

Ксенофонов Дмитрий Александрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА РОСТ
КРИСТАЛЛОВ
РАСТВОР-РАСПЛАВНЫМ МЕТОДОМ**

01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Москва – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН.

Научные руководители:

доктор химических наук
Демьянец Людмила Николаевна

доктор химических наук
Иванов-Шиц Алексей Кириллович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Кауль Андрей Рафаилович

доктор физико-математических наук
Писаревский Юрий Владимирович

Ведущая организация

Санкт-Петербургский
Государственный университет,
химический факультет

Защита состоится «22» июня 2010 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 в Учреждении Российской академии наук Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН: 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИК РАН.

Автореферат разослан « 21 » мая 2010г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.114.01
кандидат физико-математических наук

В.М. Каневский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Получение однородных по размерам и составу материалов с заданными и воспроизводимыми характеристиками является одной из актуальных задач современного материаловедения. Общеизвестно влияние условий синтеза на физико-химические и размерные характеристики неорганических веществ: помимо таких факторов, как концентрация исходных реагентов, температура реакционной среды, рН, наличие комплексообразователя, необходимо учитывать и возможное влияние различных внешних полей – гравитационных, магнитных, электрических. Развитие научных представлений о кристаллообразовании свидетельствует, что для понимания механизмов роста кристаллов важную роль в ростовом эксперименте может сыграть использование дополнительных параметров, которые поддаются внешнему контролируемому управлению со стороны экспериментатора. В этом ключе представляется перспективным использование в качестве внешнего воздействия постоянного/знакопеременного электрического поля. Следует отметить, что применение метода электролиза для получения кристаллических материалов (электрокристаллизация) хорошо известно, однако в подавляющем большинстве случаев этот метод применялся для получения металлов и покрытий. Кроме того, почти во всех случаях кристаллы, получаемые электрокристаллизацией, не удается получить в условиях отсутствия электрического поля. До настоящего времени практически отсутствовали работы, в которых осуществлялось бы целенаправленное изучение характера воздействия электрического поля на процесс кристаллизации и на свойства получаемых кристаллов. Приложение электрического тока к системе «кристалл-расплав» – это попытка управлять ростом кристаллов, т.е. создать благоприятные условия с помощью контролируемого движения ионов в расплаве и таким образом изменять химический состав, кристаллическую структуру и свойства получаемых кристаллов. С учетом вышесказанного были сформулированы цель и задачи настоящего исследования.

Цель работы. Работа направлена на исследование процессов и механизмов кристаллизации неорганических соединений методом раствор-расплавной кристаллизации с целью определения влияния одновременного воздействия электрического и температурного полей на процессы кристаллизации, формирование кристаллических материалов и их характеристики.

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

- разработка и создание экспериментальной установки для проведения ростового эксперимента с наложением электрического поля;
- выяснение специфического влияния величины и знака потенциала, значения протекающего тока на процесс роста кристаллов;

- выяснение влияния конфигурации системы электродов, типа электродов на скорость роста и размеры кристаллов;
- сопоставление химического и фазового состава, структуры, физических свойств кристаллов, выращенных из раствора в расплаве при разных параметрах электрических и тепловых полей.

Объекты исследования. Основная часть исследований проводилась на системах, в которых возможно формирование твердых электролитов – соединений с особыми физическими свойствами (высокой ионной проводимостью). Выбор таких объектов связан с необходимостью обеспечить неразрывность электрической цепи в системе «растущий кристалл – расплав». Были выбраны системы:

$\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiF}$ (твердый электролит $\text{Li}_{3+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$);

$\text{Li}_2\text{TiGeO}_5 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ (твердый электролит $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$);

$\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ (твердые электролиты $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{MoO}_4$).

Дополнительно была проведена серия опытов для проверки влияния внешнего электрического поля на рост непроводящих кристаллов в системе $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (соединение $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$).

Научная новизна

- Разработаны основы нового метода роста кристаллов – метода раствор-расплавной кристаллизации в условиях дополнительного направленного контролируемого внешнего воздействия – наложения электрического поля. Выбор в качестве объектов исследования ионных проводников даёт возможность использовать протекающий ионный ток в качестве дополнительного параметра кристаллизации. Новизна развиваемого подхода определяется проведением кристаллизации при одновременном воздействии на неравновесную систему расплав-кристалл теплового и электрического полей.
- В условиях наложения внешнего управляемого электрического поля получены кристаллы:
 $\text{Li}_{3+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$, $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ (система $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiF}$); $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ (система $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{TiO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$); $\text{Li}_{0.49}\text{La}_{0.49}\text{MoO}_{3.98}$, $\text{Li}_{0.59}\text{La}_{0.44}\text{MoO}_{3.96}$ (система $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{Li}_2\text{MoO}_4$); $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ (система $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$).
- Выявлена связь физических свойств, структурных особенностей синтезированных соединений с условиями их кристаллизации. Отмечено изменение параметров процесса кристаллизации, типа и состава кристаллизующего соединения при приложении к системам постоянного и знакопеременного электрического поля ($V = 0.15 - 1\text{В}$).
- Получены данные по проводимости новой кристаллической фазы $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$, установлена температура обратимого фазового

перехода и предложены возможные пути миграции ионов в данной структуре.

- Для высокотемпературной модификации твердого раствора $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ определена кристаллическая структура при комнатной температуре и проведены высокотемпературные рентгенодифракционные эксперименты.

Практическая значимость. Полученные экспериментальные данные важны для дальнейшего развития методов кристаллизации неорганических соединений, как научная основа эффективной технологии создания материалов с заданными функциональными характеристиками, дополняют существующий справочный материал по твердым электролитам. Полученные результаты используются в лекциях и практических занятиях по курсам «Рентгенография минералов» и «Рентгеноструктурный анализ», читаемых студентам геохимических специальностей на геологическом факультете МГУ.

Данные по исследованным новым соединениям включены в международные базы данных ICSD и ICDD.

Защищаемые положения.

- Влияние одновременного наложения электрического и теплового полей при раствор-расплавной кристаллизации на процессы и продукты кристаллизации в системах «кристалл - расплав».
- Методика выращивания кристаллов твердых электролитов из раствора в расплаве при одновременном воздействии электрического и теплового полей.
- Синтез новой кристаллической фазы $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ со структурой типа $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$.
- Изменение состава кристаллизующегося соединения в зависимости от напряжения и полярности электрического поля.
- Понижение температуры гомогенизации расплава при приложении к системе переменного «пилообразного» электрического тока.
- Данные высокотемпературных рентгенодифракционных исследований новой фазы $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$; модель миграции ионов в структуре при повышении температуры.

Основные экспериментальные методики.

Синтез и рост кристаллов:

- метод кристаллизации из раствора в расплаве при снижении температуры;
- модифицированный метод кристаллизации из раствора в расплаве при снижении температуры и приложении электрического поля;
- твердофазный синтез.

Первичная характеристика:

- рентгенофазовый анализ при комнатной и повышенных температурах (дифрактометр STOE – STADI MP, Германия, λ CuK $_{\alpha 1}$);
- рентгеноструктурный анализ (монокристалльный дифрактометр Nonius Каппа CCD, λ MoK $_{\alpha}$, Xcalibur S CCD);
- дифференциально-термический и термогравиметрический анализ (дериватограф Sinku-Riko TGD 7000, Япония);
- электронно-зондовая микроскопия (микроанализатор CamScan 4DV, Япония);
- масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (масс-спектрометр Element-2, Германия);
- измерение проводимости (мосты RLC 4284A, США; Hioki 3532-50, Япония).

Структурные исследования:

- рентгеноструктурный анализ и уточнение структур полученных материалов по монокристалльным данным (комплекс программ SHELX-97, Jana-2000);
- расшифровка и уточнение структур полученных материалов по порошковым данным (комплексы программ WinX^{Pow}, WYRIETE 3.3, FullProf).

Достоверность и обоснованность полученных результатов основаны на использовании современных методов исследования, взаимно подтверждающих полученные данные, математической обработке результатов эксперимента и использовании приборов, прошедших государственную поверку.

Личный вклад автора

Основу диссертации составляют исследования, выполненные непосредственно автором в период 2004-2009 гг. Автором были разработаны методики, модернизированы ростовые установки, проведены эксперименты по исследованию влияния внешнего электрического поля на рост кристаллов из раствора в расплаве. Выполнена характеристика синтезированных объектов методами рентгенофазового, рентгеноструктурного (в том числе при высоких температурах) и термогравиметрического анализов. Ряд инструментальных исследований проведен при участии В.В.Гребенева, Р.М.Закалюкина, Г.Д.Илюшина, при этом автор принимал участие в подготовке образцов к измерениям, обработке и трактовки результатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на всероссийских и международных конференциях, посвященных проблемам современной неорганической химии, химии твердого тела, материаловедения: 14th "International Conference on Crystal Growth", 22nd European Crystallographic Meeting (ECM22), Международная юбилейная конференция «Монокристаллы и их применение в 21 веке – 2004», The International Conference on "CRYSTAL MATERIALS'2005" (ICCM'2005), XX Congress of the International Union of Crystallography (IUCr),

XII Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК-2006), Конференция «Структура и свойства твердых тел», 11th European Conference On Solid State Chemistry (ECSSC XI), XIII Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК-2008), 7-ой Международный симпозиум «Минералогические музеи»

Публикации. Результаты работы представлены в 15 публикациях, из них 5 статей и 10 тезисов докладов.

Структурные данные по новой фазе $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ занесены в компьютерную базу Inorganic Crystal Structure Database под № 415976.

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения и библиографии. Общий объем работы составляет 127 страниц, в том числе 42 рисунков, 21 таблиц. Список литературы включает 116 наименований.

Работа выполнялась при поддержке РФФИ (проект № 03-05-64054), совместного гранта РФФИ-БНТС Австрии № 03-05-20011БНТС, гранта Фонда содействия отечественной науке на 2007-2008 год по программе "Лучшие аспиранты РАН".

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во **введении** обоснована актуальность темы представленной работы, сформулированы цель и основные задачи, показана научная новизна и практическая значимость выбранного направления исследования.

Глава I. Обзор литературы.

В аналитическом обзоре представлен критический анализ имеющихся сведений о влиянии внешних полей на рост/синтез материалов. Подробно описано явление электрокристаллизации с акцентом на особенности электрокристаллизация металлов, как наиболее широко известного использования электрического поля при кристаллизации соединений. Детально обсуждены особенности электрокристаллизации оксидов и солей и показано, что к настоящему моменту известно ограниченное число работ по электрокристаллизации неметаллических кристаллов в сложных галогенидных и оксидных системах. Более того, имеющиеся по этой тематике работы имеют фрагментарный характер и направлены только на решение утилитарной задачи получения кристаллов. Приведен краткий обзор материалов ионика твердого тела, обоснование выбора систем и соединений, исследуемых в данной работе. Приведены литературные данные (составы и строение образующихся кристаллических фаз) по системам $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiF}$, $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$; $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{Li}_2\text{MoO}_4$; $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$. Сформулированы основные проблемные вопросы в данной области, поставлены цели и задачи исследовательской работы.

Глава II. Экспериментальные методы исследований

В данной главе приведены основные характеристики созданной экспериментальной установки, описаны использованные в работе подходы и методы характеризации и исследования материалов.

Синтез и рост кристаллов.

В работе основным методом для получения кристаллов служил метод спонтанной раствор-расплавной кристаллизации со снижением температуры и локализацией зародышеобразования на вводимом в систему кристаллодержателе.

Для проведения опытов по исследованию влияния электрического поля на процесс кристаллизации, базовая конструкция установки для роста кристаллов из расплава была видоизменена, что позволило прикладывать к системе растущий кристалл – расплав электрическое поле с заданными и контролируруемыми параметрами (рис.1).

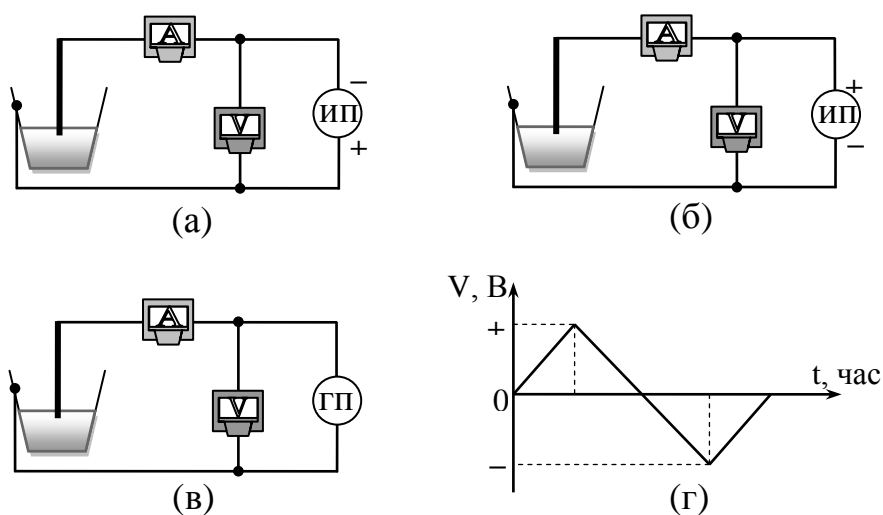


Рис. 1. Схема: (а) и (б) – наложение постоянного электрического поля в разных направлениях, (в) – наложение электрического переменного тока, (г) – конфигурация используемого знакопеременного тока.

Для каждой системы проведены серии экспериментов, включающие:

- контрольные эксперименты по фазообразованию в данной системе без приложения внешнего электрического поля;
- эксперименты при найденных контрольных параметрах кристаллизации в условиях дополнительного воздействия внешнего электрического поля (постоянный и/или знакопеременный электрический ток).

Значения напряжения электрического тока, прилагаемого к системе, составляли 0.15 В, 0.5 В, 0.8 В и 1 В. В разных сериях экспериментов кристаллодержатель (Pt-стержень) являлся как анодом, так и катодом. Выбор знака прилагаемого напряжения связан с типом потенциально подвижных ионов в растущих кристаллах: например, в случае литийпроводящих твердых электролитов положительно заряженные ионы Li должны притягиваться к

отрицательно заряженному затравочному стержню, на котором происходит кристаллизация вещества. В свою очередь это может (гипотетически) обеспечить более высокий процент вхождения ионов Li в структуру кристаллизуемого объекта.

Глава III. Экспериментальные результаты и обсуждение.

Система $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiF}$.

Выращивание кристаллов $\text{Li}_{3+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$, $\text{Li}_{3+x-y}\text{P}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Mo}_y\text{O}_4$.

При синтезе $\text{Li}_{3+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ раствор-расплавным методом в качестве шихты использовалась эквимольная (в расчёте на получение твёрдого раствора $\text{Li}_{3.5}\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_4$) смесь Li_3PO_4 и Li_4GeO_4 . В качестве растворителя использовалась смесь $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 2\text{LiF}$. Формирование твердой фазы на кристаллодержателе инициировалось понижением температуры в интервале $970 - 950^\circ\text{C}$ со скоростью охлаждения $R = 0.1$ град/час. Состав полученных образцов определяли по градуировочным кривым зависимости параметров элементарной ячейки твёрдых растворов $\text{Li}_{3+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ от количества вошедшего германия (x), построенных предварительно для синтезированных керамических материалов системы $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{GeO}_4$. Уточнение состава проводилось по данным рентгеноструктурного анализа кристаллов.

В экспериментах без приложения к системе электрического поля были получены сростки, состоящие из отдельных прозрачных кристаллов неправильной формы состава $\text{Li}_{3.34}\text{P}_{0.64}\text{Ge}_{0.34}\text{O}_4$ (рис. 2).

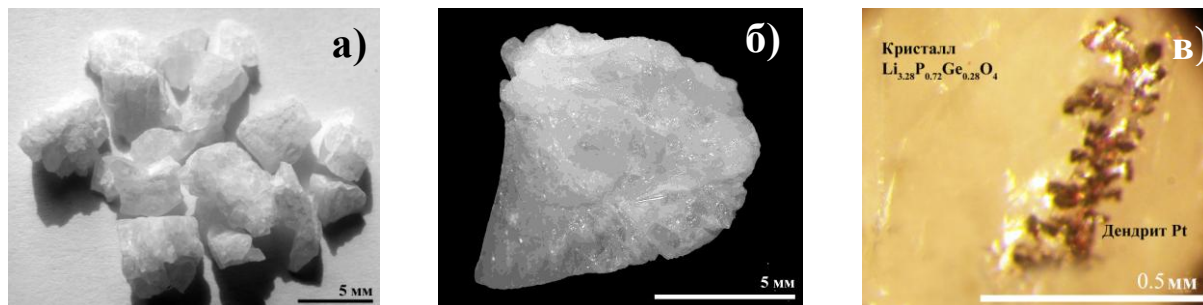


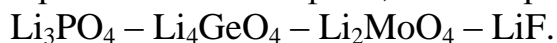
Рис.2. Кристаллы $\text{Li}_{3.34}\text{P}_{0.64}\text{Ge}_{0.34}\text{O}_4$ (а; $V=0$ В), $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ (б; $V=0.8$ В); дендрит Pt на поверхности кристалла $\text{Li}_{3.28}\text{P}_{0.72}\text{Ge}_{0.28}\text{O}_4$ (в; $V=1$ В).

Последующие эксперименты по синтезу материалов в системе $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiF}$ проходили в разных конфигурациях воздействия электрического поля в соответствии со схемами, представленными на рис. 1. Состав шихты и температурные условия роста в потенциостатическом режиме при различных напряжениях прилагаемого к системе «кристалл – расплав» поля строго соответствовали условиям, определенным в предварительных экспериментах без приложения электрического поля. Результаты представлены в таблице 1.

В процессе работы был обнаружен эффект изменения величины тока при постоянном напряжении прикладываемого поля. Так, в случае прилагаемого к стержню-катоде постоянного напряжения величиной 0.8 В (потенциостатический режим), на начальной стадии процесса

кристаллизации при погружении стержня в жидкий расплав сила тока составляла ~10 мА, а в конце процесса кристаллизации (после выдержки в течение 3-х недель) – на порядок выше. Поскольку напряжение на протяжении всего процесса поддерживалось постоянным, возрастание тока свидетельствует о падении сопротивления системы расплав-кристалл.

Таблица 1. Кристаллические фазы, синтезированные в системе



№ п/п	V, В	Полученные фазы	
		Pt-стержень – катод	Pt-стержень – анод
1	0	$\text{Li}_{3.34}\text{P}_{0.64}\text{Ge}_{0.34}\text{O}_4$	
2	0.15	Li_2GeO_3	Li_2GeO_3
3*	0.5	$\text{Li}_{1.3}\text{Mo}_3\text{O}_8 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$	$\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{O}_4$
4	0.8	$\text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{Li}_2\text{GeO}_3$	$\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$
5**	1	$\text{Li}_{3.28}\text{P}_{0.72}\text{Ge}_{0.28}\text{O}_4$	$\text{Li}_{3.36}\text{P}_{0.64}\text{Ge}_{0.36}\text{O}_4$

*В остаточном расплаве обнаружены кристаллы $\text{Li}_{3.29}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{O}_4$

**На поверхности кристаллов восстанавливалась Pt.

На наш взгляд, наиболее существенным фактором, приводящим к увеличению тока в системе, является значительное увеличение площади катода, поскольку в результате кристаллизации на поверхности стержня, возрастает эффективная площадь границы раздела расплав-катод. Экспериментальные результаты однозначно свидетельствуют о влиянии электрического поля на состав кристаллизующихся фаз.

При наложении напряжения в 1 В (как в случае отрицательного, так и в случае положительного заряда стержня) на стержне кристаллизуется германий замещенный литиевый фосфат $\text{Li}_{3.28}\text{P}_{0.72}\text{Ge}_{0.28}\text{O}_4$ (стержень - катод) и $\text{Li}_{3.36}\text{P}_{0.64}\text{Ge}_{0.36}\text{O}_4$ (стержень – анод) (точный состав образцов определен на основе рентгеноструктурных данных, см. ниже).

При приложении к системе «кристалл – расплав» напряжения выше 1 В наблюдается частичное восстановление материала тигля или стержня (Pt) и осаждение Pt на поверхности кристалла (рис. 2 б), поэтому эксперименты с $V > 1$ В не проводились.

Приложение к системе знакопеременного «пилообразного» электрического тока не приводит к изменению химического состава кристаллизующихся фаз и образованию новых фаз, однако в этих условиях температура полного растворения исходной шихты и, соответственно, температура начала кристаллизации понижаются. При соблюдении всех параметров кристаллизации (состав и навески шихты, скорость нагрева и охлаждения) температура начала кристаллизации падает на 70-90 градусов, причем чем выше напряжение, тем больше эффект понижения температуры. Наблюдаемый эффект может быть связан с особенностями фазовой диаграммы исследуемой системы (положение кривой Ж-Т). Кроме того, пропускание через расплав знакопеременного электрического тока увеличивает скорость осаждения вещества на кристаллодержатель примерно вдвое, что обуславливается, по-видимому, дополнительным перемешиванием

расплава за счет движения заряженных ионов и комплексов в расплаве. Отметим, что незначительное внешнее воздействие ($V < 1$ В) приводит к существенному изменению параметров процесса, что необходимо учитывать при разработке технологии роста практически важных кристаллов.

Еще одним существенным экспериментальным результатом можно считать вхождение в кристаллическую структуру атомов Мо: для конфигурации «Pt-стержень – анод», $V = 0.8$ В, были получены кристаллы состава $Li_{3.17}(P_{0.69}Ge_{0.24}Mo_{0.07})O_4$. Для этой новой фазы был зафиксирован при температуре $\sim 700^\circ C$ фазовый переход (данные ДТА, ТГА), подтвержденный рентгенографическими исследованиями при высоких температурах (см. Главу IV).

Ионная проводимость $Li_{3+x-y}(P_{1-x-y}Ge_xMo_y)O_4$

На рис. 3 представлена температурная зависимость ионной проводимости кристаллов разных фаз со структурой типа γ - Li_3PO_4 . Полученные данные свидетельствуют о сильном возрастании проводимости

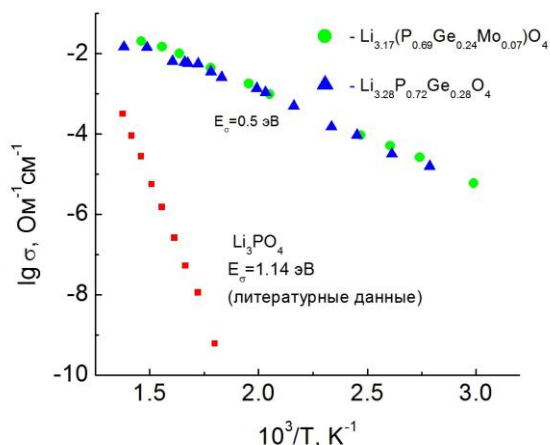


Рис. 3. Ионная проводимость выращенных кристаллов $Li_{3+x-y}(P_{1-x-y}Ge_xMo_y)O_4$

в твердых растворах с одновременным существенным уменьшением энергии активации проводимости. Наблюдаемый эффект связан с внедрением в структуру дополнительного количества ионов лития, которые размещаются в «каналах» кристаллического каркаса матрицы Li_3PO_4 (об этом свидетельствуют структурные данные, см. ниже). Наличие трехмерной вязи пространственно-связанных каналов, по которым могут достаточно легко передвигаться катионы лития, и обуславливает эффект суперионной проводимости.

Система $Li_2TiGeO_5 - Li_2MoO_4 - Li_2WO_4$

Выращивание кристаллов Li_2TiGeO_5 .

На предварительном этапе были проведены опыты по росту кристаллов без приложения электрического поля при использовании синтезированной шихты Li_2TiGeO_5 . Первоначально в качестве растворителя применялся молибдат лития, однако оказалось, что в этом случае кристаллы образуются на дне тигля (или образовавшиеся кристаллы в процессе роста выпадают на дно тигля). Введение Li_2WO_4 в расплав позволяет "поднять" кристаллы, однако рабочая температура при этом возрастает, а растворимость Li_2TiGeO_5 – падает. Экспериментально был установлен оптимальный состав солевого растворителя: $5 Li_2MoO_4 + 1 Li_2WO_4$ (мол.). Полное растворение достигается

при температуре 1030°C и массовом соотношении $(\text{Li}_2\text{TiGeO}_5)/(\text{5Li}_2\text{MoO}_4 + \text{Li}_2\text{WO}_4) = 6:5$.

При скорости охлаждения 5 град/час на кристаллодержателе образуется друза, представляющая собой сросток мелких пластинчатых кристаллов толщиной 0.1-0.2 мм (рис. 4). При снижении скорости охлаждения до 1 град/час размер пластин в друзе возрастает (максимальная толщина пластин 0.4-0.5 мм).

Приложение электрического поля напряжением 0.15 В приводит к формированию на Pt-стержне простых соединений ($R = 0.05$ град/час.), причем направление протекания электрического тока в системе не играет никакой роли: в обоих случаях кристаллизовались только фазы Li_2MoO_4 и Li_2GeO_3 (табл. 4).



Рис. 4. Кристаллы $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ (а – $V = 0$ В, $R = 1$ град/час; б – $V = 0.5$ В, $R = 0.05$ град/час, Pt-стержень – анод; в – $V = 0.8$ В, $R = 0.05$ град/час, Pt-стержень – анод).

Таблица 4. Кристаллические фазы, синтезированные в системе $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$.

№ п/п	V, В	R, град/час	Полученные фазы	
			Pt-стержень – катод	Pt-стержень – анод
1	0	1	$\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ (5x3x0.2 мм)	
2	0.15	0.05	Li_2MoO_4	$\text{Li}_2\text{MoO}_4, \text{Li}_2\text{GeO}_3$
3	0.5	0.05-1	$\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ (5x5x0.1 мм)	$\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ (5x5x0.4 мм)
4	0.8	0.05	$\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ (15x10x1 мм)	$\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ (20x15x2 мм)

Увеличение напряжения прикладываемого к системе электрического поля до $V = 0.5$ В при отрицательном знаке потенциала на затравочном стержне приводит к осаждению кристаллов на дне тигля ($R = 0.05$ град/час). Попытка еще больше «утяжелить» расплав путем введения дополнительного количества Li_2WO_4 не привела к «всплыванию» образующихся кристаллов. При увеличении скорости охлаждения системы до 1 град/час, на кристаллодержателе образуются кристаллы $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ толщиной примерно

0.3 мм. Кристаллы формируются только у поверхности расплава, на границе раздела расплав–воздух.

При смене знака полярности Pt-стержня на положительный и быстром охлаждении системы ($R=1$ град/час) кристаллы $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ образуются на стержне, но, как и в предыдущем случае, только на поверхности расплава. Бесцветные и прозрачные кристаллы, выращенные с такой скоростью, имели толщину менее 0.1 мм. Уменьшение скорости охлаждения до $0.05^\circ\text{C}/\text{час}$ привело к образованию на стержне кристаллов толщиной до 0.5 мм. Дальнейшая выдержка при температуре кристаллизации приводит к разрастанию були вплоть до стенок тигля (рис. 4 б).

При дальнейшем увеличении напряжения до 0.8 В (при той же скорости 0.05 град/час) на отрицательно заряженном Pt-стержне кристаллизовалась друза, состоящая из прозрачных пластинчатых кристаллов $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ размером до 20 мм и толщиной порядка 1 мм. При смене полярности Pt-стержня на нем кристаллизовались кристаллы $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ размером до 4 см и толщиной порядка 2 мм (рис. 4в).

На основе данных, полученных в этой серии опытов, можно сделать вывод, что приложение электрического поля (при $V > 0.15$ В) не даёт изменений в фазовом и химическом составе получаемых кристаллов, однако коренным образом влияет на область зарождения и последующий рост кристаллов, причем еще большее «утяжеление» расплава не влияет на результат экспериментов.

Толщина пластинок (скорость роста в направлении, перпендикулярном плоскости пластины) возросла при постоянном R с увеличением напряжения.

Ионная проводимость $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$

Температурные зависимости ионной проводимости кристаллов $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ представлены на рис. 5. Как видно, проводимость полученных

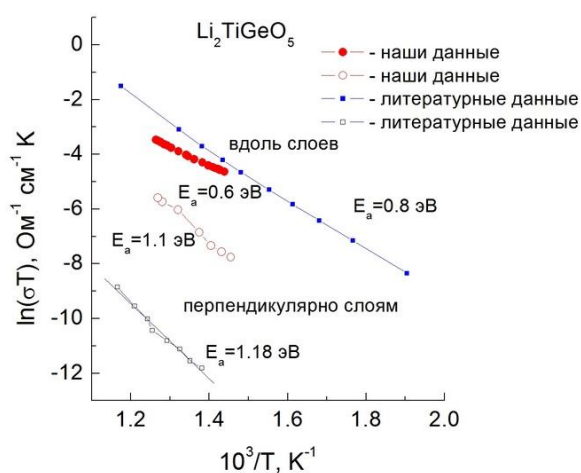


Рис. 5. Ионная проводимость выращенных монокристаллов $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$

кристаллов, измеренная вдоль слоев кристаллической структуры (в плоскости ab), хорошо согласуется с литературными данными. Проводимость кристаллов в перпендикулярном к слоям направлении (по оси c) существенно выше опубликованных в литературе; по-видимому, наложение электрического поля приводит к внедрению в межслоевые пространства примесных атомов, что и сказывается на транспортных характеристиках.

Система $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{Li}_2\text{MoO}_4$

Выращивание кристаллов $\text{Li}_x\text{La}_y\text{MoO}_z$.

В базовой системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ известно соединение $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ – ионный проводник с проводимостью по ионам кислорода, однако введение в систему в качестве растворителей солей щелочных металлов приводит к образованию соединений смешанного состава, для которых и было исследовано влияние прилагаемого электрического поля на кристаллизацию.

В результате предварительных экспериментов определены температура полного расплавления шихты в системе $3 \text{La}_2\text{O}_3 : 3 \text{MoO}_3 : 4 \text{Li}_2\text{MoO}_4$ и оптимальная скорость кристаллизации $\text{Li}_x\text{La}_y\text{MoO}_z$, составившие $1000 - 1020^\circ\text{C}$ и 1.5 град/час соответственно. Кристаллы образовывались только в объеме расплава; в основном это кристаллы с линейными размерами до 0.5 мм; более крупные кристаллы (до 1 мм) были обнаружены только в области контакта Pt-стержня и расплава (рис. 6)



Рис. 6. Кристаллы $\text{Li}_{0.49}\text{La}_{0.52}\text{MoO}_{4.03}$, полученные в объеме расплава при $V = 0$ В (а); Li_2MoO_4 на Pt-стержне-катоде при $V = 0.8$ В (б); $\text{Li}_{0.55}\text{La}_{0.47}\text{MoO}_{3.98}$ в объеме расплава при $V = 0.8$ В, Pt-стержень – катод (в).

По рентгенодифракционным данным бесцветные кристаллы бипирамидальной формы, полученные без наложения электрического поля, имеют состав $\text{La}_{0.5625}\text{Li}_{0.3125}\text{MoO}_4$ (JCDD 78-2029).

Результаты экспериментов в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ с наложением электрического поля представлены в табл. 5.

Таблица 5. Кристаллические фазы, синтезированные в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$.

№ опыта	V, В	Полученные фазы	
		<i>Pt-стержень – катод</i>	<i>Pt-стержень – анод</i>
1	0	Кристаллы $\text{Li}_{0.49}\text{La}_{0.52}\text{MoO}_{4.03}$ в объеме расплава	
2	0.15	Аморфный слиток	
3	0.5	$\text{Li}_{0.49}\text{La}_{0.49}\text{MoO}_{3.98}$	$\text{Li}_{0.48}\text{La}_{0.49}\text{MoO}_{3.97}$
4	0.8	Li_2MoO_4 $\text{Li}_{0.55}\text{La}_{0.47}\text{MoO}_{3.98}$ (на дне тигля)	$\text{Li}_{0.59}\text{La}_{0.44}\text{MoO}_{3.96}$

Приложение электрического поля напряжением 0.15 В приводит к полному застыванию расплава в виде аморфной массы, кристаллы в объеме расплава не образовывались. При напряжении 0.5 В на стержне кристаллов были найдены кристаллы составов $\text{Li}_{0.49}\text{La}_{0.49}\text{MoO}_{3.98}$ (для случая Pt-стержень – катод) и $\text{Li}_{0.48}\text{La}_{0.49}\text{MoO}_{3.97}$ (в случае, когда Pt-стержень - анод). Таким образом, можно сделать вывод, что приложение внешнего электрического поля к системе и изменение направления протекания тока не влияют на состав растущих кристаллов. Однако электрическое поле влияет на размер и качество полученных кристаллов: в опытах без приложения электрического поля кристаллы образовывались в объеме расплава и по размеру не превышали 0.5 мм, тогда как в условиях наложенного электрического поля размер полученных кристаллов достигал 2-3 мм. В обоих случаях в объеме застывшего расплава присутствовали мелкие (размером до 0.5 мм) кристаллы того же состава.

Увеличение напряжения прикладываемого поля до 0.8 В не меняет состав полученных кристаллов: он остается тем же – $\text{Li}_{0.55}\text{La}_{0.47}\text{MoO}_{3.98}$. Направление протекания тока также не влияет на фазовый и химический состав получаемых кристаллов: на катоде образуются кристаллы состава $\text{Li}_{0.55}\text{La}_{0.47}\text{MoO}_{3.98}$, а на аноде – $\text{Li}_{0.59}\text{La}_{0.44}\text{MoO}_{3.96}$. Размер получаемых кристаллов увеличивается и достигает 5–7 мм. Однако в случае, когда Pt-стержень являлся катодом, кристаллы образовывались на дне тигля, тогда как на стержне кристаллизовались кристаллы Li_2MoO_4 в виде сросшихся пластинок (рис. 6 в). При данном напряжении и направленности поля расплав поверхностное натяжение уменьшается, что приводит к большему смачиванию стенок Pt тигля и стержня и вытеканию расплава из тигля.

Впервые измеренная на кристаллах $\text{Li}_{0.55}\text{La}_{0.47}\text{MoO}_{3.98}$ ионная проводимость составила $5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 500К.

Система $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$.

Выращивание кристаллов $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$.

Оксиды иттрия и иттербия были взяты в эквимолярных количествах, в расчёте на получение твёрдого раствора состава $\text{Y}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. Массовое отношение «растворяемое вещество/растворитель» составляло 1:2, температурный диапазон от 1050 до 950-930°C. Результаты представлены в табл. 6.

Первая серия опытов была проведена без приложения электрического тока к системе при разной скорости охлаждения. При скорости охлаждения системы 5°C/час на стержне образовалась друза, состоящая из пластинчатых кристаллов $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$, между которыми фиксировали поликристаллический оксид молибдена (рис. 7), что связано, по-видимому, с большой скоростью охлаждения системы и испарением MoO_3 из расплава.

При понижении скорости охлаждения системы до 1 град/час на стержне росли кристаллы Y, Yb, Al-бората состава $\text{Y}_{0.77}\text{Yb}_{0.23}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. Размер кристаллов составлял до 1 мм (рис. 7б).

Вторая серия опытов проводилась также со скоростью охлаждения системы 5 град/час, но с разным направлением протекания электрического тока при приложенном напряжении 0.5 В. В случае, когда Pt-стержень являлся анодом, на нем кристаллизовалась щетка, состоящая из тонких игольчатых кристаллов серого цвета $KY(MoO_4)_2$ и $KYb(MoO_4)_2$. Во втором случае на Pt-стержне-«катоде» кристаллизовались единичные кристаллы бората состава $Y_{0.78}Yb_{0.22}Al_3(BO_3)_4$.

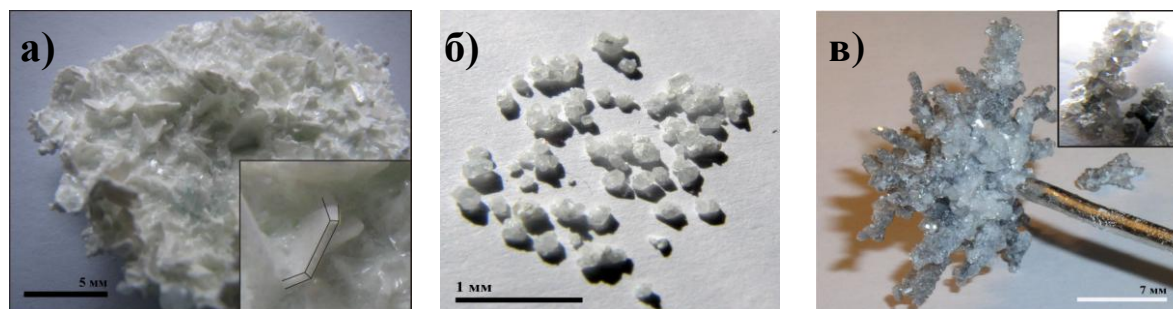


Рис. 7. Друза пластинчатых кристаллов $KY(MoO_4)_2$, между которыми заключен поликристаллический MoO_3 , $R=5$ град/час (а); кристаллы $Y_{0.77}Yb_{0.23}Al_3(BO_3)_4$, $R=5$ град/час (б); кристаллы $Y_{0.89}Yb_{0.11}Al_3(BO_3)_4$, $V=0.8$ В, $R=5$ град/час (в).

Таблица 6. Кристаллические фазы, синтезированные в системе $Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 - K_2Mo_3O_{10}$

Наблюдаемые изменения при приложении электрического тока				
Хар-ка	Постоянный ток			
	без тока	с током		
		V, В	Стержень-анод	Стержень-катод
Изменение хим. состава и морфологии	$Y_{0.77}Yb_{0.23}Al_3(BO_3)_4$	0.5	Тонкопластинчатые кристаллы $KY(MoO_4)_2$, $KYb(MoO_4)_2$	изометричные кристаллы $Y_{0.78}Yb_{0.22}Al_3(BO_3)_4$
		0.8 $R=5^\circ C/ч$	Пластинчатые кристаллы $KY(MoO_4)_2$, игольчатые кристаллы MoO_3	изометричные кристаллы размером < 1 мм $Y_{0.89}Yb_{0.11}Al_3(BO_3)_4$
Изменение размера кристаллов	$Y_{0.77}Yb_{0.23}Al_3(BO_3)_4$	0.8 $R=1^\circ C/ч$	$KY(MoO_4)_2$, MoO_3	друза $Y_{0.95}Yb_{0.05}Al_3(BO_3)_4$ размер кристаллов ≤ 3 мм спонтанная кристаллизация на дне тигля $Y_{0.96}Yb_{0.04}Al_3(BO_3)_4$ размер кристаллов < 1 мм

Третья серия опытов была проведена с напряжением 0.8 В. В опыте, когда Pt-стержень являлся анодом, на стержне кристаллизовалась фаза $KY(MoO_4)_2$; на нем также осаждались микроиголки Mo_2O_3 в виде кристаллической ваты. При изменении полярности Pt-стержня и сохранении скорости охлаждения системы в 5 град/час на нем кристаллизовалась друза, состоящая из кристаллов $Y_{0.89}Yb_{0.11}Al_3(BO_3)_4$ размером до 1 мм (рис. 7в). Попытка увеличить размер получаемых в этом опыте кристаллов с помощью понижения скорости охлаждения ростовой системы до 1 град/час привела к получению кристаллов с меньшим содержанием иттербия – $Y_{0.95}Yb_{0.05}Al_3(BO_3)_4$. Кроме того, в этом эксперименте на дне тигля кристаллизовались мелкие, размером менее 1 мм, кристаллы состава $Y_{0.96}Yb_{0.04}Al_3(BO_3)_4$.

Состав всех синтезированных в системе $Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 - K_2Mo_3O_{10}$ кристаллов был определен с помощью монокристалльного рентгенографического метода.

Приведенные в Главе III данные позволяют сформулировать следующие выводы:

Полученные результаты показывают, что приложение электрического поля в процессе роста кристаллов в системе существенно меняет протекание процесса роста и конечные продукты кристаллизации, что реализуется в:

– **изменении типа и состава** кристаллизующегося на кристаллодержателе соединения в зависимости от наличия электрического поля, его напряжения и полярности (системы $Li_3PO_4 - Li_4GeO_4 - Li_2MoO_4 - LiF$, $La_2O_3 - MoO_3 - Li_2MoO_4$, $Li_2TiGeO_5 - Li_2MoO_4 - Li_2WO_4$, $Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 - K_2Mo_3O_{10}$);

– **изменении размеров и морфологии** кристаллов (скорости роста) (системы $Li_2TiGeO_5 - Li_2MoO_4 - Li_2WO_4$, $La_2O_3 - MoO_3 - Li_2MoO_4$, $Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 - K_2Mo_3O_{10}$);

– **изменении величины тока** при постоянном напряжении прикладываемого поля (0.8 В) (системы $Li_3PO_4 - Li_4GeO_4 - Li_2MoO_4 - LiF$, $La_2O_3 - MoO_3 - Li_2MoO_4$);

– **понижении температуры гомогенизации** расплава при приложении к системе переменного «пилообразного» электрического тока при сохранении в пределах точности определения содержания лития в твердых растворах (системы $Li_3PO_4 - Li_4GeO_4 - Li_2MoO_4 - LiF$);

– **формировании новых фаз** с участием компонентов растворителя (система $Li_3PO_4 - Li_4GeO_4 - Li_2MoO_4 - LiF$);

– **изменение локализации** преимущественного зарождения и роста кристаллов (кристаллодержатель - анод, кристаллодержатель - катод, придонная область) (системы $Li_2CO_3 - TiO_2 - GeO_2 - Li_2MoO_4 - Li_2WO_4$, $Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 - K_2Mo_3O_{10}$).

Отметим существенное изменение параметров процесса кристаллизации при незначительном внешнем воздействии ($V < 1$ В), что

необходимо учитывать при разработке технологии роста практически важных кристаллов.

Наибольшее влияние дополнительного внешнего электрического поля проявляется в системах, в которых кристаллизуются твердые электролиты с высокой катионной проводимостью.

ГЛАВА IV. Рентгенографические исследования

Кристаллическая структура $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$.

Для определения кристаллической структуры был получен трехмерный набор дифракционных отражений (монокристалльный дифрактометр Nonius Карра CCD, MoK_α излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 1212 отражений) при комнатной температуре. На его основе уточнены параметры ромбической ячейки: $a=10.645(2)$, $b=6.175(1)$, $c=5.009(1) \text{ \AA}$, $Z=4$, R_F 0.0137 для 634 независимых отражений. Поправка на поглощение была введена с учетом формы кристалла. Определение структуры проведено на основе прямых методов в пр. гр. $Pnma$ (комплекс программ SHELX-97) с последующим уточнением (программа JANA2000).

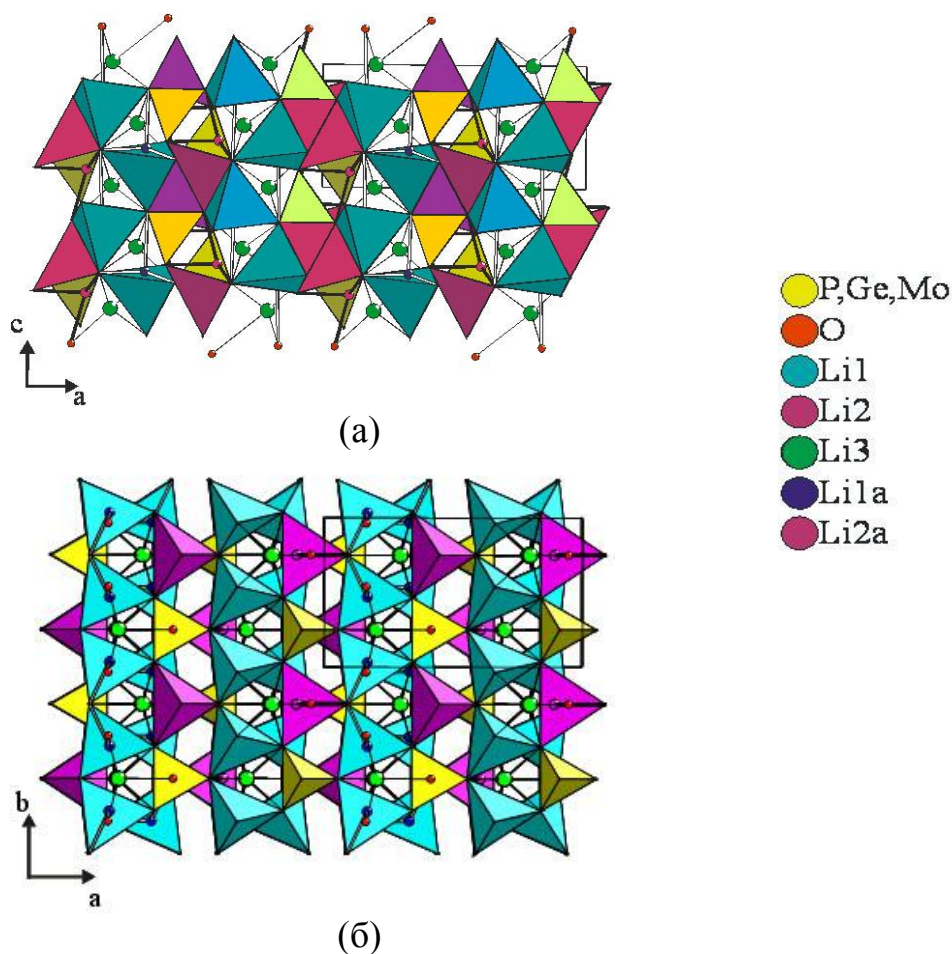


Рис. 8. Проекция кристаллической структуры $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ на плоскости ac (а) и ab (б).

Полученные данные показали изоструктурность синтезированного соединения с $\text{Li}_{3.31}\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}\text{O}_4$ (далее **I**). Как и в случае **I**, основу кристаллической структуры исследованных кристаллов составляет каркас, построенный из тетраэдров $(\text{P,Ge,Mo})\text{O}_4$ и LiO_4 . Количество дополнительных катионов Li в исследованном соединении почти вдвое меньше, чем в **I**, что может быть объяснено вхождением в его структуру атомов Mo^{6+} . Три из дополнительных позиций, занятых атомами Li в структуре **I**, полученного в тех же условиях, что и исследованные кристаллы, но без наложения электрического поля, сохраняются и в структуре $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$, однако меняется их заселенность.

Литий занимает две основные кристаллографически неэквивалентные тетраэдрические позиции, как и в структуре **I** (заселены не полностью) и 3 дополнительные. Заселенность двух дополнительных тетраэдрических позиций $\text{Li}(1a)$ и $\text{Li}(2a)$ в структуре $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ составляет 0.038 и 0.028, что значительно ниже по сравнению с **I** (0.102 и 0.082). В то же время заселенность дополнительной октаэдрической позиции $\text{Li}(3)$ в структуре $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ значительно выше (0.097) по сравнению со значением 0.063 в **I**. Позиция $\text{Li}(4)$, обнаруженная в **I**, не локализована в исследованных кристаллах $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$. Таким образом, как и в **I**, все атомы Li в структуре $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ разупорядочены, меняется только количественное соотношение Li в основных и дополнительных позициях.

Проекция кристаллической структуры $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ на плоскости ac (а) и ab (б) представлены на рис. 8.

Полученные нами структурные данные нового синтезированного соединения $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ депонированы в банке данных неорганических соединений (ICSD) под номером 415976.

Высокотемпературные рентгеноструктурные исследования

$\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$

Высокотемпературные исследования были предприняты в связи с обнаружением (данные ДТА) фазового перехода при температуре 600°C . Уточнение структуры $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ проводилось в пр. гр. *R $\bar{3}m$* по экспериментальным дифракционным данным, собранным при $T = 25, 150, 300, 450, 600^\circ\text{C}$. За исходную модель уточнения была принята структура $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ при комнатной температуре. Для описания формы пиков использовалась функция Пирсон-VII. Все расчеты проводились по программе WYRIETE версии 3.3 и FullProf. Уточнение выполнялось путем постепенного добавления уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона.

Параметры a , b , c и объём V элементарной ячейки возрастают с увеличением температуры (табл. 7). Наибольшее увеличение наблюдается для параметра $a - \Delta a = 0.1135\text{\AA}$, в то время как параметры b и c изменяются

примерно одинаково: $\Delta b = 0.0769\text{\AA}$, $\Delta c = 0.0753\text{\AA}$. Объем ячейки увеличивается на $\Delta V = 12.71\text{\AA}^3$.

При повышении температуры в интервале 25-600°C координаты атомов в структуре $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ практически не изменяются, а изотропные температурные факторы увеличиваются. Коэффициенты линейного (теплого) расширения, рассчитанные по формуле:

$$\alpha = \frac{x_2 - x_1}{x_1(T_2 - T_1)},$$

где x_2 и x_1 – значения параметра при температурах T_2 и T_1 соответственно, составляют: $\Delta\alpha_a = 1.86 \cdot 10^{-5}$, $\Delta\alpha_b = 2.12 \cdot 10^{-5}$, $\Delta\alpha_c = 2.59 \cdot 10^{-5}$, $\Delta\alpha_v = 2.96 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$.

Данные ДТА, результаты расчета параметров элементарной ячейки нового соединения (табл. 7), характерный скачок изотропных температурных факторов при 600°C позволили предположить, что фазовый переход при 600°C связан с перестройкой кристаллической структуры $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$.

Таблица 7. Структурные параметры ортофосфата лития и его аналогов.

Состав	Пр.гр.	Параметры элементарной ячейки		
		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ *	<i>Pnma</i>	10.483	6.129	4.926
$\text{Li}_{3+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ **	<i>Pnma</i>	10.690(1)	6.195(7)	5.027(6)
$\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ ЛТ-модификация, $T=25^\circ\text{C}$	<i>Pnma</i>	10.645(2)	6.175(1)	5.009(1)
$\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ НТ-модификация, $T=700^\circ\text{C}$		9.670(5)	11.755(6)	14.520(7)

* Якубович О.В., Урусов В.С. // Кристаллография, 1997, 42, 301-308.

** Рабаданов М.Х., Петрашко А., Киреев В.В., Иванов-Шиц А.К., Симонов В.И. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 4. С. 640.

На основании проведенных исследований можно заключить, что ионы Li постепенно мигрируют из основных кристаллографических позиций Li1 и Li2 в дополнительные тетраэдрические позиции Li1a и Li2a; кроме того, часть ионов Li переходит и в позиции Li3 и Li4. Таким образом, серия высокотемпературных исследований и последующее уточнение структур методом Ритвельда позволяет указать возможные пути перемещения междоузельных атомов Li в подрешетке исследуемого вещества.

Кристаллические структуры $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$

Структурные исследования монокристаллов, синтезированных в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--(B}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10})$, были предприняты

для определения точного соотношения катионов Y и Yb в твердых растворах $Y_xYb_{1-x}Al_3(BO_3)_4$.

Все синтезированные соединения изоструктурны с $YAl_3(BO_3)_4$, однако некоторые из них характеризуются различным соотношением катионов иттрия и иттербия, статистически замещающих друг друга в одной позиции.

Таблица 8. Основные кристаллографические характеристики полученных соединений (тригональная сингония, пр.гр. $R\bar{3}2$, $Z = 3$).

Состав кристаллов	Параметры ячейки, Å	Общее число рефлексов (независимых рефлексов)	$R(F)/wR(F^2)$
$Y_{0.77}Yb_{0.23}Al_3(BO_3)_4$	$a = 9.2764(3)$ $c = 7.2274(2)$	6348 (434)	0.0086/ 0.0192
$Y_{0.78}Yb_{0.22}Al_3(BO_3)_4$	$a = 9.2821(3)$ $c = 7.2301(2)$	4864 (379)	0.0173/ 0.0333
$Y_{0.89}Yb_{0.11}Al_3(BO_3)_4$	$a = 9.2762(2)$ $c = 7.2224(2)$	6091 (433)	0.0138/ 0.0361
$Y_{0.96}Yb_{0.04}Al_3(BO_3)_4$	$a = 9.2707(3)$ $c = 7.2226(3)$	6468 (434)	0.0112/ 0.0244
$Y_{0.95}Yb_{0.05}Al_3(BO_3)_4$	$a = 9.2834(2)$ $c = 7.2298(1)$	6089 (435)	0.0106/ 0.0219

Выводы:

1. Исследовано влияние одновременного наложения электрического и теплового полей на процессы и продукты кристаллизации при раствор-расплавной кристаллизации в системах $Li_3PO_4 - Li_4GeO_4 - Li_2MoO_4 - LiF$; $Li_2TiGeO_5 - Li_2MoO_4 - Li_2WO_4$; $La_2O_3 - MoO_3 - Li_2Mo_3O_{10}$; $Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Al_2O_3 - V_2O_3 - K_2Mo_3O_{10}$.
2. Разработана методика роста кристаллов твердых электролитов из раствора в расплаве при одновременном воздействии электрического и теплового полей.
3. Показано, что незначительное внешнее воздействие ($V < 1$ В) приводит к существенному изменению параметров процесса, что необходимо учитывать при разработке технологии роста практически важных кристаллов.

Приложение электрического поля в процессе роста кристаллов в системе «кристалл-расплав» существенно меняет протекание процесса роста и конечные продукты кристаллизации, что реализуется в:

– изменении типа и состава кристаллизующегося на кристаллодержателе соединения в зависимости от наличия электрического поля, его напряжения и полярности (системы $Li_3PO_4 - Li_4GeO_4 - Li_2MoO_4 - LiF$,

- $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{Li}_2\text{MoO}_4$; $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$, $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$);
- изменении размеров и морфологии кристаллов (скорости роста) (системы $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$, $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$);
 - изменении величины тока при постоянном напряжении прикладываемого поля (системы $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiF}$, $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{Li}_2\text{MoO}_4$);
 - понижении температуры гомогенизации расплава при приложении к системе «пилообразного» электрического тока при сохранении в пределах точности определения содержания лития в твердых растворах (системы $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiF}$);
 - формировании новых фаз с участием компонентов растворителя (система $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiF}$);
 - изменение локализации преимущественного зарождения и роста кристаллов (кристаллодержатель-анод, кристаллодержатель-катод, придонная область) (системы $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$; $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$).
4. Синтезирована новая кристаллическая фаза $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ со структурой типа $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. На кристаллах $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ проведены исследования кристаллической структуры при $T = 25^\circ\text{C}$ ($a = 10.645(2)$, $b = 6.175(1)$, $c = 5.009(1)$ Å, пр.р. $Pnma$; $Z = 4$), рассмотрены пути миграции ионов Li в структуре.
 5. Получены данные по проводимости кристаллической фазы $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$. Впервые измерена ионная проводимость монокристаллов $\text{Li}_{0.55}\text{La}_{0.47}\text{Mo}_{0.98}$.
 6. Методом Ритвельда уточнена кристаллическая структура $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ при комнатной и повышенных температурах. С увеличением температуры в интервале $25\text{-}600^\circ\text{C}$ параметры и объем элементарной ячейки возрастают ($\Delta a = 0.1135$, $\Delta b = 0.0769$, $\Delta c = 0.0753$ Å, $\Delta V = 12.71$ Å³). Коэффициенты линейного (теплового) расширения составляют: $\bar{\alpha}_a = 1.86 \cdot 10^{-5}$, $\bar{\alpha}_b = 2.12 \cdot 10^{-5}$, $\bar{\alpha}_c = 2.59 \cdot 10^{-5}$, $\bar{\alpha}_V = 2.96 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$.
 7. При $T=600^\circ\text{C}$ зафиксировано появление новой высокотемпературной фазы $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ ($a=9.670(5)$, $b=11.755(6)$, $c= 14.520(7)$ Å). При $T=700^\circ\text{C}$ получена дифрактограмма новой высокотемпературной модификации $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Л.Н. Демьянец, А.К. Иванов-Шиц, В.В. Киреев, Д.А. Ксенофонов. Влияние электрического поля на кристаллизацию в системе $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiF}$. // Неорганические материалы, 2004, том 40, № 8, 1001-1005.
2. Д.А. Ксенофонов, Н.В. Зубкова, Д.Ю. Пушаровский, Л.Н. Демьянец, У. Колич, Е. Тиллманнс, А.К. Иванов-Шиц. Синтез и кристаллическая

- структура $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$. // Кристаллография, 2006, 51(3), 425-428.
3. М.Х. Рабаданов, Д.А. Ксенофонтов, Н.В. Зубкова, А.А. Симонов. Особенности атомного строения монокристаллов семейства твердых растворов $\gamma\text{-Li}_{3+x}(\text{P,Ge,Mo})\text{O}_4$. // Сб. трудов Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». Махачкала, Дагестан, 2007, 315-317.
 4. Д.А. Ксенофонтов, Л.Н. Демьянец, А.К. Иванов-Шиц. Влияние электрического поля на рост кристаллов в системе $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiF}$. // Неорганические материалы, 2008, 44(10), 1244 - 1249.
 5. Д.А. Ксенофонтов, Ю.К. Кабалов, Л.Н. Демьянец. Изменение кристаллической структуры германий-замещенного литиофосфата при нагревании. // Кристаллография, 2010, 55(2), 277–282.
 6. L.N. Demianets, A.K. Ivanov-Schitz, D.A. Ksenofontov. Electrical current-assisted flux growth of inorganic crystals in the system $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-LiF}$. // Abs. 14th "Int. Conf. Crystal Growth", 2004, Grenoble, France, P. 156.
 7. D.A. Ksenofontov, L.N. Demianets, A.K. Ivanov-Schitz, V.V. Kireev. Influence of the electrical field on crystal growth in the system $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiF}$. // Abs. 22nd European Crystallographic Meeting (ECM22), 2004, Budapest, Hungary, P.281.
 8. D.A. Ksenofontov, L.N. Demianets, A.K. Ivanov-Schitz. Crystal growth in the system $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiF}$ under the influence of the electrical field. // Abs. Int. Jubilee Conference “Single crystals and their application in the XXI century – 2004”, 2004, VNIISIMS, Alexandrov, P. 194.
 9. D.A. Ksenofontov, L.N. Dem'yanets. $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$ crystal growth under the influence of the electrical field. // Abs. Int. Conference on "CRYSTAL MATERIALS'2005" (ICCM'2005), May 30 - June 02, 2005, Kharkov, Ukraine, P. 112.
 10. D.A. Ksenofontov, L.N. Dem'yanets, N.V. Zubkova, A.K. Ivanov-Schitz, D.Yu. Pushcharovsky. $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$: growth under electrical field and the structure. // Abs. XX Congress of the International Union of Crystallography. Congress and General Assembly. Florence, Italy. 2005, P. 440-441.
 11. Д.А. Ксенофонтов, Н.В. Зубкова, Л.Н. Демьянец, А.К. Иванов-Шиц. Монокристаллы $\text{Li}_{3.17}(\text{P}_{0.69}\text{Ge}_{0.24}\text{Mo}_{0.07})\text{O}_4$: рост под воздействием электрического поля и кристаллическая структура. // Тезисы XXII национальной конференции по росту кристаллов (НКРК-2006) Москва, Россия, 2006, С. 179.
 12. М.Х. Рабаданов, Н.В. Зубкова, Д.А. Ксенофонтов. Атомная структура монокристаллов твердых растворов $\gamma\text{-Li}_{3+x}(\text{PGeMo})\text{O}_4$. // Расширенные тезисы конференции «Структура и свойства твердых тел». Россия, Нижний Новгород, 2006, С. 6-8.

13. D.A. Ksenofontov, L.N. Dem'yanets, A.K. Ivanov-Schitz. Electrical current-induced growth of γ - Li_3PO_4 -type single crystals from flux. // Abs. 11th European Conference On Solid State Chemistry (ECSSC XI). Caen, France, 2007, P. 242.
14. Д.А. Ксенофонтов, Л.Н. Демьянец, А.К. Иванов-Шиц. Кристаллизация $\text{Li}_2\text{TiGeO}_5$ из раствора в расплаве под воздействием электрического поля. // Тезисы докладов XIII Национальной конференции по росту кристаллов НКРК-2008, Москва, С.61.
15. Д.А. Ксенофонтов, Ю.К. Кабалов, Л.Н. Демьянец. Литиофосфат: рост кристаллов в необычных условиях и уточнение структуры методом Ритвельда. Тезисы 7-ого Международного симпозиума «Минералогические музеи». Санкт-Петербург, Россия, 2008, 112-114.

Благодарности.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Демьянец Л.Н. и д.х.н. Иванову-Шицу А.К. за внимательное руководство и постоянную помощь на всех этапах выполнения работы. Автор приносит искреннюю благодарность акад. Д.Ю. Пущаровскому, к.г.-м.н. Ю.К. Кабалову, к.г.-м.н. Н.В. Зубковой, к.х.н. Р.М. Закалюкину, к.х.н. А.К. Шапиро, Ю.М. Мининзону, В.В.Гребеневу а также всем сотрудникам Лаборатории кристаллизации из высокотемпературных растворов ИКРАН и кафедры Кристаллографии и кристаллохимии МГУ, оказавшим содействие в выполнении данного исследования. Исследование ряда образцов стало возможно при сотрудничестве с коллегами из Университета Вены (Австрия), которым автор выражает глубокую признательность.