

УДК 546.185

Особливості поліморфних перетворень та електрофізичні властивості подвійних ортофосфатів молібдену (III)

В.В.Лісняк, Н.В. Стусь, Н.С. Слободяник

Київський Національний університет імені Тараса Шевченка Україна, 0017 Київ, вул Володимирська, 64.

Експериментально досліджено процеси фазоутворення та поліморфні перетворення ряду подвійних ортофосфатів молібдену (III) складу $M^I_3Mo^{III}_2(PO_4)_3$ (M^I -Li,Na,K). Розглянуто зв'язок склад-структура-електрофізичні властивості матеріалів.

Ключові слова: подвійні ортофосфати, кристалічна структура, фазові переходи, електрофізичні властивості.

Стаття поступила до редакції 14.03.2000; прийнята до друку 25.05.2000.

I. Вступ

Подвійні фосфати одно та полівалентних металів, зокрема сполуки складу $M^I_3M^{III}_2(PO_4)_3$, є перспективними матеріалами для термодатчиків та напівпровідникових приладів. В зв'язку з цим особливої актуальності набуває спрямований пошук нових матеріалів фосфатної природи з особливими електрофізичними властивостями [1].

В данній роботі досліджено взаємозв'язок фазових переходів та електрофізичних властивостей ряду подвійних фосфатів, що містять молібден (III) та лужні метали $M^I_3Mo^{III}_2(PO_4)_3$ (M^I -Li,Na,K). Встановлено ізоструктурність подвійних ортофосфатів молібдену до відомих фосфатів тривалентних металів $M^I_3M^{III}_2P_3O_{12}$. Основою структури ряду суперіонних провідників, які за низьких температур зазнають сегнетоелектричне (СЕ) або антисегнетоелектричне (АСЕ) впорядкування, є ромбічна та ромбоєдрична модифікації тривимірного каркасу $\{M_2T_3O_{12}\}^{n-}$, мотивами якого є октаедри $[MO_6]$ та тетраедри $[TO_4]$ [2]. В залежності від розмірів та поляризаційної здатності

катіонів M^{n+} та компенсаторів заряду протикатіонів - A^{n+} , що займають позиції в пустотах каркасу $\{M_2T_3O_{12}\}_{3\infty}^{n-}$, змінюється ступінь його деформації, розміри порожнин (каналів в структурі каркасу) та, відповідно, властивості матеріалів. Існують широкі можливості для гомо- та гетеровалентних заміщень в каркасах $\{M_2T_3O_{12}\}^{n-}$, які дозволяють визначити вплив зміни складу на структуру, засоби дипольного упорядкування та йонну провідність в сполуках та твердих розчинах цієї групи (анти)сегнетоелектриків-суперіонних провідників. Ряд сполук, будова яких базується на тривимірному каркасі $\{M_2T_3O_{12}\}^{n-}$, зокрема $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ та Насікон, характеризуються незвично високою для фосфатних матеріалів суперіонною провідністю ($\sim 10^{-2}$ - 10^{-4} Ом⁻¹·см⁻¹ для температурного інтервалу 150-300 °С), а також відносно низькими температурами переходу в суперіонний стан [3].

II. Методи дослідження

Подвійні ортофосфати складу $M^I_3Mo^{III}_2(PO_4)_3$ (M^I -Li,Na,K) отримували методом розчин-розплавної кристаізації з лужнофосфатних розплавів. Синтез сполук проводили в печі СШОЛ-116 з автоматичним регулятором швидкості зміни температури "РИФ-101" (швидкість охолодження 1-20 град/год.) у герметизованих ампулах. Склад вихідної суміші, температура фазоутворення, час та метод отримання наведено в табл. 1,2.

фізико-хімічного аналізу. Склад сполук визначено рентгенфлюоресцентним аналізом та методом полум'яної фотометрії (прилади: VRA-10, AAS-30) за методикою [4]. Дифрактограми порошку записували на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK α -випромінювання) з комп'ютером IBM. Інтегральна інтенсивність та позиції піків всіх зафіксованих рефлексів визначено, використовуючи аналіз профілів. Після усунення K α_2 компонент, профілі проаналізовано, використовуючи Лорентціальну функцію. Автоматична

Таблиця 1

Умови кристалізації та температура плавлення подвійних ортофосфатів Мо(III)

Склад фосфату	T _{плав} , °C	Система	Умови кристалізації		
			M ₂ O:P ₂ O ₅ моль.	1MoO ₃ +1Mo % мас.	T _{крист} , °C
Li ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	780	Li ₂ O-P ₂ O ₅ -Mo-MoO ₃	1,41	5,4	950-720
Na ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	1290	Na ₂ O-P ₂ O ₅ -Mo-MoO ₃	1,45	8,6	1050-720
K ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	1300	K ₂ O-P ₂ O ₅ -Mo-MoO ₃	1,50	12,5	1100-700

Таблиця 2

Експериментальні умови стабілізації фаз M₃Mo₂(PO₄)₃

Сполука	Метод синтезу	Склад вихідної суміші в мол.	Час, год.	T _ф °C
II-Li ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	тв. с-з	1.5Li ₂ CO ₃ +3NH ₄ H ₂ PO ₄ + +0.66MoO ₃ +1.4Mo	14	1100
β -Li ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	тв. с-з	2MoP ₃ O ₉ +1.5Li ₂ CO ₃	12	1030
γ -Li ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	пр. α -Li ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	-		950-720
α -Li ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	тв. с-з	1.5Li ₂ CO ₃ +3.2NH ₄ H ₂ PO ₄ + +1.66MoO ₃ +0.4Mo	8	993
α -Na ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	тв. с-з	1.5Li ₂ CO ₃ +3NH ₄ H ₂ PO ₄ + +0.66MoO ₃ +1.4Mo	6	1020
γ -Na ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	тв. с-з, с-з р.-р.	Mo+MoO ₃ +3NaH ₂ PO ₄	12	1050-720
γ' -Na ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	пр. γ -Na ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	-	60	856-800
I- α -K ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	тв. с-з	1.5K ₂ CO ₃ +3.2NH ₄ H ₂ PO ₄ + +1.66MoO ₃ +0.4Mo	5	1000
I- γ -K ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	с-з р.-р.	-	12	1100-700

с-з. р.-р.- синтез з розчину-розплав, тв. с-з.- твердофазний синтез, пр.-прожарювання, T_ф-температура фазоутворення

Отримані в результаті взаємодії моно- та полікристали досліджувались методами

індексація рентгенограм проведена на базі методу Іто. Визначення моделей структур та

розрахунок параметрів комірки проведено використовуючи метод м.н.к. та банк даних структурних типів неорганічних речовин [5].

Термічні властивості зразків вивчали за допомогою дериватографів Q-1500 та Paulik-Paulik-Erdei. Наважки сумішей вихідних сполук становили 1-2 г, швидкість нагрівання (охолодження) 5 град/хв. Електрофізичні параметри сполук визначали на пресованих у таблетки полікристалічних зразках, з срібними електродами, що нанесено методом катодного напилення. Температурні залежності питомої електропровідності полікристалічних зразків та монокристалів визначали у вакуумному кріостаті методом безпосереднього відхилення на приладі JEVA-500, ємність зразків визначали в температурному інтервалі 25-300 °С при змінному струмі мостовим методом (трансформаторний міст Е-8-2 в діапазоні частот 100 КГц-10 МГц, куметр Е-4-4). Числа преносу визначали за методом Тубанда в ізолюваній електрохімічній комірни [6].

III. Експериментальні результати та їх обговорення.

Основу будови сполук $M_3Mo_2(PO_4)_3$ складає змішаний каркас $\{[Mo_2(PO_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, побудований з ізолюваних октаедрів MoO_6 та тетраедрів PO_4 . Кожен тетраедр зв'язаний чотирма вершинами з октаедрами, а кожен октаедр, відповідно, з шістьма тетраедрами. В каркасі можна виділити угруповання із двох октаедрів, зв'язаних трьома тетраедрами, які "нанизані" на осі $\bar{3}$ (рис. 1). В ромбоєдричному каркасі $\{[Mo_2(PO_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$ існує два типи порожнин А та В (число В-порожнин втричі більше, ніж число А-порожнин). В А порожнинах знаходяться позиції $M^I(1)$, в той час як в В – $M^I(2)$. Максимальне число місць для катіонів компенсаторів на одну формульну одиницю в структурах даного типу дорівнює чотирьом. Порожнини зв'язані між собою з утворенням великих зигзагоподібних каналів. Характерна для ортофосфатів перехідних металів геометрія та розміри

порожнин та каналів каркасу є проміжною між відомими для структур вольфрамових та молибденових бронз, з одного боку, та поліфосфатів або силікатів, з іншого, це визначає можливість полярних зсувів сегнетоелектричного СЕ або антисегнетоелектричного (АСЕ) типу для йонів K^+ , Rb^+ , Tl^+ та проходження швидкого транспорту вздовж каналів малих за розмірами катіонів Li^+ , Na^+ , Ag^+ .

Ромбічна модифікація каркасу $\{[M^{III}_2(PO_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$, яка реалізується для сполук $Li_3M^{III}_2P_3O_{12}$ (M^{III} – Cr, V, Mo) близька за будовою до ромбоєдричної. В наведеній модифікації угруповання з двох октаедрів, зв'язаних трьома октаедрами, розташовані шарами, в межах шару реалізується "паркетна" упаковка цих фрагментів.

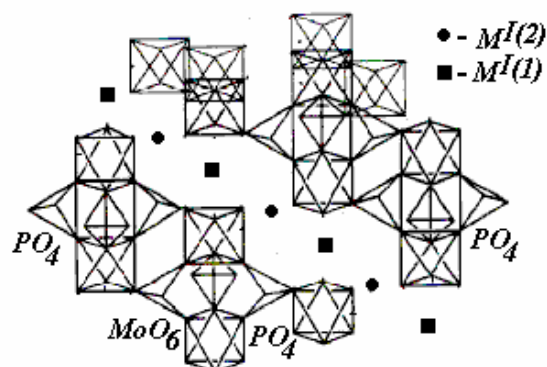


Рис.1. Проекція ідеалізованого каркасу ромбоєдричного типу ($\{Mo_2P_3O_{12}\}^{n-}$) на площину (001).

Для фаз типу $M_3M_2(PO_4)_3$ з каркасами $\{[M^{III}_2(PO_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$ характерна наявність декількох фазових переходів першого роду. Ряд фазових переходів спостерігається також при нагріванні подвійних ортофосфатів тривалентного молибдену. Отримані модифікації $M_3Mo_2(PO_4)_3$ стабілізовано при кристалізації з розчину-розплаву та методом твердофазного синтезу або тривалим прожарюванням α - та β -фаз табл. 2. Фазові переходи відбуваються загалом внаслідок упорядкування мобільної підґратки лужного металу, при незначних зміщеннях атомів каркасу, що є характерним для сполук з каркасами $\{[M^{III}_2(PO_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$. Високотемпературні γ -модифікації фаз складу $M_3Mo_2(PO_4)_3$, що

отримано методом твердофазного синтезу та з розчину-розплаву, відносяться до тригональної для $M^I - Li, Na, K$ або ромбічної для $M^I - Li$ сингонії.

Для низькотемпературних α та α' фаз реалізуються моноклінні викривлення. Проміжні β -фази ближчі за будовою до високотемпературних; для них характерне

фази мало розрізняються за будовою. Температури та теплоти фазових переходів для подвійних ортофосфатів молібдену (III), встановлені за результатами диференційного термічного аналізу табл.3. Для $K_3Mo_2(PO_4)_3$ зафіксовано тільки один фазовий перехід тригональна-ромбодрична фази.

Таблиця 3

Диференційно-термічні характеристики фазових переходів в сполуках $M^I_3Mo_2(PO_4)_3$ $M^I = Li, Na, K$

Сполука	Тип переходу	T пер, °C	ΔH кДж/моль
$Li_3Mo_2(PO_4)_3$	$\alpha \leftrightarrow \alpha'$	70	0,2
$Li_3Mo_2(PO_4)_3$	$\alpha' \leftrightarrow \beta$	156	1,1
$Li_3Mo_2(PO_4)_3$	$\beta \leftrightarrow \gamma$	210	0,4
$Na_3Mo_2(PO_4)_3$	$\alpha \leftrightarrow \alpha'$	85	0,25
$Na_3Mo_2(PO_4)_3$	$\alpha' \leftrightarrow \beta$	158	3,0
$Na_3Mo_2(PO_4)_3$	$\beta \leftrightarrow \gamma$	231	0,7
$K_3Mo_2(PO_4)_3$	$\alpha \leftrightarrow \gamma$	251	1,5

часткове впорядкування підґратки лужного металу в напрямках псевдокубичних осей, що співпадають з напрямком каналів провідності, з утворенням надструктури. Фазові переходи супроводжуються

Залежність співвідношення V/Z від радіусу лужного металу, що заповнює порожнини в структурах $M^I_3Mo_2(PO_4)_3$ та типу кристалічної ґратки, наведено в табл.4. Визначено, що при переході в β -фазу для

Таблиця 4

Параметри кристалічної ґратки подвійних фосфатів

Склад	Пр.гр.	Z	ρ г/см ³		Параметри кристалічної ґратки				V/Z	V Å ³
			визн.	рентг.	a, Å	b, Å	c, Å	β , °		
$\gamma-Li_3Mo_2(PO_4)_3$	R ⁻ 3c	6	3.20	3.27	8.892	-	21.98	-	250	1505
$\alpha-Li_3Mo_2(PO_4)_3$	P2 ₁ /n	4	3.51	3.57	8.748	11.87	8.86	91.0	230	920
$\beta-Li_3Mo_2(PO_4)_3$	Pcan	4	3.55	3.58	8.763	11.94	8.76	-	229	916
II- $Li_3Mo_2(PO_4)_3$	P2 ₁ /c	4	3.80	3.79	8.531	8.542	14.53	125.1	216	866
$\alpha-Na_3Mo_2(PO_4)_3$	P2 ₁ /n	4	3.72	3.76	15.12	8.72	8.86	125.0	239	957.
$\gamma-Na_3Mo_2(PO_4)_3$	R ⁻ 3c	6	3.40	3.41	9.02	-	22.47	-	263	1583
$\gamma'-Na_3Mo_2(PO_4)_3$	R ⁻ 3c	6	3.82	3.85	8.66	-	21.59	-	233	1401
I- $\alpha-K_3Mo_2(PO_4)_3$	P2 ₁ /n	4	4.30	4.34	14,35	8,55	8,75	122,8	225	902
I- $\gamma-K_3Mo_2(PO_4)_3$	R ⁻ 3c	6	3.55	3.58	9.12	-	22.78	-	273	1640

тепловими ефектами, найменший тепловий ефект спостерігається при переході α -(85 °C)- α' , що свідчить про те, що наведені дві

літійвмісних сполук об'єм елементарної комірки зменшується ($\Delta V < 0$). Аналогічна зміна об'єму характерна для більшості CE та

АСЕ матеріалів, але не спостерігається в твердих електролітах типу AgI, AgI-Ag₄P₂O₇ з реконструктивним переходом в суперіонний стан [10]. Для Na₃Mo₂(PO₄)₃ при переході $\gamma \leftrightarrow \beta$, відбувається формування надструктури [11], Надструктурним рефлексам відповідає подвоєння періоду ідентичності для позицій Me (1) в структурі. У випадку порожніх каркасів {[M₂(MoO₄)₃]}, зокрема молібдатів M^{III} = Sc, In, Al, Fe, Cr фазові переходи ромбічна - моноклінна фази мають сегнетоеластичний характер, а для більшості заповнених каркасів M^I₃M^{III}₂P₄O₁₂ – антисегнетоеластичний [8]. Для низькотемпературних фаз подвійних фосфатів Na₃M^{III}₂P₃O₁₂ (M^{III} – Mo, Cr, Fe) спостерігається впорядкування підґратки лужного металу антисегнетоелектричного типу, в той час як для α -Na₃Sc₂(PO₄)₃ – сегнетоелектричного. Система диполів змінюється при переході в α' -фазу та зникає зовсім в β -фазі.

Різке зростання σ для Na₃Mo₂(PO₄)₃ відбувається при переході в β -фазу. Монокліні α - та α' -фази розрізняються лише за характером викривлення вихідної ромбоедричної ґратки (табл.5).

співвідношенням значень ξ нижче та вище переходу 80/450, на частоті 10 МГц, співвідношення становить 20/35, відповідно, а при $f = 2,4 \times 10^{10}$ Гц це значення дорівнює 10/14. Таким чином, найбільша дисперсія ξ має місце при частотах нижче 10 мГц. Низька частота сегнетоелектричної дисперсії визначена при $\alpha' \leftrightarrow \beta$ переході в Na₃Mo₂P₃O₁₂ (тип порядок-безлад) відповідає процесу переміщення катіонів натрію з центру А-порожнини на відстань порядку $\sim 1,1-2$ Å. В цьому відношенні перехід $\alpha' \leftrightarrow \beta$ підібний переходу тетрагональна (СЕ) \leftrightarrow кубична (СІП) фази в пірохлорах типу RbNbWO₆, для якого максимум ξ на середніх та високих частотах також відсутній, а на низьких частотах маскується значною діелектричною релаксацією [13]. Поведінка ξ на низьких частотах для Na₃Mo₂(PO₄)₃ так само, які для літійвмісних керамік в цілому аналогічна властивостям фосфату натрію-скандію. Ще один механізм дисперсії ξ та σ , що частково накладається на перший, пов'язаний з усуненням ефекту поляризації середовища при русі кожного окремого катіону Na⁺, Li⁺ через кристал. Механізм дисперсії проявляється у вигляді різкого зростання

Таблиця 5

Електропровідність, енергія активації, числа переносу подвійних фосфатів Мо(III)

Сполука		t ₊ при 300 °C	E _A (eV)	σ (Ом ⁻¹ см ⁻¹)			
				50 °C	100 °C	200 °C	300 °C
Li ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	α	0,98	0,45	5,4×10 ⁻⁸	5,0×10 ⁻⁸	8,3×10 ⁻⁵	5×10 ⁻²
	α'		0,71				
	β		0,74				
	γ		0,31				
Na ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	α	0,97	0,68	1,2×10 ⁻⁸	5×10 ⁻⁵	1,8×10 ⁻⁴	9×10 ⁻³
	α'		0,93				
	β		1,12				
	γ		0,37				
K ₃ Mo ₂ (PO ₄) ₃	γ	0,92	1,37	2,5×10 ⁻¹⁰			4×10 ⁻⁵

При дослідженні монокристалів Na₃Mo₂P₃O₁₂, а також літійвмісних керамік для переходів $\alpha' \leftrightarrow \beta$ зафіксовано максимум діелектричної проникливості ξ , що становить $\sim 2-3,5 \times 10^4$ (рис.2). На частоті 1 МГц для Na₃Mo₂P₃O₁₂ максимум вироджується в сходинку зі

провідності при частотах вищих за 10⁷-10⁹ Гц.

За особливостями структурних змін при фазових переходах найближчими аналогами подвійних ортофосфатів молібдену є M^I₃M^{III}₂P₃O₁₂ (M^I – Li, Na, K, M^{III} – Fe, Cr) [9, 13]. Загалом для M^I₃M^{III}₂P₃O₁₂ фази α -типу

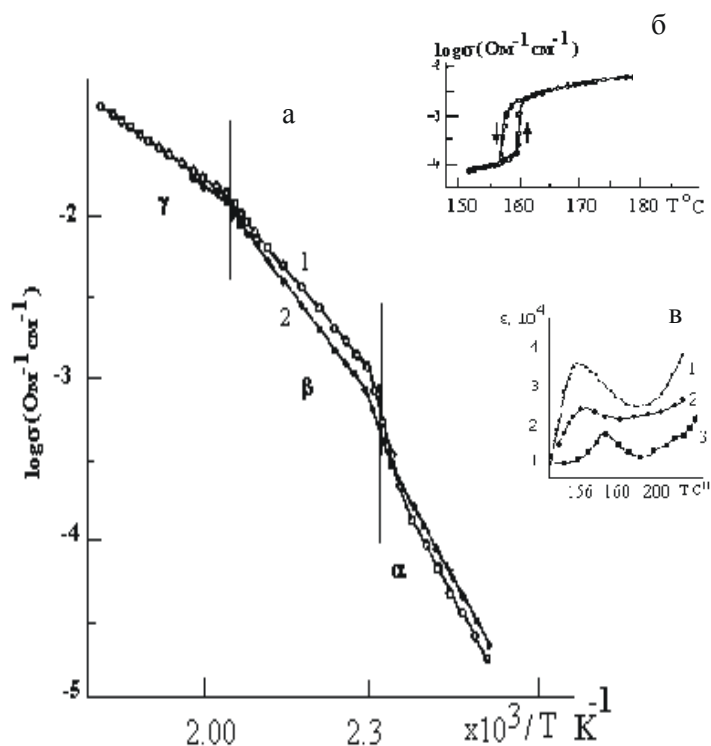


Рис. 2. а) Електропровідність кераміки $\text{Li}_3\text{Mo}_2(\text{PO}_4)_3$ 1 -при охолодженні, 2- нагріванні зразку. На вставці: б) провідність монокристалу $\text{Li}_3\text{Mo}_2(\text{PO}_4)_3$ при $\alpha' \leftrightarrow \beta$ фазовому переході (f - 1 МГц), в) діелектрична проникливість при $\alpha' \leftrightarrow \beta$ фазових переходах для кераміки та монокристалів $\text{M}^I_3\text{Mo}_2(\text{PO}_4)_3$ 1-Li, 2- Li(кераміка), 3-Na,

можуть класифікуватись як діелектричні, що вказує на наявність діелектричної релаксації дебаєвського типу [11], а фази γ - типу, як суперіонні, в той час як природа β -фази однозначно не визначена. Наявність "стрибка провідності" при переході $\alpha \leftrightarrow \beta$ та його відсутність при переході $\beta \leftrightarrow \gamma$ наближають її до суперіонної, хоча енергія активації провідності для β -фази вдвічі більша, аніж для γ -фази. Вища енергія активації для β -фази пов'язана з вузькістю "вікна провідності" в цій фазі, яке дещо розширюється внаслідок зміни геометрії каналів провідності при переході $\beta \leftrightarrow \gamma$. На відміну від γ -фази, один з трьох каналів в β -фазі блокується катіонами лужного металу. В високотемпературних γ -фазах, що мають суперіонні властивості спостерігається статистичне заповнення катіонами лужного металу всіх позицій, а для низькотемпературних притаманне заповнення з упорядкуванням та утворення статистичних диполей, характер упорядкування залежить від ступеня заповнення нееквівалентних позицій лужного металу. Найбільш сприятливими

для катіонної провідності умови реалізуються у випадку малого заповнення А-порожнин, в яких перетинаються три канали провідності. Ці порожнини заповнені в α -фазі, та лише на 2/3-1/2 в γ -фазі, з проміжною ступінню заселення в β -фазі [14].

Згідно енергетичної моделі [14] перехід $\alpha \leftrightarrow \beta$ супроводжується накопиченням теплової енергії порядку висоти бар'єру в А-порожнині, а з переходом $\beta \leftrightarrow \gamma$ порядку висоти бар'єру між А та В-порожнинами.

IV. Висновки

На основі проведених досліджень електрофізичних властивостей подвійних ортофосфатів молібдену (III) встановлено, що загальними факторами, які впливають на електрофізичні властивості ряду $\text{M}^I_3\text{Mo}^{\text{III}}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (M^I - Li, Na, K) є радіус та поляризаційна здатність катіону лужного металу. За особливостями структурних змін при фазових переходах подвійні ортофосфати молібдену є аналогами сполук складу $\text{M}^I_3\text{M}^{\text{III}}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, де M^I - Li, Na, K, M^{III} -

Fe, Cr, які характеризуються за низьких температур антисегнетоелектричним упорядкуванням іонів Li^+ , Na^+ та K^+ . Автор висловлює подяку Р.Н. Кузьміну та Ільїну В.С. за проведення вольтамперометричного та вольтфарадного дослідження зразків.

- [1] М.Лайнс, А. Гласе. *Сегнетоелектрики и родственные им материалы*, Мир, М. (1981).
- [2] В.Б. Калинин, С.Ю. Стефанович, Кристаллохимические принципы прогноза сегнетоэлектриков и родственных материалов в случае соединений с каркасами $\{[\text{M}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3]_{3\infty}\}$ // *Изв. АН СССР. Неорган. Матер.***18(9)**, сс. 1567-1571.(1982).
- [3] М.Д. Делани, С. Ушиода. *Физика суперионных проводников*, Зинатне, Р.(1982).
- [4] *Аналитическая химия элементов.*/ Под. ред. В.А. Назаренко. Наука, М.,(1973).
- [5] V.P. Serych. *Collected Program*, ХФТИ, Kharkov (1980)
- [6] Н. Sato. *Solid Electrolytes*, ed. Geller S. Springer-Verlag, Berlin, N-Y., (1977).
- [7] Г.А.Смоленский. *Сегнето- и антисегнетоэлектрики*, Наука, Л.,(1971).
- [8] А.Л.Леонов. *Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве*, МДНТП, М, (1984).
- [9] В.Б. Калинин. Фазовые переходы, ионная проводимость и дипольное упорядочение в насикон подобных двойных фосфатах // *Неорган.Матер*, **26(11)**, сс.2229-2239 (1990)
- [10] А.Укше. *Твердые электролиты*, Мир, М., (1996).
- [11] А. Вест. *Химия твёрдого тела*, Наука, М.,(1991).
- [12] Л.А.Иванова, Ю.Н.Веневцев. *Сегнетоэлектрические, антисегнетоэлектрические и родственные им соединения*, НИИТЭХИМ, М.,(1983).
- [13] В.Б. Калинин,Б.И.Лазорьяк, С.Ю. Стефанович. Фазовые переходы в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ Фоскане и родственных соединениях с каркасом состава $\{[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ // *Кристаллография*, **28(3)**, сс.264-270 (1983).
- [14] Ю.М.Поплавко. *Физика диэлектриков*, Вища школа, К. (1992).
- [15] F.d'Yvoir, M.Pintard-SrepeI. Les phosphates $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ donnees cristallographiques et conductivete ionique // *C. r. Acad. Sci.*, **231(10)**, pp 185-193 (1980).

Peculiarities of polymorph transition and electric physical properties of double orthophosphates of molybdenum (III)

V.V.Lisnyak, N.V. Stoos, N.S. Slobodyanik

Kiev National University named by Taras Shevchenko, Ukraine, 0017 Kiev, Volodymyrsca str., 64

Processes of phase formation and polymorphs at double orthophosphates of molybdenum (III) row with composition $\text{M}^{\text{I}}_3\text{Mo}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ (M^{I} -Li,Na,K) have been investigated. Relation of chemical composition with crystal structure and electrical and physical properties of materials was considered.