

УДК 621.315.61

A. C. НОГАЙ

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РОМБОЭДРИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ТИПА NASICON

Изучены диэлектрические свойства фосфатов $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, где $\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}$ из структурного семейства NASICON. Дан анализ поляризационных явлений и приведены структурные данные указанных соединений. Предложена модель, поясняющая явление поляризации в дипольно-упорядоченных фазах фосфатов.

В работе [1] было отмечено, что фосфаты натрия-хрома и скандия являются эффективными суперионными проводниками (СИП). Согласно результатам работ [1, 2] следует, что эти соединения обладают как дипольно-упорядоченными (а- и а $\bar{\gamma}$ -фазах), так и суперионными состояниями (б-, г-фазах) в зависимости от степени теплового воздействия извне. Фазовые переходы в случае фосфата натрия-скандия проходят по схеме а $\bar{\beta}$ –б $\bar{\beta}$ –г, а в случае фосфата натрия-хрома – а $\bar{\beta}$ –а $\bar{\gamma}$ –б $\bar{\beta}$ –г. В работе [2] установлено, что природа диэлектрической релаксации в дипольно-упорядоченных фазах соединений $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, где $\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}$, носит дебаевский характер, хотя высокотемпературные б-, г-фазы этих соединений являются эффективными СИП. Несомненно то, что оба явления связаны между собой общим кристаллическим строением. В этой связи является важным установление природы диэлектрического состояния указанных соединений.

Целью настоящей работы является изучение диэлектрических свойств фосфата натрия-хрома и анализ поляризационных процессов в наиболее ярких сегнето- и антисегнетоэлектриках – суперионных проводниках $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, где $\text{M} = \text{Sc}, \text{Cr}$ из структурного типа.

Для реализации поставленной цели воспользуемся результатами работ [2–5] по исследованию диэлектрической релаксации в этих соединениях.

Изобразим на рис. 1 частотные зависимости диэлектрической проницаемости [$\epsilon(w)$] и тангенса угла диэлектрических потерь [$\operatorname{tg} d(w)$] монокристаллического и поликристаллического образцов соответственно.

Следует отметить, что при изучении взаимодействия электромагнитного поля с веществом весьма полезным является применение метода макроскопической теории [3], хотя эта теория дает

только некоторое феноменологическое описание явлений в диэлектрике. Тем не менее этот метод целесообразно использовать при анализе поляризационных явлений в дипольно-упорядоченных фазах фосфатов натрия-хрома, скандия. В этом случае диэлектрик следует рассматривать как двухполюсник, состоящий из элементов цепи с сосредоточенными параметрами. Чтобы определить, насколько хорошо эквивалентная схема соответствует монокристаллическому образцу $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, необходимо провести расчет частотной характеристики этой схемы и сравнить ее с действительно измеренной характеристикой, приведенной на рис. 1.

Путем анализа возможных комбинаций электрических RC цепей была установлена эквивалентная схема, изображенная на рис. 2, а, лучше всего соответствующая исследуемому материалу.

Для сравнительного анализа явлений поляризаций между реальным диэлектриком и его моделью, представленной на рис. 2, а, были построены частотные характеристики а $\bar{\gamma}$ -фазы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и эквивалентной схемы по следующему выражению:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\omega\tau_2}{1 + \frac{C_1}{C_2(t + \omega^2\tau_2^2)}}, \quad (1)$$

где C_1 и C_2 – соответственно емкости первого и второго конденсаторов; t_2 – время релаксации, численно равен произведению сопротивления R_2 и емкости C_2 ; w – частота электромагнитного поля.

Как видно из рис. 2, б, частотная характеристика $\operatorname{tg}\delta(lgw)$, соответствующая этой схеме, с максимумом тангенса угла диэлектрических потерь достаточно точно соответствует действительно измеренной характеристике фосфата

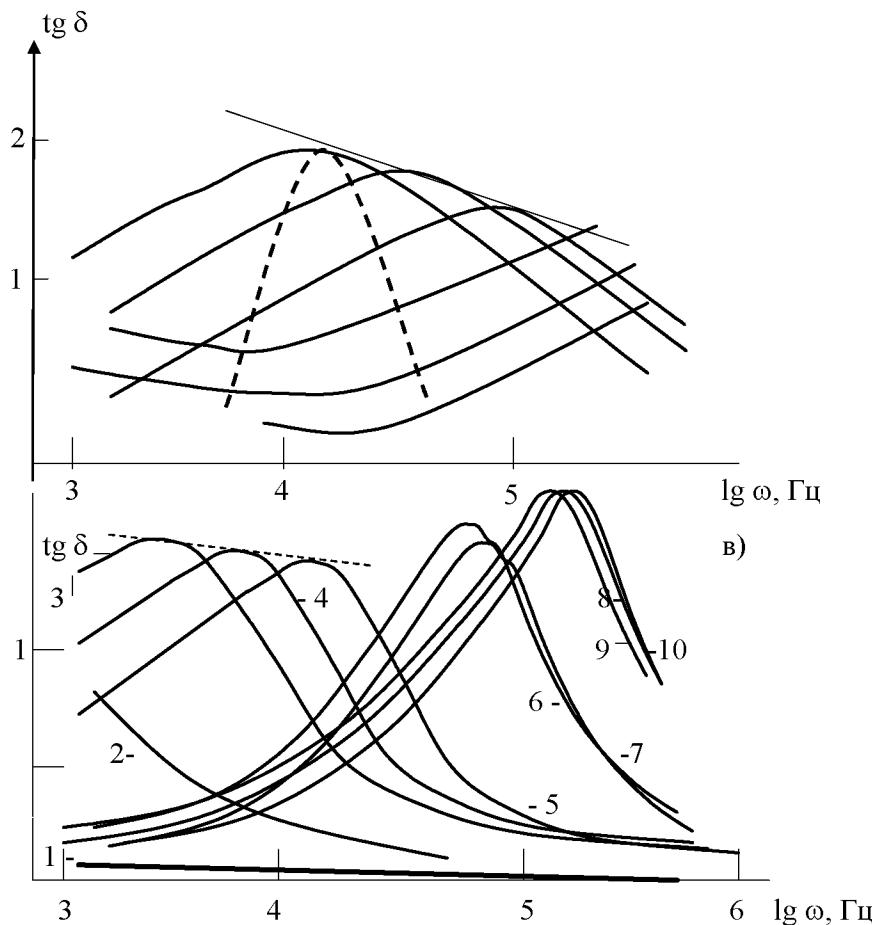


Рис. 1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (а) и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (б) для монокристаллического и поликристаллического образца $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (в). На рис. а и б кривые 1–8 соответствуют измерениям, проведенным при следующих температурах: 1 – $T = 313$ К; 2 – $T = 383$ К; 3 – $T = 393$ К; 4 – $T = 403$ К; 5 – $T = 413$ К; 6 – $T = 433$ К; 7 – $T = 473$ К; 8 – $T = 483$ К. Штриховой линией обозначена теоретическая кривая Дебая. На рис., в кривые 1–10 соответствуют измерениям, проведенным при следующих температурах:
1 – $T = 293$ К, 2 – $T = 353$ К, 3 – $T = 383$ К, 4 – $T = 413$ К, 5 – $T = 443$ К, 6 – $T = 453$ К, 7 – $T = 463$ К, 8 – $T = 473$ К,
9 – $T = 493$ К, 10 – $T = 503$ К

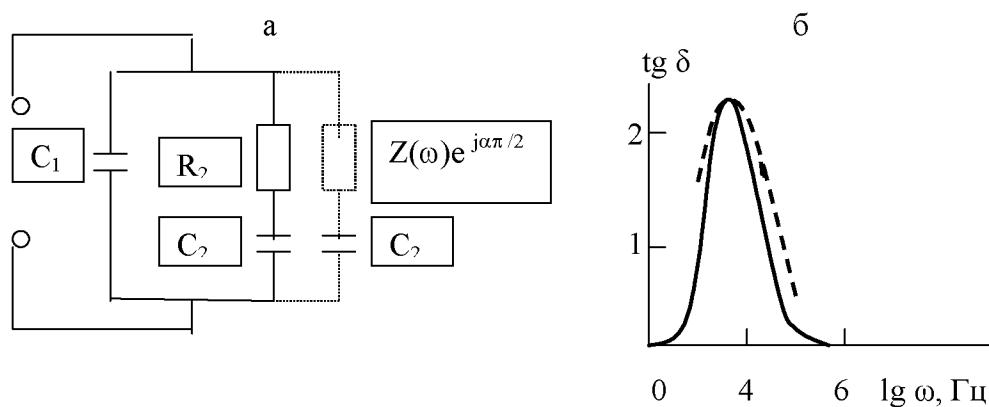


Рис. 2. Эквивалентная схема с параметрами $C_1 = 1,3 \cdot 10^{-7}$ Ф, $C_2 = 2,7 \cdot 10^{-6}$ Ф, $R_1 = 5,78$ Ом, отражающая релаксационные явления диэлектрической α' -фазы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ при $\alpha \neq 0$, R_2C_2 цепочка заменяется цепью изображенной штрих-пунктирной линией (а); частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для α' -фазы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ – сплошная линия и для эквивалентной схемы – пунктирная линия (б)

натрия-хрома.

Таким образом, эта построенная нами эквивалентная схема обеспечивает хорошее соответствие между расчетной схемой с сосредоточенными параметрами и диэлектрической фазой а γ – $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Найденная эквивалентная схема позволяет провести анализ переходных процессов в этой цепи и выявить, что участок R_2C_2 соответствует процессу поляризации дебаевского диполя в диэлектрике, а шунтирующий конденсатор C_1 эквивалентен «трению», создающемуся при вращении диполя в полостях кристаллической решетки фосфата натрия-хрома.

Релаксационные спектры на частотной характеристике для фосфата натрия хрома можно классифицировать как пики дебаевского типа (приведенные на рис. 1), поскольку хорошо описываются формулой Дебая через тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), характеризующим рас-сияние энергии в диэлектрике:

$$\text{tg}\delta = \frac{\sigma}{\omega} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{\epsilon_0 + \epsilon_\infty \omega^2 \tau^2}, \quad (2)$$

где t – время релаксации диполя в диэлектрике под воздействием внешнего поля; ϵ_0 и ϵ_∞ – статическая и оптическая диэлектрические проницаемости соответственно; s – ионная проводимость.

Однако различия между экспериментальной и расчетной частотными характеристиками тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 2, б) свидетельствуют о том, что параметры релаксационного спектра «размыты» и полученные данные по дисперсии не соответствуют полуокруж-

ности в координатах диаграммы Коула–Коула. Взаимосвязь между действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частью диэлектрической проницаемости для а γ , б-, г-фаз фосфата натрия-хрома приведена на рис. 3.

В случае а γ - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ диаграмма Коула – Коула, представленная на рис. 3, имеет форму полуокружности с центром (0₁), расположенным ниже оси абсцисс (кривая 1). Для суперионных б- и г-фаз $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ экспериментальные точки точно ложатся на полуокружность, центр которых расположен на оси абсцисс.

Для описания дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^\times диэлектриков, спектр которых является размытым, целесообразно использовать эмпирическое уравнение Коула–Коула [2]:

$$\epsilon^\times = \frac{\epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{[1 - (j\omega\tau)^{1-\alpha}]}, \quad (3)$$

где a – коэффициент распределения, характеризующий распределение времен процесса релаксации диполей.

Из этого выражения видно, что при $a = 0$ уравнение (3) точно соответствует дебаевской дисперсии диэлектрической проницаемости.

Коэффициенты распределения времен релаксации диполей a для различных фаз монокристаллического образца $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ были определены по диаграммам Коула–Коула, представленным на рис. 3 для различных фаз и сведены в табл. Как видно из табл., а γ -фаза исследуемого соединения характеризуется небольшим коэффи-

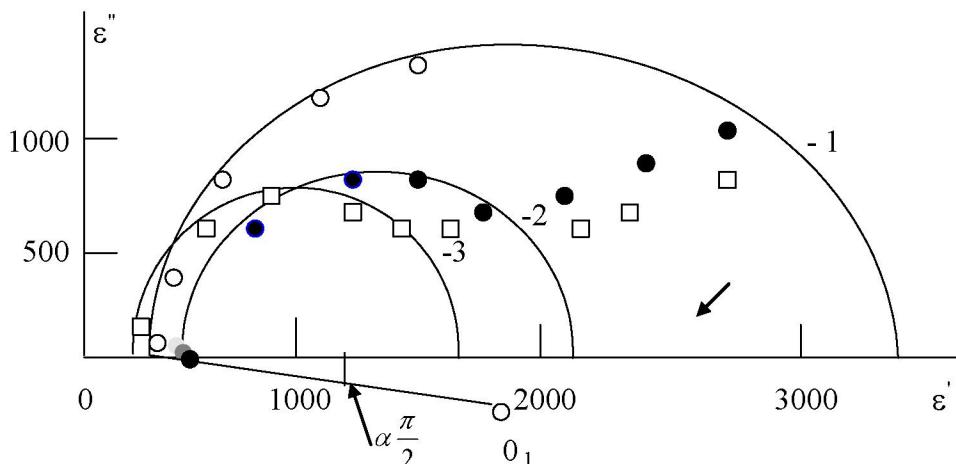


Рис. 3. Диаграммы Коула–Коула для различных фаз $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$:
1 – α' (при 383 K); 2 – β (при 433 K); 3 – γ (при 463 K)

Параметры, характеризующие структуру $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и релаксационные процессы в этом соединении

Параметры	Фазы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$			
	α	α'	β	γ
Симметрия	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	R3C	R3C
Коэф. распределения α_p	—	0,062	0	0
ε_0	—	120	280	80
ε_∞	—	3200	1880	1600
Энергия активации E, эВ	—	0,393	0,262	0,213
Время релаксации τ , с	—	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Кратность расщепленных Na позиций	2,17	2,21	—	
Симметрия	Фазы $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$			
Коэф. распределения α_p	Bв	—	R3C	R3C
ε_0	0	—	0	0
ε_∞	3	—		
Энергия активации E, эВ	180	—	2680	3600
Время релаксации τ , с	0,5	—	0,362	0,18
Кратность расщепленных Na позиций	10^{-6}	—	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
	1,7	—	—	

циентом распределения, что указывает на наличие ограниченного типа релаксаторов с разным временем релаксации в этой фазе. При переходе в суперионные b- и g-фазы коэффициенты распределения равны нулю, что свидетельствует об одинаковом времени релаксации для всех частиц.

С учетом уравнения (3), которое является более универсальным для описания процесса дисперсии диэлектрической проницаемости, эквивалентная схема диэлектрической а γ -фазы фосфата натрия – хрома, изображенная на рис. 2, а, соответствует более общей цепи, в которой сопротивление замещается импедансом (на рис. 2, а изображено пунктиром).

Поскольку в а γ -фазе $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ установлен набор времен релаксации, то определение этих параметров является затруднительным. Однако определение среднего значения времени релаксации частиц является вполне возможным, так как известны максимумы тангенса угла диэлектрических потерь для частотной зависимости $\text{tg } d$ ($\text{lg } w$) а γ -фазы фосфата натрия - хрома. Путем построения зависимости $\text{lg } w_{\text{max}} (1/T)$ можно определить энергию активации (E) и среднее время релаксации при нулевой температуре для этой фазы. Поскольку величина t представляет собой временную постоянную, характеризующую инерционность системы диполей, то установление рав-

новесного состояния связано с тепловым движением диполей и, следовательно, носит вероятностный характер, поэтому время релаксации может быть определено согласно [4] с помощью формулы Больцмана:

$$\tau = \frac{1}{2} \nu \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (4)$$

где ν – частота собственных колебаний диполей; $\exp\left(\frac{E}{kT}\right)$ – отражает вероятность преодоления дипольной частицей потенциального барьера высотой E, разделяющего диполи в их устойчивом состоянии; K – постоянная Больцмана.

Поскольку релаксационная поляризация отчетливо проявляется на монокристаллических образцах только в а'-фазе $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 1), то параметры этого процесса были определены указанными методами только для данной фазы и приведены в табл.

Параметры процесса релаксации для b- и g-фазы этого соединения были определены путем анализа частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Такими же методами были определены релаксационные параметры для а γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и представлены в табл.

Согласно структурным данным [5, 6] и экспериментальным характеристикам $\text{tg } (\text{lg } w)$, изображенным на рис. 1, можно заключить, что ди-

польное упорядочение катионов натрия в а-фазе $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ представляет собой систему связанных, малоподвижных диполей в моноклинно искаженном кристаллическом каркасе (пр. гр. P2₁/n). Такое представление согласуется с фактом удвоения объема элементарной ячейки (установленным рентгенографически) и неравновесным расщеплением части натриевых позиций (см. табл.). На это указывают стабильность диэлектрических параметров ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ при низких температурах во всем частотном диапазоне. Как следует из структурных данных, а'-фаза является моноклинной, хотя наблюдаются частичное разупорядочение катионов и перераспределение части ионов в расщепленных натриевых позициях. С этими изменениями можно связать наблюдаемые на рис. 1 релаксационную поляризацию ионов натрия и факт смещения центра окружности ниже оси абсцисс на диаграмме Коула–Коула (рис. 3). Как и в случае близкого изоструктурного аналога $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [7], специфика заселенности катионов натрия в полостях кристаллического каркаса фосфата натрия-хрома позволяет говорить о статистических натриевых диполях. Однако с учетом сверхструктурных рефлексов можно говорить о скомпенсированных статистических натриевых диполях.

Таким образом, процесс релаксационной поляризации, вызванный перемещением ионов натрия в полостях кристаллического каркаса, эквивалентен перебросу скомпенсированных ста-

тистических натриевых диполей через потенциальный барьер $E = 0,393$ эВ за среднее время $t = 3,5 \cdot 10^{-3}$ с.

С учетом представления такого взаимодействия электрических диполей в данной фазе этого соединения вполне приемлема эквивалентная схема данного образца, изображенная на рис. 2, поскольку щунтирующий конденсатор C_1 как раз и отражает взаимодействие релаксирующих частиц.

В данном случае для обсуждения модели процесса релаксационной поляризации целесообразно вести обычное уравнение суммарного дипольного момента диэлектрика, который можно записать в виде

$$\exp(-\Omega_0 t) \frac{d}{dt} \exp(-\Omega t) f(t) = 0, \quad (5)$$

где t – время; $f(t)$ – нормированная макроскопическая функция релаксации некоторой физической величины; W_0 – константа скорости релаксации.

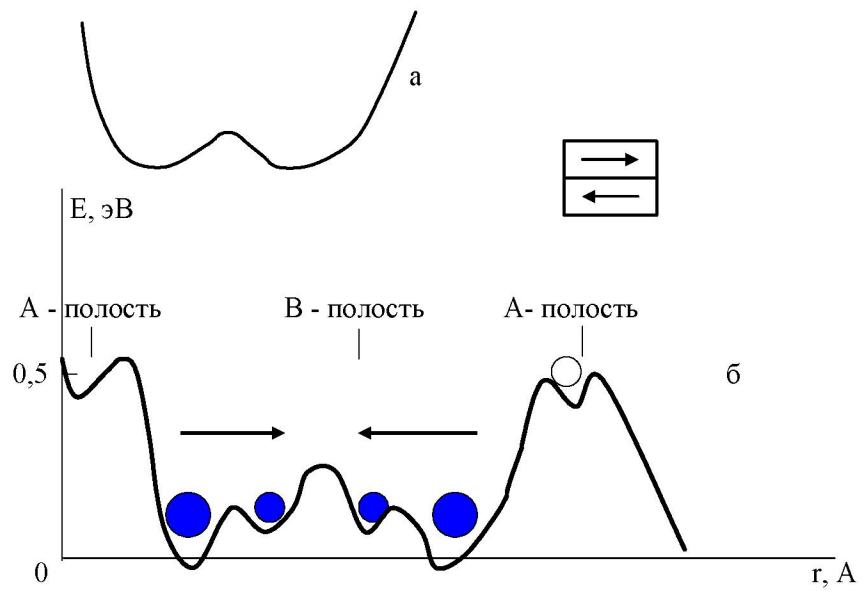
Согласно [8] функция релаксации $f(t)$ может быть выражена так:

$$f(t) = P(t)P(0), \quad (6)$$

где $P(t)$ – суммарный дипольный момент диэлектрика; W_0 – константа, описывающая взаимодействие макроскопического диполя с термостатом.

Системы, для которых релаксация на микроравнении может быть описана уравнением (4), при-

Рис. 4. Схематическое изображение:
а – потенциальной ямы с двумя положениями равновесия,
б – одномерной модели потенциального рельефа а'-фазы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.
Темные и светлые кружки – неравновесно расщепленные и нерасщепленные натриевые позиции соответственно.
Стрелки указывают на образование статистических натриевых диполей (в данном случае скомпенсированного диполя)



менима модель глубокой потенциальной ямы с двумя положениями равновесия или релаксатор Флериха (рис. 4, а). Основываясь на этой модели и модели, предложенной для диэлектрической *b*-фазы $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [9], а также данных по исследованию проводящих, диэлектрических свойств и структурных параметров *a*-фазы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, можно предложить модель двухминимумного потенциального рельефа вдоль канала проводимости для этой фазы (рис. 4, б).

На этом рис. 4 схематически изображено статистическое распределение катионов натрия с образованием скомпенсированного диполя за счет удвоения объема элементарной ячейки в В-полости регулярного кристаллического каркаса. Переход в *b*-фазу сопровождается частичным разрушением статистических натриевых диполей, о чем свидетельствуют высокая ионная проводимость [1], а также диэлектрические и структурные параметры.

Отметим, что эта фаза имеет такое же квазиромбоэдрическое строение, как и *b*-фаза $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, что однозначно следует из фазовой диаграммы системы $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [10]. Все это вполне согласуется с тем, что релаксаторами являются только «свободные» ионы натрия (коэффициент распределения равен нулю для этой фазы). Максимумы коэффициента диэлектрических потерь для этой фазы сдвинуты в область более высоких частот и выходят за пределы частотного диапазона наших исследований для монокристаллических образцов. Наблюдаемые на рис. 1, а «хвосты» кривых 7 и 8 тангенса угла диэлектрических потерь на частотной зависимости $\text{tg}\delta(\lg\omega)$ и кривые 6, 7 на рис. 1, б характеризуют процесс релаксационной поляризации ионов натрия в кристаллическом каркасе *b*-фазы с более низким потенциальным барьером. Кроме того, диэлектрические проницаемости для *b*- $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ при нулевой и бесконечной частоте, отражающие взаимосвязь ϵ_0 и ϵ_{∞} через диаграмму Коула–Коула, характеризуются меньшей окружностью (кривая 2 на рис. 3), чем в *a*-фазе этого соединения.

Отмеченные особенности для *b*-фазы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ проявляются в еще большей степени при переходе в ромбоэдрическую *g*-фазу (3 RC), обусловлены повышением симметрии кристаллического каркаса и полным разупорядочением скомпенсированных статистических натри-

евых диполей. Высокая подвижность и равномерное распределение ионов натрия по А- и В-полостям ромбоэдрического кристаллического каркаса создают все условия для протекания быстрых поляризационных процессов в области высоких частот.

Аналогичные процессы структурного разупорядочения имеют место и в фосфате натрия-скандия, приводящие к таким же релаксационным процессам, как и в фосфате натрия-хрома. Однако для *b*-фазы $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ характер поляризационных процессов указывает на то, что релаксаторами являются нескомпенсированные статистические натриевые диполи.

Таким образом, соединения из ромбоэдрического структурного типа NASICON при моноклинных искажениях кристаллического каркаса формируют статистические диполи двух типов: скомпенсированные и нескомпенсированные в зависимости от степени деформации полостей А и В.

Введение в кристаллический каркас $\{\text{Na}_3[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\Theta}$ М-катионов скандия деформирует структуру с образованием моноклинного искажения Вв. При этом происходит расщепление катионов натрия по двум неэквивалентным позициям с образованием нескомпенсированных статистических натриевых диполей. Как показывают эксперименты, в электрическом поле эти натриевые диполи релаксируют с временем $t = 10^{-6}$ с.

С введением в кристаллический каркас $\{\text{Na}_3[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\Theta}$ М-катионов хрома наблюдается более сильная деформация структуры, чем в случае М-катионов скандия, что можно связать с различием в размерах атомов скандия и хрома (см. табл.). Образование же скомпенсированных статистических натриевых диполей в структуре *b*- $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ можно связать с особыми свойствами переходных металлов.

Причем в случае образования скомпенсированных статистических натриевых диполей более применима модель процесса релаксации Дебая, а в случае нескомпенсированных натриевых диполей – модель Флериха, учитывающая наличие набора времен релаксирующих частиц. Однако вследствие эластичности кристаллического каркаса, которая проявляется при фазовых переходах, структурные искажения полностью снимаются при одновременном разрушении

статистических диполей. Для этих фаз характерна реализация быстрых поляризационных процессов, хорошо описывающихся моделью Дебая.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ногай А.С. Ионная проводимость монокристалла и керамики $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ // Вестник науки ААУ. Астана, 1998. Т. 11, № 1. С. 99-101.

2. Ногай А.С. Диэлектрические свойства суперионного проводника $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ // Материалы второй международной научно-практической конференции «Энергетика, телекоммуникации и высшее образование в современных условиях». Сборник научных трудов АИЭС. Алматы, 2000. Ч. 4. С. 183-185.

3. Хиттель А.Р. Диэлектрики и волны. М., 1960. 439 с.

4. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев, 1980. 398 с.

5. De La Rochere M., d'Yvoire F., Collin G., Boilot J.P. Nasicon TYPE MATARIALS - $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Se}, \text{Cr}, \text{Fe}$) $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ CORRLATIONS AND PHASE TRANSITIONS. Solid State Ionics, 1983. №9, 10. P. 825-828.

6. DYvoire F., Pintard-Serepel M., Bretey E., de La Rochere M. Phase transitons in 3D skeleton phas phatee $\text{A}_5\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ A=In, Na, Ag, K. M= Cr, Fe. Solid State Ionics. 1983. V. 9/10. P. 851-858.

7. Калинин В.Б., Лазоряк Б.И., Стефанович С.Ю. Фазо-

вые переходы в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и в родственных соединениях $\{[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]_{3\mu}\} //$ Кристаллография. 1983. Т. 28, вып. 2. С. 264-270.

8. Флерих Г. Теория диэлектриков. М.: Энергия, 1960. 249 с.

9. Ногай А.С., Диль А.Л., Зайнабидинов С.З. К вопросу о влиянии структурных факторов на ионную проводимость $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Труды Международного симпозиума, посвященного 100-летию К. И. Сатпаева. Алматы, 1999. Ч. 3. С. 106-109.

10. Ногай А., Калинин В.Б., Стефанович С.Ю., Шифрина Р.Р., Веневецев Ю.Н. Ионная проводимость и фазовые переходы в системе $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ // ЖХХ АН СССР. 1986. Т. 31, вып. 1. С. 181-185.

Резюме

Диэлектрик – супериондық откізгіш $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ -тік эквиваленттік схемасы қарастырылған, релаксациялық полярлану процесінің параметрлері анықталған және осы қосылудан диэлектрик қасиеттерді талдауы откізілген.

Summary

In given article are considered particularities of polarization phenomena in join $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, structured type NASICON. On base analysis features and parameters of the process relaxational polarizations in joining the structured type NASICON is revealed factors, explaining relaxational polarization in a- γ -dielectric and in β -conducting phase of the join from given structured type.