

ПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТОВ

В.Л.Вейсман, В.Н.Марков, Л.В.Николаева,
С.В.Панькова, В.Г.Соловьев

Одним из важных направлений современной физики твердого тела является создание и исследование ультрадисперсных сред, в том числе нитяных и кластерных кристаллов на основе цеолитных матриц [1,2]. Однако физические свойства монокристаллов цеолитов, не содержащих кластеров, в настоящее время изучены крайне недостаточно [3]. В частности, дискуссионным является вопрос о существовании сквозной ионной проводимости цеолитов типов А, X, Y и M на постоянном токе [4-6].

Нами разработаны оригинальные методики измерения электропроводности микроскопических монокристаллов цеолитов с размерами 20-100 мкм, позволяющие исследовать зависимость тока через микромонокристалл цеолита от времени, величины приложенного напряжения и температуры [7,8].

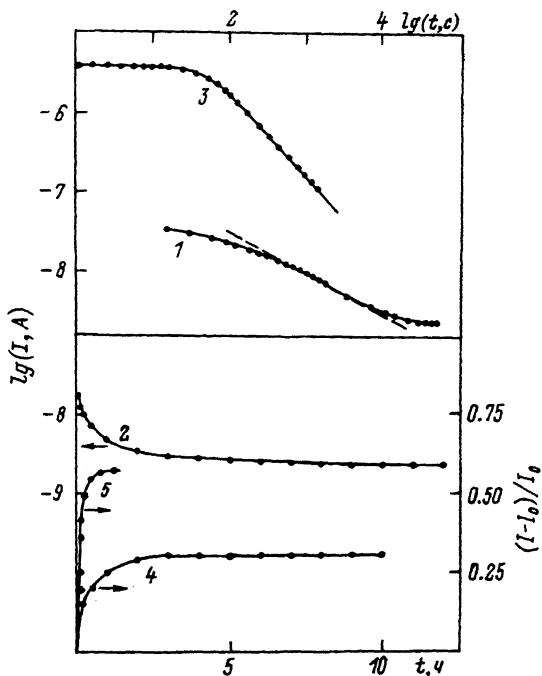
В настоящей работе исследованы временные зависимости тока, протекающего через монокристаллы гидратированных цеолитов NaX и NaA, синтезированных в лаборатории физики анизотропных материалов Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе, а также микрокристаллы морденита (природного и декатионированного в результате кислотной обработки). Ток измерялся электрометром TR-1501 и прибором СП-1М „Кактус“ с точностью 10^{-14} А при температуре 293 К. При этом использовались измерительные ячейки с прижимными (Au, In, W) и капельными (Bi) электродами.

Для сравнения с нашими экспериментальными данными (рис. 1, кривые 1, 2) приведены результаты (кривая 3), полученные авторами работы [5], не обнаружившими никакого предельного значения тока, отвечающего сквозной проводимости цеолита NaX, что и явилось предметом дискуссии, упомянутой выше. Как следует из полученных нами результатов, замена поликристаллических образцов монокристаллами, а также увеличение точности измерения тока (с 10^{-9} А в работе [5] до 10^{-14} А) и продолжительности экспериментов (с 1-2 до 15 ч) позволяют сделать заключение о существовании сквозной проводимости монокристаллов цеолитов NaX, NaA и NaM. Действительно, после завершения различных поляризационных процессов во всех исследованных нами образцах мы наблюдали установление предельного значения остаточного тока. При этом зависимость тока через кристаллы цеолитов NaX и NaA от времени (см., например, кривые 1, 2 на рис. 1) может быть аппроксимирована либо универсальным степенным законом $I = At^N$, либо экспоненциальной функцией вида $I = B \exp(-t/\tau)$.

В отличие от монокристаллов цеолитов типов X и A ток через микрокристаллы морденита слабо растет со временем, приближаясь к некоторому постоянному предельному значению (рис. 1, кривая 4). Этот результат согласуется с наблюдениями на природных кристаллах цеолитов (рис. 1, кривая 5), выполненными Гроссом [9], по мнению которого

Рис. 1. Зависимость тока от времени для микроскопического монокристалла цеолита NaX в двойном логарифмическом (1) и полулогарифмическом (2) масштабах. Зависимость тока через поликристаллическую пресованную таблетку, приготовленную из порошка цеолита NaX, от времени (3) по данным [5]. Зависимость относительного изменения тока от времени для микрокристалла NaM (4) и для образца природного цеолита (5), исследованного в [9].

U(B): 1, 2 — 87; 3 — 1.5; 4 — 29; 5 — 400. N = -0.5 (1), -1.0 (3).



такая зависимость тока через диэлектрик от времени соответствует первой стадии теплового пробоя, описываемого известной теорией Вагнера, и не может быть объяснена наличием поляризационных явлений. Подобные эффекты в принципе могут наблюдаться и в исследованных нами кристаллах морденита, протекание тока через которые осуществляется главным образом вдоль ряда узких внутрукристаллических каналов, вследствие чего может возникать заметное нагревание образца. Тепловое равновесие обеспечивается высокой теплопроводностью гидратированного цеолита. При этом следует отметить, что в отличие от проводимости гидратированных цеолитов типов X и A электропроводность морденита резко возрастает при нагревании образца от комнатной температуры до 60° С (рис. 2, кривая 1).

Различия в поведении цеолитов NaM и NaX (или NaA) при наложении постоянного электрического поля проявляется и в особенностях вольт-амперных характеристик (ВАХ). Несмотря на то что в обоих случаях при длительной выдержке кристалла в электрическом поле наблюдается гистерезис ВАХ, его характер оказывается различным (рис. 2, кривые 2, 3). Для кристалла NaX (кривая 2) основную роль при наложении и снятии электрического поля играют поляризационные явления, связанные, по-видимому, с накоплением объемных зарядов. С другой стороны, на гистерезис ВАХ морденита (кривая 3) и рост тока через кристалл NaM с течением времени дополнительное влияние могут оказывать также процессы, связанные с удалением при длительном электролизе заряженных примесей, препятствующих движению катионов по каналам морденита, т.е. со своего рода электролитической очистки.

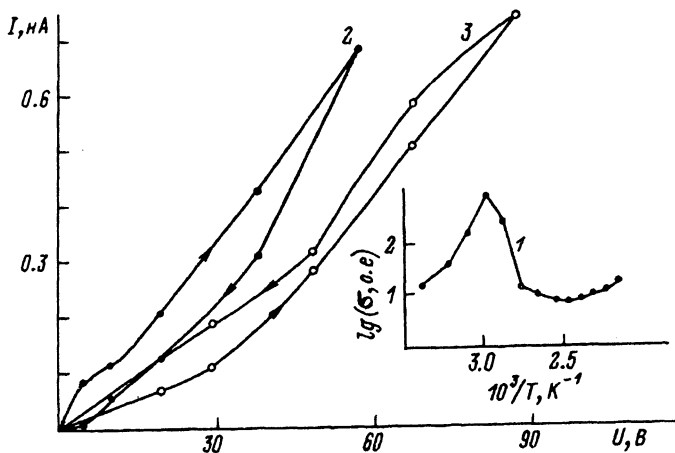


Рис. 2. Изменение электропроводности микрокристалла морденита вследствие его дегидратации при нагревании в атмосферных условиях (1). Вольт-амперные характеристики монокристаллов NaX (2) и NaM (3).

Напряжение в каждой точке прикладывалось на 10 ч.

Интересно также отметить, что проводимость всех исследованных нами кристаллов гидратированного морденита (в том числе его Na- и H-форм) в направлении оси с на порядок величины превосходит электропроводность в перпендикулярном направлении. Причина наблюдаемой анизотропии, на наш взгляд, заключается в различной подвижности ионов по различным кристаллографическим направлениям — вдоль и поперек больших каналов — в структуре морденита, где сечение больших каналов, параллельных оси с, составляет $6.7 \times 7.0 \text{ \AA}^2$ [3], тогда как переход из одного канала в другой возможен лишь для молекул с размерами, не превышающими 2.8 \AA . Этот результат воспроизводится независимо от соотношения размеров, использованных в опытах игольчатых микрокристаллов, что позволяет считать поверхностную проводимость пренебрежимо малой. Согласно данным работы [10], сильная зависимость электропроводности от размеров цеолитных каналов служит одним из важных аргументов в пользу того, что проводимость цеолитов типов X и A также носит объемный, а не поверхностный характер.

Авторы признательны сотрудникам лаборатории физики анизотропных материалов Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе за предоставление кристаллов цеолитов и полезные обсуждения, Е.В.Мурузиди и Т.В.Смирновой за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] Богомолов В.Н. // УФН. 1978. Т. 124. № 1. С. 171-182.
- [2] Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М., 1986. 368 с.
- [3] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М., 1976. 781 с.
- [4] Haidar A.R., Jonscher A.K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. Pt 1. V. 82. N 12. P. 3535-3551.

- [5] Jonscher A.K., Haidar A.R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. Pt 1. V. 82. N 12. P. 3553-3560.
 [6] Соловьев В.Г. // Автореф. канд. дис. Л., 1991.
 [7] Марков В.Н., Соловьев В.Г. // ПТЭ. 1988. № 5. С. 205-206.
 [8] Марков В.Н., Соловьев В.Г. // ПТЭ. 1990. № 5. С. 232-234.
 [9] Gross B. // Z.für Kristallog. 1935. Bd 92. S. 284-292.
 [10] Freeman D.C., Stamires D.N. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. N 3. P. 799-806.

Псковский государственный
 педагогический институт
 им. С.М.Кирова

Поступило в Редакцию
 2 октября 1992 г.
 В окончательной редакции
 18 декабря 1992 г.

УДК 539.12.04:536.63

© Физика твердого тела, том 35, № 5, 1993
 Solid State Physics, vol. 35, N 5, 1993

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В K_2ZnCl_4 В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР ПО ДАННЫМ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Н.П.Тезанович, А.У.Шелег, Н.Ф.Курилович

Как известно, кристаллы семейства A_2BX_4 испытывают последовательность фазовых переходов из параэлектрической фазы в несоизмеримую, затем в сегнетоэлектрическую. K_2ZnCl_4 является типичным представителем этого семейства. Многочисленными экспериментами установлено, что несоизмеримая фаза в K_2ZnCl_4 существует в интервале температур 553-403 К, где $T_i = 553$ К соответствует переходу параэлектрическая-несоизмеримая фаза, а $T_c = 403$ К соответствует переходу несоизмеримая-сегнетоэлектрическая фаза.

В ряде работ при исследовании тепловых [1,2], упругих [3] и оптических [4] свойств K_2ZnCl_4 показано, что при $T \simeq 145$ К в этом кристалле существует низкотемпературный фазовый переход (НТФП), причем, как предполагается в [1,3], это сегнетоэластический ФП первого рода. В [5] методом ЯКР показано, что НТФП в K_2ZnCl_4 при $T = 145$ К второго рода. Недавно в [6] отмечено, что при $T = 148$ К, т.е. на 3 К выше НТФП, в K_2ZnCl_4 наблюдается небольшой скачок диэлектрической постоянной. Более того, в [6] методом дифракции нейтронов в интервале 144.5-148.0 К обнаружена новая несоизмеримая фаза с волновым вектором модуляции

$$q = (0.5 \pm \delta)a_0^* + 0.5b^*.$$

Несмотря на то что имеется большое число работ, посвященных исследованию НТФП в K_2ZnCl_4 , пока нет единого мнения как о температуре самого перехода (или переходов), так и о его природе. Имеющиеся в литературе разногласия скорее всего обусловлены предысторией образцов (методы и технологические параметры выращивания, отжиг, дефектность, примеси).