и поликристаллах $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ происходят последовательные процессы

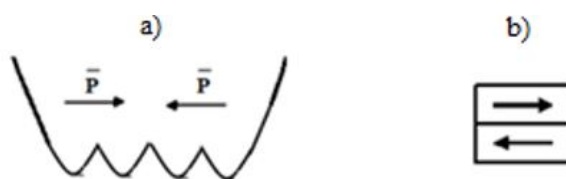


Рисунок 4 – а) Схематическое изображение фрагмента потенциального барьера с четырьмя положениями равновесия (из-за удвоения элементарной ячейки) в α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (b) и суммарный натриевый диполь с противоположно направленными дипольными моментами \vec{P} .



Рисунок 5 – Схематическое изображение потенциальных барьеров вдоль одномерного канала проводимости γ - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. E - высота потенциальной ямы в канале проводимости, а кружками показано статистическое распределение катионов

структурного разупорядочения, приводящие к кардинальным изменениям проводящих и диэлектрических свойств. Для α - и α' - фаз $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ характерны медленные кинетические процессы, связанные с дипольным упорядочением катионов натрия, а с появлением разупорядоченных катионных подрешеток в β - и γ - фазах фосфата натрия-хрома реализуются быстрые и кинетические процессы.

Заключение. Резюмируя экспериментальные результаты можно заключить:

- 1) Моно- и поликристаллы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ обладают близкими структурными параметрами, проводящими и диэлектрическими свойствами. Резюмируя экспериментальные результаты можно заключить:
- 2) Подтверждено, что поликристалл α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ обладает антисегнетоэлектрическим типом дипольного упорядочения, а α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ является диэлектриком. Подтверждено, что в поликристаллах α' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ наблюдается тепловая релаксационная поляризация дебаевского типа, как в монокристаллах. Резюмируя экспериментальные результаты можно заключить:
- 3) Результаты исследования проводящих свойств поликристаллов γ - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ практически совпадают с результатами изучения монокристаллов и позволяют говорить о суперионном характере проводимости. Резюмируя экспериментальные результаты можно заключить:
- 4) Для объяснения диэлектрических и проводящих свойств $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ представлены модели потенциальной ямы для α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и потенциального рельефа канала проводимости для γ - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Список литературы

- 1 Nogai A.C., Stefanovich S.Yu., Bush A.A., Uskenbaev D.E., Nogai A.A. Dipole ordering and ionic conductivity in NASICON-like structures such as $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ // Physics of the Solid State – 2018. - Vol. 60. - № 1. - P. 23–30.
- 2 d'Yvoire F., Pintard-Serepel M., Bretey E., de La Rochere M. Phase transition and ionic conduction in 3D selection phosphates // Solid State Ionics. — 1983. — V. 9/10. — P. 851–858.
- 3 Poglavko Yu.M. Physics of dielectrics. – Kiev: High School, 1980. - 398 с.
- 4 De La Rochere M., d'Yvoire F., Collin G., Boilot J.P. Nasicon TYPE MATERIALS - $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (M=Se, Cr, Fe) Na^+ - Na^+ CORRELATIONS AND PHASE TRANSITIONS // Solid State Ionics. — 1983. — V. 9/10. — P. 825–828.
- 5 Nogai A.C., Stefanovich S.Yu., Bush A.A., Uskenbaev D.E., Nogai A. A. Dipole ordering and ionic conductivity in NASICON-like structures such as $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ // Physics of the Solid State. – 2019. - Vol. 61. - № 11. - P. 1985–1992.
- 6 Nogai A.C., Young Hub and Yugay K.N. Ionic and Superionic Conduction in NASICON-Like Structures of the $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ Type // Physics of the Solid State. - 2005. – V. 47. - № 6. - P. 1076–1082.

А.А. Ногай¹, С.Ю. Стефанович², Ж.М. Салиходжа¹, А.С. Ногай³

¹ Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

² М.В. Ломоносов атындағы Мәскеу мемлекеттік университеті, Мәскеу, Ресей

³ С.Сейфуллин атындағы Қазақ Агротехникалық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Na₃Cr₂(PO₄)₃ - дегі моно- және поликристалдың диэлектрлік қасиеттері

Аннотация. Мақалада Na₃Cr₂(PO₄)₃ поликристалының құрылымын, өткізгіштік және диэлектрлік қасиеттерін зерттелген. Na₃Cr₂(PO₄)₃ бір және поликристалдар арасындағы фазалық ауысулар температураларының айрықша ерекшеліктері анықталды, дегенмен, үлгілердің өткізгіштік және диэлектрлік қасиеттері бір-бірінен іс жүзінде ерекшеленеді. Na₃Cr₂(PO₄)₃ поликристалының құрылымдық өзгерістері, өткізгіштік және диэлектрлік қасиеттері арасында байланыс орнатылды. Na₃Cr₂(PO₄)₃ төмен температуралы α-фазасының диэлектрлік сипатын және жоғары температуралы γ-фазаның супериондық қасиеттерін түсіндіру үшін модельдер келтірілген.

Түйін сөздер: бір кристалды, поликристалды, иондық өткізгіштік, фазалық ауысулар, поляризация, диэлектрлік және супериондық фаза.

A.A. Nogai¹, S.Yu. Stefanovich², J.M. Salikhodja¹, A.S. Nogai³

¹ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³ Saken Seifullin University, Nur-Sultan, Kazakhstan

Conducting and dielectric properties of mono- and polycrystals Na₃Cr₂(PO₄)₃

Abstract. This article studies the structure, conductivity and dielectric properties of polycrystalline Na₃Cr₂(PO₄)₃. Distinctive features of the temperature of phase transitions between mono- and polycrystalline Na₃Cr₂(PO₄)₃, although the conductive and dielectric properties of the models are practically slightly different from each other. A relationship has been established between structural changes, conductive and dielectric properties of the Na₃Cr₂(PO₄)₃ polycrystal. Models are given to explain the dielectric character of the low-temperature α-phase of Na₃Cr₂(PO₄)₃ and the superionic properties of the high-temperature γ-phase.

Keywords: polycrystal, ionic conductivity, phase transitions, polarization, dielectric and superionic phases.

References

- 1 Nogai A.C., Stefanovich S.Yu., Bush A.A., Uskenbaev D.E., Nogai A. A. Dipole ordering and ionic conductivity in NASICON-like structures such as Na₃Cr₂(PO₄)₃, *Physics of the Solid State*, 1(60), 23–30 (2018).
- 2 DYvoire F., Pintard-Serepel M., Bretey E., de La Rochere M. Phase transition and ionic conduction in 3D selection phosphates, *Solid State Ionics*, 9/10, 851–858 (1983).
- 3 Poplavko Yu.M. *Fizika dielektrikov [Physics of dielectrics]* (Kiev: High School, 1980, 398 p.). [in Russian]
- 4 De La Rochere M., d'Yvoire F., Collin G., Boilot J.P. Nasicon TYPE MATARIALS - Na₃M₂(PO₄)₃ (M=Se, Cr, Fe) Na⁺ - Na⁺ CORRLATIONS AND PHASE TRANSITIONS, *Solid State Ionics*, 9/10, 825–828 (1983).
- 5 Nogai A.C., Stefanovich S.Yu., Bush A.A., Uskenbaev D.E., Nogai A. A. Dipole ordering and ionic conductivity in NASICON-like structures such as Na₃Sc₂(PO₄)₃, *Physics of the Solid State*, 11(61), 1985–1992 (2019).
- 6 Nogai A.C., Young Hub and Yugay K.N. Ionic and Superionic Conduction in NASICON-Like Structures of the Na₃Sc₂(PO₄)₃ Type, *Physics of the Solid State*, 6(47), 1076 – 1082 (2005). [in English]

Сведения об авторах:

Ногай А.А. - **основной автор**, докторант 1-го года обучения физико-технического факультета, кафедры технической физики Евразийского Национального университета им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан.

Стефанович С.Ю. - д.ф.-м.н., старший научный сотрудник Федерального государственного унитарного предприятия "Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова", Москва, Россия.

Салиходжа Ж.М. - к.ф.-м.н., доцент кафедры технической физики Евразийского Национального университета им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан.

Ногай А.С. - д.ф.-м.н., профессор кафедры радиотехники, электроники и телекоммуникации Казахского агротехнического университета им. С. Сейфуллина, Нур-Султан, Казахстан.

Ногай А.А. - **The main author**, 1-st year PhD student of the Faculty of Physics and Technology, Department of Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Стефанович С.Ю. - Doctor of Physics and Mathematics., Senior Researcher, Federal State Unitary Enterprise "L.Ya. Karpova Research Institute of Physico-Chemical Institute", Moscow, Russia.

Салиходжа Ж.М. - PhD, associate professor of technical physics of the L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Ногай А.С. - Doctor of Physics and Mathematics, Professor of the Department of Radio Engineering, Electronics and Telecommunications of the S. Seifullin University, Nur-Sultan, Kazakhstan.