

УДК 537.226.82; 537.226.81

## ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАНКРИНИТА

А. М. Козлов, В. Ю. Галицкий, В. В. Волков, Л. Н. Демьянец,  
Т. Б. Косова

Исследованы пироэлектрические и диэлектрические свойства карбонат-канкринита в области 4.2—500 К. Наряду с известными аномалиями обнаружено резкое изменение  $p^T(T)$  выше 300 К. В районе 4.2—250 К отмечены три процесса релаксации поляризации дипольно-ориентационного типа. Дейтерирование кристаллов карбонат-канкринита приводит к изотопическому сдвигу особенностей температурных зависимостей пироэлектрических и диэлектрических свойств. Наблюдаемые аномалии объясняются изменениями в динамике протонсодержащих дипольно-активных молекул.

Синтетический карбонат-канкринит  $\text{Na}_6\text{Ca}(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $R\bar{6}_3$ ) относится к линейным пироэлектрикам, для которых характерна смена знака пирокоэффициента в области низких температур ( $T < 200$  К). Относительная простота его структуры и наличие в ней подрешетки полярных молекул, связанных с алюмосиликатным каркасом водородными связями, делают канкринит удобным модельным объектом при изучении особенностей пироэлектрических и диэлектрических свойств кристаллов с точки зрения выяснения влияния такой подрешетки на их полярные свойства.

К настоящему времени уже выполнен ряд исследований пироэлектрических [1, 2], диэлектрических [3, 4] и других [5] свойств синтетических карбонат-канкринитов, выращенных в отделе гидротермального синтеза ВНИИСИМС [6]. Однако ряд заключений и предположений авторов цитированных работ о природе особенностей температурного поведения пирокоэффициента и диэлектрических свойств канкринита, характеризующих полярное состояние кристалла, представляется недостаточно обоснованным и нуждается в экспериментальной проверке и уточнении.

К таким заключениям и предположениям можно отнести следующие.

1. Различие в абсолютных значениях пирокоэффициента  $p^c$ , измеряемого при постоянном механическом напряжении  $\sigma$  для разных образцов канкринита, следует отнести к различию содержания в них молекул воды [2, 7].

2. Смена знака пирокоэффициента канкринита  $p^c$  есть результат компенсации первичного  $p'$  и вторичного  $p''$  пирокоэффициентов, имеющих противоположные знаки [1]; изменений поляризации алюмосиликатного каркаса и подрешетки молекул воды [7].

3. Релаксация поляризации канкринита при высоких температурах ( $T > 300$  К) имеет дипольно-ориентационный характер [3].

Основной задачей настоящей работы было расширение набора экспериментальных данных, которые могли бы служить достаточным основанием (или опровержением) для приведенных выше заключений и базой для последующего построения модели температурной зависимости полярного состояния канкринита как представителя линейных пироэлектриков со сменой знака пирокоэффициента.

В работе исследованы три группы образцов карбонат-канкринита. Образцы были приготовлены в виде плоскопараллельных пластинок, вырезанных перпендикулярно полярной оси. Образцы групп № 1 и 2 были вырезаны из монокристаллов, выращенных в отделе гидротермального синтеза ВНИИСИМС с размерами  $1.1 \times 1.2 \times 2.0$  и  $0.7 \times 0.8 \times 2.5$  см соответственно. Образцы группы № 3 представляли собой кристаллы частично дейтерированного (40 % от общей концентрации протонсодержащих молекул) карбонат-канкринита, полученные в лаборатории гидротермального синтеза ИК АН СССР.

Измерения в интервале температур 4.2—100 К проведены в криостате типа «УТРЕКС» в атмосфере гелия при нормальном давлении. Аппаратурное обеспечение криостата позволяет поддерживать в указанном диапазоне заданную температуру образца с точностью  $\pm 0.02$  К и измерять абсолютное значение его температуры с точностью 1 и 0.1 % в диапазонах 4.2—20 и 20—100 К соответственно.

Измерения в диапазоне температур 90—500 К проведены в специально разработанном криостате, в рабочей камере которого поддерживалось давление 0.05 Па. Точность стабилизации и определения абсолютного значения температуры образца во всем рабочем интервале не хуже  $\pm 0.04$  К и 0.1 % соответственно.

Пироэлектрический коэффициент  $p^\circ$  измеряли статическим методом [8] с температурным шагом 0.5—2.5 К. Пироотклик кристалла на изменение температуры регистрировали динамическим электрометром ЭВЦ-1 с последующим графическим интегрированием. Относительная погрешность определения значения  $p^\circ$  не более 5 %.

Измерения составляющих комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  проводили при помощи моста переменного тока ВМ-400 на частотах 0.6—30.0 кГц. Относительная погрешность определения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  на частотах 0.6—10.0 кГц составляла 12 и 15 % соответственно и 20 % на больших частотах для обеих величин.

## 2. Пироэлектрический эффект

Сравнение полученных температурных зависимостей пирокоэффициента групп образцов № 1 и 2 с известными результатами [2] приведено на рис. 1. Распирение температурного диапазона измерений позволило зарегистрировать резкое увеличение пирокоэффициента канкринита в области высоких температур. Определение  $p^\circ$  выше 440 К в пределах указанной ранее точности оказалось невозможным из-за возрастания помех, обусловленных, вероятно, генерацией спонтанного термостимулированного тока, который имеет непироэлектрическую природу [9]. Тем не менее пироотклик наблюдался вплоть до температуры 490 К, выше которой выделить его на фоне помех не представлялось возможным.

Образцы кристаллов групп № 1 и 2 были подвергнуты дериватографическому анализу, который показал одинаковую относительную потерю веса при дегидратации канкринита, что не позволяет объяснить различие в абсолютных значениях пирокоэффициента этих кристаллов различием в них концентраций молекул воды (по гипотезе авторов работы [7], концентрации должны были бы отличаться более чем в два раза).

С другой стороны, известно, что вторичный пирокоэффициент  $p''$ , обусловленный пьезополяризацией кристалла вследствие изменения его температуры, является функцией пьезоэлектрических модулей  $d_{ij}$  и констант упругой жесткости  $c_{jk}$ , которые сильно зависят от механического совершенства и стехиометрического состава кристалла [5]. Это позволило нам предположить, что различие абсолютных значений пирокоэффициента  $p^\circ$  для образцов групп № 1 и 2 может быть вызвано различием их вторичных пирокоэффициентов при условии равенства первичных. Используя известные результаты измерений  $d_{ij}$ ,  $c_{jk}$  и коэффициентов линейного рас-

ширения  $\alpha_k$  [2, 5], можно рассчитать величину вторичного пирокоэффициента при 298 К. Для точечной группы симметрии канкринита имеем

$$p'' = d_{31}c_{1k}\alpha_k + d_{31}c_{2k}\alpha_k + d_{33}c_{3k}\alpha_k = (-1.98 - 1.98 + 7.64) \cdot 10^{-6} = 3.68 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/м}^2 \cdot \text{К}. \quad (1)$$

Нетрудно видеть, что член  $d_{33}c_{3k}\alpha_k$  вносит доминирующий вклад в величину  $p''$  и определяет его знак. Таким образом, в рамках нашего предположения кристаллы из групп № 1 и 2 должны обладать разной пьезоактивностью в направлении [0001].

Действительно, измерения пьезомодулей образцов, проведенные статическим методом на качественном уровне, показали, что  $d_{33}$  для образцов группы № 2 больше, чем для образцов группы № 1.

Обоснование справедливости утверждения о том, что смена знака  $p''(T)$  канкринита — результат компенсации первичного и вторичного коэффициентов, требует количественного разделения температурной за-

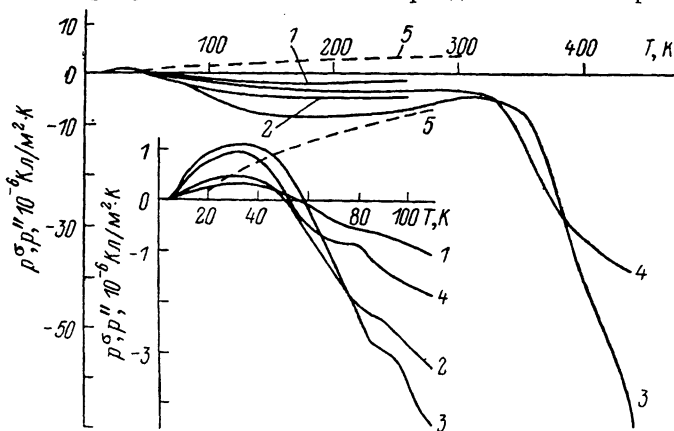


Рис. 1. Температурная зависимость полного (1—4) и вторичного (5) пироэлектрических коэффициентов карбонат-канкринита.

1, 2 — [2]; 3, 4 — группы № 1 и 2 соответственно.

висимости суммарного пирокоэффициента на составляющие. Нам удалось определить знак  $p''$  и соответственно знак коэффициента  $p'$  при 289 К путем сравнения электрических откликов образца на гидростатическое сжатие (резкая разгерметизация при постоянной температуре рабочей камеры, предварительно откачанной до давления 1 Па) и на охлаждение, которое вследствие положительности коэффициентов линейного расширения равносильно объемному сжатию. Оказалось, что эти отклики, соответствующие вторичному и суммарному пирокоэффициентам, имеют разную полярность. Учитывая, что вторичный пирокоэффициент — величина положительная (1), имеем, что  $p''$  и  $p'$  — величины отрицательные.

Используя известные температурные зависимости  $\alpha_k$  [2], экстраполируя постоянство значений  $d_{33}$  в диапазоне 290—640 К [3] в область низких температур и предполагая независимость от температуры  $d_{31}$  и  $c_{jk}$ , можно рассчитать  $p''(T)$ . Результаты расчета  $p''(T)$  представлены штриховой кривой на рис. 1.

Сравнение результатов расчета  $p''(T)$  и измерений  $p''(T)$  в силу подобия температурных зависимостей  $p''(T)$  и совпадения по порядку величины абсолютных значений  $p''$ , полученных разными авторами на разных кристаллах карбонат-канкринита, позволяет утверждать, что смена знака пирокоэффициента в канкрините не является следствием компенсации первичной и вторичной его составляющих, а характеризуется поведением первичного пирокоэффициента кристалла.

Температурная зависимость  $p''(T)$  дегидрированного канкринита в области 4.2—220 К представлена на рис. 2 (для сравнения там же отобра-

жены данные  $p^{\sigma}(T)$  для группы образцов № 2). Как видно из этого рисунка, в указанной области температур коэффициенты  $p_{D_2O}^{\sigma}$  и  $p_{H_2O}^{\sigma}$  имеют качественно подобную температурную зависимость. Однако  $p_{D_2O}^{\sigma}$  показывает изотопический сдвиг температуры смены знака пирокоэффициента (100 К) и аномалии «ступенька» (140—160 К). Это свидетельствует о том, что за особенности кривой  $p^{\sigma}(T)$  ответственны протон(дейтерий)содержащие молекулы, слабо связанные с алюмосиликатным каркасом.

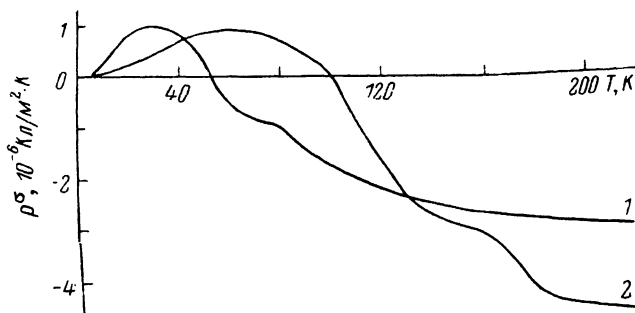


Рис. 2. Температурная зависимость пирокоэффициента карбонат-канкринита.  
1 — группа № 2, 2 — № 3 (увеличено в 10 раз).

### 3. Диэлектрические свойства

Температурные зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей комплексной диэлектрической проницаемости для всех групп кристаллов представлены на рис. 3, а, б (для кристаллов групп № 1 и 2 показаны данные на частотах 1.0 и 10.0 кГц, для дейтерированного канкринита на частоте 1.0 кГц). В пределах точности эксперимента во всем исследованном

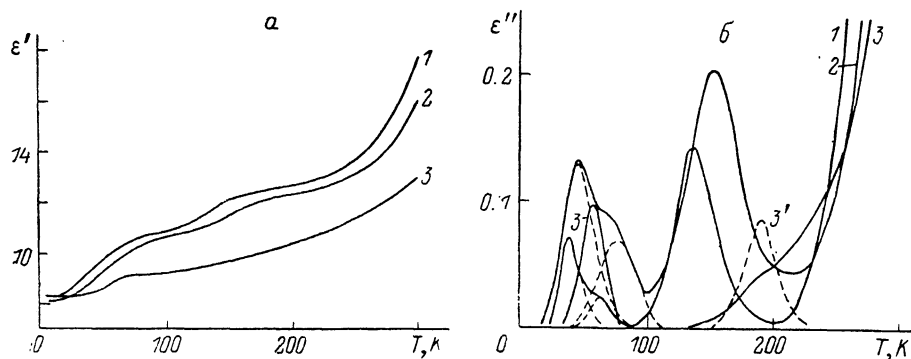


Рис. 3. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) части диэлектрической проницаемости карбонат-канкринита.

1, 2 — группы № 1 и 2 соответственно; 3 — № 3; 3' — расчетная кривая релаксационных потерь группы № 3 (увеличено в 10 раз).

интервале температур значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  групп образцов № 1 и 2 совпадают. Анализ зависимостей  $\epsilon'(\omega, T)$  и  $\epsilon''(\omega, T)$ , измеренных в диапазоне частот 0.6—30.0 кГц, показал, что в области температур 4.2—300 К в кристаллах канкринита № 1 и 2 наблюдаются три релаксационных процесса, причем для каждого из них дисперсия диэлектрической проницаемости удовлетворительно описывается уравнением Дебая

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) / [1 + (i\omega\tau)^2]^{-1/2}$$

с «широким» распределением параметра среднего времени релаксации  $\alpha$ . Разделение кривых  $\epsilon''(T)$  в области 20—100 К, а также выделение релаксационных потерь  $\epsilon''$  на фоне сквозной проводимости для дейтерирован-

ного канкринита в области 130—250 К проведены посредством аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\epsilon''(\omega, T)$  уравнением Дебая для мнимой части диэлектрической проницаемости (на рис. 3, б результаты расчета показаны штриховой линией). Аппроксимация проводилась при помощи диалоговой программы безусловной минимизации «OPTIS» [10].

Взаимное влияние релаксационных процессов и значительная погрешность измерений  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  препятствовали однозначному определению параметра  $\alpha$  для каждого из процессов по диаграммам Коула—Коула. Результаты оценки  $\alpha$ , выполненной при аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\epsilon''(\omega, T)$ , представлены в таблице.

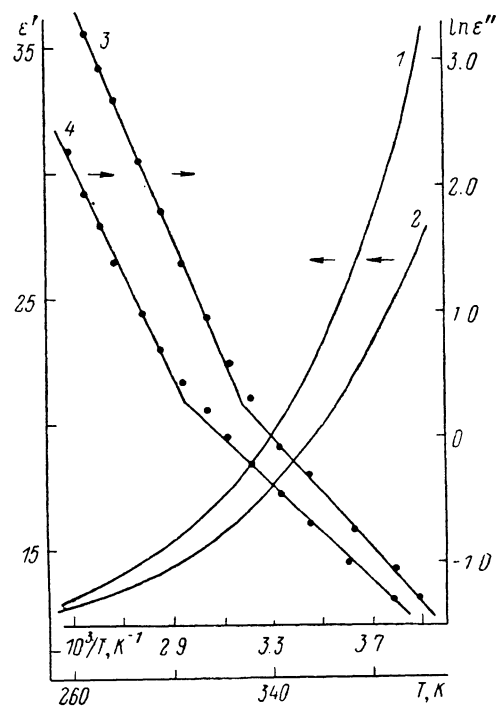


Рис. 4. Температурная зависимость составляющих комплексной диэлектрической проницаемости карбонат-канкринита групп образцов № 1 и 2 в области высоких температур. Частота 1.0 (1, 3) и 10.0 кГц (2, 4).

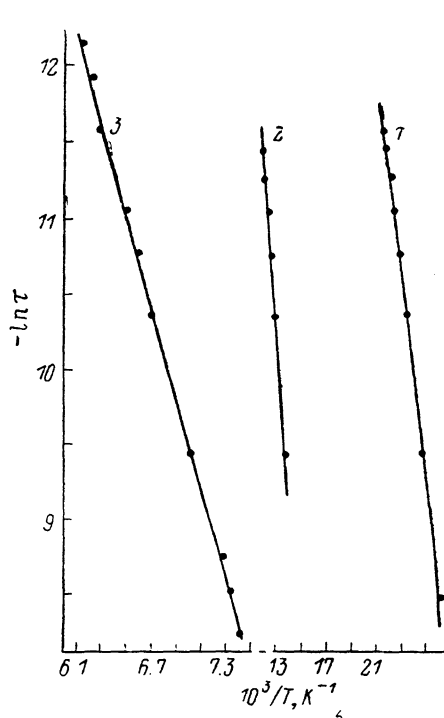


Рис. 5. Температурная зависимость среднего времени релаксации  $\tau$ . Нумерация кривых соответствует релаксационным процессам.

Температурная зависимость среднего времени релаксации каждого из релаксационных процессов удовлетворительно описывается законом Аррениуса (рис. 4) с параметрами, приведенными в таблице.

Как видно из таблицы, значения энергии активации релаксационных процессов характерны для водородных связей в цеолитах, что позволяет отнести их к процессам дипольно-ориентационного типа. Таким образом, каждый из наблюдаемых процессов релаксации поляризации в переменном поле может быть обусловлен как динамикой протон(дейтерий)содержащих дипольных молекул, которые занимают структурно неэквивалентные позиции, так и реализацией для них с повышением температуры неких новых дипольно-активных либрационных колебаний, которые при более низких температурах были энергетически запрещены [11—13].

Исследования диэлектрических свойств канкринита в области высоких температур ( $T > 250$  К) показали сильное возрастание диэлектрических потерь, обусловленных сквозной проводимостью образцов, что не позволило нам наблюдать релаксационный процесс, отмеченный в работе [3].

	Релаксационный процесс				
	№ 1	D <sub>2</sub> O *	№ 2	№ 3	D <sub>2</sub> O *
Аппроксимируемый диапазон температур, К	15—90	35—80	40—120	90—220	150—230
Параметр распределения среднего времени релаксации $\alpha$	0.84—0.56	0.74—0.81	0.89—0.98	0.72—0.95	0.80—0.86
Энергия активации $W_0$					
Дж·10 <sup>-20</sup>	0.95	1.57	1.74	4.22	4.55
ккал/моль	1.36	2.26	2.50	6.06	6.53
Среднее время релаксации $\tau_0$ , с·10 <sup>-13</sup>	4.59	2.28	1.66	0.04	0.02

\* Данные для дейтерированного канкринита получены при аппроксимации  $\epsilon''(T)$ , измеренной на частоте 1.0 кГц.

Однако на графиках  $\ln \epsilon''(\omega, 1/T)$  (рис. 5) наблюдается излом, температура которого зависит от частоты переменного поля, что свидетельствует о «включении» в данной области температур дополнительного механизма диэлектрических потерь, что согласуется с данными [3].

Результаты измерений и анализ совокупности полученных и литературных данных дают возможность сделать следующие заключения по поводу полярного состояния исследованных кристаллов канкринита.

1. Различие в абсолютных значениях пироэлектрического коэффициента  $p'$  для разных кристаллов связано с их механическим «совершенством», т. е. с разбросом параметров, которые определяют величину вторичного пирокоэффициента  $p''$ .

2. Смена знака и другие особенности («ступенька» в области 80—90 К и резкое изменение выше 300 К) температурной зависимости пирокоэффициента канкринита определяются температурной зависимостью первичного (истинного) пироэффекта.

3. В области температур 4.2—500 К наблюдаются четыре процесса релаксации поляризации, каждый из которых имеет дипольно-ориентационный характер.

4. Немонотонный ход температурной зависимости пирокоэффициента канкринита есть результат компенсации изменения поляризации алюмосиликатного каркаса и изменения поляризации одной или нескольких полярных подрешеток, образованных протонсодержащими молекулами с большой амплитудой либрационных колебаний и занимающих позиции с разной ориентацией дипольного момента.

5. Аномалии температурных зависимостей пироэлектрических и диэлектрических свойств карбонат-канкринита вызваны идентичными изменениями динамики полярной подрешетки кристалла.

6. Изотопический сдвиг аномалий зависимостей  $p^{\sigma}(T)$ ,  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$  при дейтерировании карбонат-канкринита доказывает ответственность протонных группировок за аномалии полярных и диэлектрических свойств канкринита, а также корреляцию между особенностями  $p^{\sigma}(T)$  и существованием соответствующих процессов релаксации поляризации дипольно-ориентационного типа.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ВНИИСИМС В. Е. Хаджи и Ф. А. Белименко за предоставленные кристаллы и сотрудникам ИК АН СССР А. И. Баранову и Л. Д. Кисловскому за помощь в работе.

#### Список литературы

- [1] Дрождин С. Н., Новик В. К., Коцник В. А., Кобяков И. Б. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 11. С. 3266—3269.  
 [2] Новик В. К. // Автореф. докт. дис. М., 1983.

- [3] Новожилов А. И., Белименко Ф. А., Хаджи В. Е., Кобяков И. Б., Самойлович М. И. Синтез минералов и экспериментальные исследования. М., 1981. С. 41—43.
- [4] Галицкий В. Ю., Соколов Ю. А., Новик В. К., Иванов Н. Р. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 1. С. 273—275.
- [5] Сильвестрова И. М., Кобяков И. Б., Белименко Ф. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 11. С. 3241—3247.
- [6] Белименко Ф. А., Кобяков И. Б., Хаджи В. Е., Новик В. К. // Тез. докл. V Всес. совещ. по росту кристаллов. Тбилиси, 1977. С. 82.
- [7] Gavrilova N. D., Drozhdin S. N., Novik V. K., Maksimov E. G. // Sol. St. Comm. 1983. V. 48. N 2. P. 129—133.
- [8] Новик В. К., Падо Г. С., Корякина Н. Ф., Дрождин С. Н., Гаврилова Н. Д., Скрябин В. Г. // Пироэлектрический эффект в пьезоэлектрических кристаллах Госстандарт СССР, ВНИИФТРИ, ВНИИЦ ГСССД, ВНИИКИ. Сер. «Гос служба станд. справ. данных». М., 1976.
- [9] Колодьева В. Г. Системы особых температурных точек твердого тела. М., 1986. С. 32—47.
- [10] Волков В. В. // ЖПС. 1988. Т. 48. № 3. С. 436—442.
- [11] Соколов Ю. А., Галицкий В. Ю., Илюхин В. В., Кобяков И. Б., Белов Н. В. // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 1. С. 101—105.
- [12] Галицкий В. Ю., Гречушников Б. Н., Соколов Ю. А. // ЖНХ. 1978. Т. 23. № 11. С. 3152—3154.
- [13] Галицкий В. Ю. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 3. С. 815—818.

Институт кристаллографии АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
27 марта 1989 г.