

в трехмерные, что приводит к размытию особенностей. Максимальное  $T_c$  достигается при  $L$  порядка размера локализации волновых функций вдоль оси  $z$ ,  $L_0 \sim a (E_F/V_g)^{1/2}$ , где  $V_g$  — величина псевдопотенциала. Для олова  $L_0 \sim 5a$ , откуда из (4) с  $C \sim 30$  получим  $\delta\lambda \sim 6\lambda_0$ ,  $\lambda_{\max} \sim 5$ , и оценка по теории сверхпроводников с сильной связью [8] дает  $T_{c \max} \sim 60$  К.

Поскольку мы использовали лишь факт трансляционной инвариантности в плоскости  $(x, y)$ , то двойниковую границу можно заменить другим плоским дефектом, например моноатомным слоем чужеродного материала; меняя состав монослоя, можно регулировать положение логарифмических особенностей и надеяться на получение константы  $C$  большей, чем в олове с двойниками. Вводя в сверхпроводник моноатомные прослойки на расстоянии  $\sim L_0$  друг от друга (создание таких структур в отличие от рассмотренных выше структур с двойниками возможно при современной технологии), можно значительно повысить  $T_c$ . Исследование таких структур актуально также ввиду очевидной аналогии с высокотемпературными сверхпроводниками класса  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ; заметим, что в последних ван-ховские особенности играют существенную роль [9, 10].

Автор признателен А. Ф. Андрееву и И. Н. Хлюстикову за обсуждение.

### Л и т е р а т у р а

- [1] Хайкин М. С., Хлюстиков И. Н. Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 33, № 4, с. 167—169; 1982, т. 36, № 3, с. 132—134; 1983, т. 38, № 4, с. 191—193.
- [2] Аверин В. В., Буздин А. И., Булаевский Л. Н. ЖЭТФ, 1983, т. 84, № 2, с. 737—746.
- [3] Mc Millan W. L. Phys. Rev., 1968, vol. 167, N 1, p. 331—343.
- [4] Пашицкий Э. А. Материалы 23 Всесоюзного совещания по физике низких температур, 1984, ч. I, с. 182—183.
- [5] Набережных В. П., Селянов Б. И., Фельдман Э. П., Юрченко В. М. Там же, с. 184—185.
- [6] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 326 с.
- [7] Van Hove L. Phys. Rev., 1953, vol. 89, N 3, p. 1189—1198; Лифшиц И. М. ЖЭТФ, 1969, т. 38, № 4, с. 1569—1576.
- [8] Allen P. B., Dynes R. G. Phys. Rev. B, 1975, vol. 12, № 3, p. 905—920.
- [9] Jorhsten J. D. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 10, p. 1024—1027; Mattheiss D. F. Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 10, p. 1028—1031.
- [10] Сулаов И. М. Письма в ЖЭТФ, 1987, т. 46, № 10, с. 402—404.

Физический институт  
им. П. Н. Лебедева АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
10 декабря 1987 г.

УДК 541.135.4

Физика твердого тела, том 30, в. 5, 1988  
Solid State Physics, vol. 30, № 5, 1988

## ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$

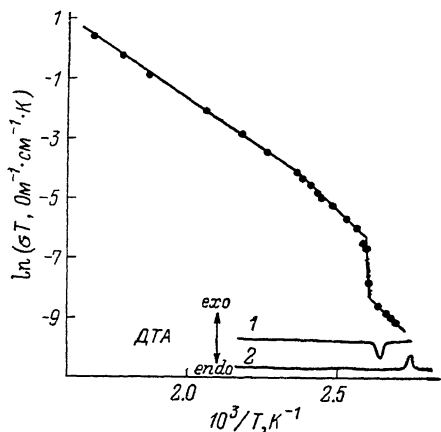
С. Е. Сигарёв

Одним из наиболее интенсивно исследуемых в настоящее время семейств суперионных проводников является группа материалов, отвечающих химической формуле  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  (где  $\text{M}=\text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ) и обладающих общей особенностью атомного строения — трехмерным смешанным каркасом  $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{3\infty}^{3-}$  [1-3]. Величина ионной проводимости  $\sigma$  указанных соединений достигает при  $T=573$  К значений  $\sim 10^{-2}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$  с энергией активации ионного транспорта  $(E_a) \sim 0.3 \div 0.5$  эВ [2]. Необходимо отметить, что переход в суперионное состояние в рассматриваемых мате-

риалах, как правило, является следствием одного или нескольких структурных фазовых переходов [1-3]. Анализ имеющихся экспериментальных данных свидетельствует о том, что значения параметров и  $E_a$  в суперионной фазе, а также температура фазового превращения в состояние с высокой ионной проводимостью ( $T_c$ ) в кристаллах типа  $A_3M_2(PO_4)_3$  существенно зависят от типа катиона  $M^{3+}$  [2].

В данной работе исследована температурная зависимость величины ионной проводимости нового соединения  $Li_3In_2(PO_4)_3$ , принадлежащего к указанному семейству веществ [4, 5].

Все изученные образцы получали по стандартной методике твердофазного синтеза [6]. Полноту протекания химической реакции контролировали с помощью рентгенофазового анализа. Тепловые свойства  $Li_3In_2(PO_4)_3$  исследовались с использованием дифференциально-термического анализа (ДТА). Для электрофизических измерений образцы приготавливались в виде таблеток (диаметром  $6 \div 12 \cdot 10^{-3}$  м толщиной  $(2 \div 4) \cdot 10^{-3}$  м) с плотностью  $\sim 90$  % от теоретической, рассчитанной по рентгеноструктурным данным [5]. Величину сопротивления ( $R$ ) определяли из анализа годографов иммитанса электрохимической ячейки  $C | Li_3In_2(PO_4)_3 | C$ , снятых в диапазоне частот  $5 \div 5 \cdot 10^5$  Гц в интервале температур  $290 \div 650$  К. Оценка электронной составляющей проводимости



температурная зависимость ионной проводимости и кривые ДТА (1 — нагрев, 2 — охлаждение)  $Li_3In_2(PO_4)_3$ .

Температурная зависимость ионной проводимости и кривые ДТА (1 — нагрев, 2 — охлаждение)  $Li_3In_2(PO_4)_3$ .

( $\sigma_{el}$ ), проведенная с использованием метода Хейбба—Вагнера [7], показала, что при  $T=600$  К величина  $\sigma_{el} \leq 0.01 \sigma_{ом}$ . Полученный результат свидетельствует о преимущественно ионном характере переноса заряда в исследованном соединении.

На рисунке представлен ход температурной зависимости ионной проводимости  $Li_3In_2(PO_4)_3$ . Из рисунка видно, что, за исключением температурных интервалов  $380 \div 385$  и  $420 \div 425$  К, проводимость образцов описывается уравнениями типа уравнения Френкеля

$$\begin{aligned} \sigma T &= 3.38 \cdot 10^6 \exp(-0.78/kT) \quad (T < 380 \text{ К}), \\ \sigma T &= 2.78 \cdot 10^7 \exp(-0.78/kT) \quad (385 \text{ К} < T < 420 \text{ К}), \\ \sigma T &= 1.21 \cdot 10^6 \exp(-0.58/kT) \quad (T > 425 \text{ К}). \end{aligned}$$

Вместе с тем в пределах указанных температурных областей наблюдаются отклонения от линейного хода графика  $\sigma(T)$ .

Аналогичные аномалии на ходе температурной зависимости  $\sigma$  характерны и для других соединений, относящихся к рассматриваемому семейству веществ (при  $T=525$  К для  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  [3], при  $T_1=514$  К и  $T_2=538$  К для  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ ; при  $T_1=345$  К,  $T_2=535$  К и  $T_3=585$  К для  $Li_3Cr_2(PO_4)_3$  [2]). Рентгеноструктурные и электрофизические исследования кристаллов  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  и  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ , проведенные в широком диапазоне температур, показали, что нелинейный характер температурной зависимости ионной проводимости наблюдается при структурных фазовых переходах в данных материалах [3, 8, 9]. Логично считать, что и в  $Li_3In_2(PO_4)_3$  при  $T_1 \sim 382$  К и  $T_2 \sim 422$  К происходят структурные фазовые превращения. Подтверждением такого предположения могут служить результаты ДТА. На кривых ДТА  $Li_3In_2(PO_4)_3$  (см. рисунок) при  $T \sim 375 \div 385$  К регистрируются пики, соответствующие эффектам поглощения (при съемке с повышением температуры образца) или выделения

(в противоположном случае) тепла. Одновременно установлено существование температурного гистерезиса обнаруженного теплового эффекта  $\Delta T \sim 8$  К. Указанный факт свидетельствует о том, что фазовый переход при  $T \sim 382$  К является фазовым переходом I рода. Интересно отметить, что величина энергии активации ионного транспорта в  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  до и после данного фазового превращения остается неизменной. Это неожиданный результат, поскольку, как правило, фазовые переходы в суперионных проводниках приводят к изменению значений как  $\sigma$ , так и  $E_a$  [10].

В области температур  $T \sim 422$  К аномалии на кривых ДТА обнаружить не удалось. Следовательно, полученный результат дает основание предположить, что фазовый переход в  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  при  $T \sim 422$  К относится либо к фазовым превращениям II рода, либо к «слабым» фазовым переходам I рода и соответствующий тепловой эффект предельно мал. Необходимо отметить, что на различную «силу» рассматриваемых фазовых превращений указывает и то обстоятельство, что изменение величины ионной проводимости  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  при  $T \sim 422$  К носит менее кардинальный характер, чем при  $T \sim 382$  К (см. рисунок).

Таким образом, проведенные нами исследования свидетельствуют о том, что в области температур  $290 \div 650$  К  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  может существовать в трех различных полиморфных модификациях:  $\alpha\text{-Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3 \xrightarrow{382 \text{ K}} \beta\text{-Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3 \xrightarrow{422 \text{ K}} \gamma\text{-Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ . Максимальной величиной ионной проводимости ( $\sigma_{373 \text{ K}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) обладает  $\gamma\text{-Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ . Изменение температуры фазового перехода  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  в состояние с высокой ионной проводимостью (по сравнению с  $T_c$  аналогичных суперионных проводников  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ) обусловлено, по-видимому, изменением состава трехмерного смешанного каркаса  $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{3\text{c}}$ , где в изученном случае  $\text{M}^{3+} = \text{In}^{3+}$ .

Автор выражает признательность Л. Н. Демьянец и О. К. Мельникову за помощь, оказанную при проведении твердофазного синтеза образцов, а также А. К. Иванову-Шиц за обсуждение полученных результатов.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Генкина Е. А., Демьянец Л. Н., Иванов-Шиц А. К. и др. Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 38, № 5, с. 257—259.
- [2] d'Yvoire F., Pintard-Screpel M., Bretey E. et al. Sol. St. Ionics, 1983, vol. 10, Pt. 2, p. 851—858.
- [3] Демьянец Л. Н., Иванов-Шиц А. К., Мельников О. К. и др. ФТТ, 1985, т. 27, № 6, с. 1913—1914.
- [4] Генкина Е. А., Мурадян Л. А., Максимов Б. А. и др. Кристаллография, 1987, т. 32, № 1, с. 74—78.
- [5] Tran Qui D., Hamdoune S. Acta Cryst., 1987, vol. C43, N 3, p. 397—399.
- [6] Третьяков Ю. Д. Твердофазные химические реакции. М.: Химия, 1978. 359 с.
- [7] Wagner C. Z. Elektrochem., 1956, Bd 60, S. 4—8.
- [8] Кондратьюк И. П., Сирота М. И., Максимов Б. А. и др. Кристаллография, 1986, т. 31, № 3, с. 488—494.
- [9] Кондратьюк И. П., Максимов Б. А., Мурадян Л. А. Докл. АН СССР, 1987, т. 292, № 6, с. 1376—1379.
- [10] Физика суперионных проводников / Под ред. М. Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982. 315 с.

Институт кристаллографии АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
10 декабря 1987 г.