

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

УДК 537.226.4

О РОЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ БОРАТОВ

**Н. Д. Гаврилова, О. В. Димитрова, А. М. Лотонов, Н. Н. Моченова,
В. К. Новик**

*(кафедра физики полимеров и кристаллов; кафедра кристаллографии
и кристаллохимии; кафедра общей физики и волновых процессов)*

E-mail: lotonov@polly.phys.msu.ru

Впервые представлены результаты исследования дисперсии диэлектрической проницаемости и проводимости кристаллов, в которых водная компонента присутствует в различном виде: γ - HBO_2 , $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}[\text{B}_5\text{O}_8](\text{OH})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TRB}_6\text{O}_9(\text{OH})_3$ (TR — Tb, Tu). Данные соединения были синтезированы в гидротермальных условиях при $T = 270\text{--}280^\circ\text{C}$ и $P = 70\text{--}100$ атм. В зависимости от формы вхождения водной компоненты в структуру соединений наблюдается различное температурно-частотное поведение электрофизических свойств исследованных объектов. Измерения проведены в интервале частот $10^{-2} \div 10^6$ Гц и температур $-20 \div +140^\circ\text{C}$.

Хорошо известен обширный класс природных гидроборатов и безводных боратов (более 150 соединений), состоящих из анионов, из цепочек BO_3 — треугольников, BO_4 — тетраэдров, окруженных каркасом из катионов кальция, натрия, магния и т. д. (колеманит, боракс, улесит, иниоит, кернит, борациты и др.). В качестве кислородно-водородных группировок в их структуру входят OH и H_2O .

Проведенные измерения диэлектрических свойств (диэлектрическая проницаемость ϵ и электропроводность σ) колеманита, иниоита [1] показали, что в широком диапазоне частот и температур определяющую роль в их температурном поведении играет присутствие воды в решетке. В температурных интервалах, где обычно наблюдаются аномалии свойств воды (0, 40, 100°C), в гидроборатах также может иметь место максимум ϵ и σ , обусловленный перестройкой водородной подсистемы. Появление большого набора синтетических боратов с разными катионами позволило поставить вопрос: любые ли кислородно-водородные фрагменты структуры приведут к аномалиям ϵ и особенно σ в указанных температурных точках?

Объекты и методы измерения

Природные бораты образуются почти на всех этапах геологического цикла как в эндогенных, так и в экзогенных условиях. Известно более сотни боратных минералов. Бор концентрируется при постмагматических изменениях пород и легко выносится из экзо- и эндогенных систем. Основным источником боратных минералов являются вулканогенно-осадочные толщи и галогено-осадоч-

ные месторождения бора. Многие из них приурочены к соляным рассолам. Высокой летучестью простейших природных соединений определяется повышенная концентрация бора в осадочных породах и термальных водах. Именно в гидротермальных условиях происходит образование эндогенных месторождений бора.

Установлено, что в структурах минералов бор находится в тройной $[\text{BO}_3]^{3-}$ и четверной $[\text{BO}_4]^{5-}$ координации, а также их одновременной реализации. Соединения, в которых его координационное число (КЧ) равно 4, 3 или 3 и 4, отличаются друг от друга особенностями структуры, свойствами и условиями образования. Треугольные и тетраэдрические анионы бора в боратах могут присутствовать в виде островов или поликонденсироваться друг с другом (треугольник с треугольником, тетраэдр с тетраэдром) либо между собой (треугольники с тетраэдрами) в различных соотношениях, образуя таким образом димеры, кольца, цепи или ленты аналогично структурам силикатов [2].

В анионных радикалах сложного строения наряду с ионами O^{2-} также могут находиться группы $(\text{OH})^-$, Cl^- , F^- и др., а в том случае, если борокислородный радикал образован и В-треугольниками, и В-тетраэдрами, — молекулы H_2O . По содержанию кристаллизационной воды бораты разделяются на безводные и водные, причем в природе последние встречаются чаще [3].

По условиям образования бораты можно разделить на три типа: низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные. В низкотемпературной области ($0\text{--}50^\circ\text{C}$) кристаллизуются

водные бораты, содержащие наибольшее количество связанной воды и имеющие в кристаллической решетке островные формы борнокислых анионов. Этот тип боратов осаждается в процессе галогенеза из маточных растворов (минералы групп сассолина, иниоита, буры, улексита и др.), а также на ранних стадиях диагенеза (минералы групп стронциоборита, боркарита, сульфоборита и др.) и под действием гипергенных процессов (минералы групп макалистерита, витчита и др.). Для среднетемпературного интервала образования боратов (50–250 °С) характерны минералы с низким содержанием воды, образующие димерные, кольцевые, цепочечные и более сложно полимеризованные борнокислые полианионы. Бораты, относящиеся к этому типу, очень распространены в природе и могут быть генетически связаны с региональными галогенными формациями (минералы групп хильгардита, стронциоборита, борацита, витчита, ашарита, макалистерита, брайчит и др.), вулканногенно-осадочными формациями (минералы групп пандермита, иниоита, витчита, эзкуррита, джинорита и др.), известковыми и магнезиальными скарнами (минералы групп фроловита, ашарита, кернита и др.), а также пневматолитом и вулканическими эксгаляциями (минералы групп сассолина, сборжита, фторбораты: авогадрит, ферручит и др.). В высокотемпературном интервале (> 250 °С) осаждаются безводные боратные минералы, представленные орто-, пиро- и моноборатами, генетически связанные либо с известковыми и магнезиальными скарнами (минералы групп флюоборита, суанита, людвигита и др.), либо с пегматитами (минералы групп флюоборита, родицита и др.).

Надо отметить, что большинство природных боратов со сложными полианионами кристаллизуется в экзогенных условиях и в составе этих минералов одновременно присутствуют группы OH^- и молекулы воды.

Одним из простейших природных соединений бора, играющего большую роль в образовании боратов, является гидроксид $\text{B}(\text{OH})_3$, известный как минерал сассолин, обладающий свойствами слабой кислоты. При повышенных температурах $\text{B}(\text{OH})_3$ теряет воду с образованием сначала $\alpha\text{-HBO}_2$, представляющей собой тройные кольца, связанные между собой в слоистые молекулы водородными связями, затем $\beta\text{-HBO}_2$, имеющей цепочечное строение и содержащая наряду с В-треугольниками, В-тетраэдрами, и наконец $\gamma\text{-HBO}_2$ с каркасной структурой, образованной В-тетраэдрами. Таким образом, повышение температуры сопровождается потерей $\text{B}(\text{OH})_3$ молекул воды и благоприятствует процессу поликонденсации [2].

Гидротермальный метод основан на свойстве водных растворов растворять при высокой температуре и высоком давлении нерастворимые при обычных условиях вещества. Этим методом получено многообразие боратных соединений в разных темпера-

турных диапазонах, которые условно можно разделить на высоко- (> 300 °С), средне- (200–300 °С) и низкотемпературные (< 200 °С). Как и для природных боратов, для соединений, искусственно полученных гидротермальным способом, свойственны некоторые структурные особенности в зависимости от температуры образования. Для высокотемпературного интервала характерны безводные соединения с «простыми» боратными радикалами (орто-, дибораты и т. д.) [4], а водосодержащие соединения свойственны низкотемпературной области кристаллизации. Бораты, приуроченные к среднетемпературной области образования, по своему строению очень разнообразны благодаря разным способам объединения (В, О), образуя несколько десятков структурных типов, имеющих как треугольную, так и четырехугольную координацию бора, безводных или содержащих в своей структуре молекулярную воду и ОН-группы [3].

Боратные соединения, имеющие в своем составе воду, представляют интерес для изучения протонной проводимости. Среди водосодержащих боратов были выбраны кристаллы, в которых водная компонента присутствует в различном виде — $\gamma\text{-HBO}_2$, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}[\text{B}_5\text{O}_8](\text{OH})_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TRB}_6\text{O}_9(\text{OH})_3$ (TR — Tb, Tu). Данные соединения были синтезированы в гидротермальных условиях при $T = 270\text{--}280^\circ\text{C}$ и $P = 70\text{--}100$ атм.

В зависимости от формы вхождения водной компоненты в структуру соединений потеря воды в процессе нагрева образцов происходит при разных температурах. Для соединений с молекулами H_2O в межслоевом пространстве эта температура ниже, чем для соединений, в которых группы (ОН) участвуют в формировании каркаса. Например, $\text{La}[\text{B}_5\text{O}_8](\text{OH})_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ имеет значительное расстояние между «слоями», обширные полости заполнены молекулами воды [5], а в основе структуры $\text{TRB}_6\text{O}_9(\text{OH})_3$ (TR — Sm–Lu) с родственным борациту структурным типом лежит фундаментальный структурный гексагональный блок в виде кольца $[\text{B}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_3]^{9-}$ [6].

Для изучения влияния особенностей структуры кристаллов на их электрические свойства в широком диапазоне температур в настоящее время используются различные физические методы, чувствительные к изменению фазового состояния и позволяющие выявить связь между количеством кристаллизационной воды в структуре и величинами диэлектрической проницаемости и проводимости.

В этом плане перспективно использование релаксационных методов и в частности метода низкочастотной диэлектрической спектроскопии (область от инфра- до радиочастот). Существует несколько методов измерения диэлектрических характеристик материалов, но все они основаны на измерении комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$, где ϵ' определяется через емкость

$C = \epsilon' S / 4\pi d$ (S — площадь плоского образца, d — толщина пластины или пленки), а $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ определяется через тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$. Из зависимостей ϵ'' определена проводимость по формуле $\sigma = \epsilon'' \epsilon_0 \omega$, где ω — круговая частота, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная. Измерения диэлектрических характеристик осуществлялось на широкополосном диэлектрическом спектрометре фирмы Novocontrol с системой автоматического сбора данных с последующей цифровой обработкой на ЭВМ.

В наших экспериментах частота подаваемого на образец электрического поля изменялась от 10^{-1} до 10^6 Гц, а диапазон температур составлял от -20°C до $+140^\circ\text{C}$ со стабилизацией в каждой точке не хуже $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Образцы представляли собой кристаллический порошок.

Результаты и обсуждение

Измерения синтетических кристаллических порошков производились при температурах от -50°C до 140°C после быстрого охлаждения от комнатной температуры в режиме стабилизации температуры через 3°C . Полученные трехмерные температурно-частотные зависимости (рис. 1) анализировались с использованием фрактальной концепции [7]. Основной целью являлось сравнение результатов температурного и частотного поведения объектов, содержащих кристаллизационную воду и ОН-группы (Са и La) гидробораты и не содержащих H_2O , а только (ОН)⁻ Ти и Тв-бораты (рис. 2 и рис. 3а, б). Для сравнения приведены данные частотной зависимости σ инионита — природного минерала состава $\text{CaV}_3\text{O}_9(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4).

Основные выводы, полученные в результате эксперимента с кальциевым гидроборатом, следующие:

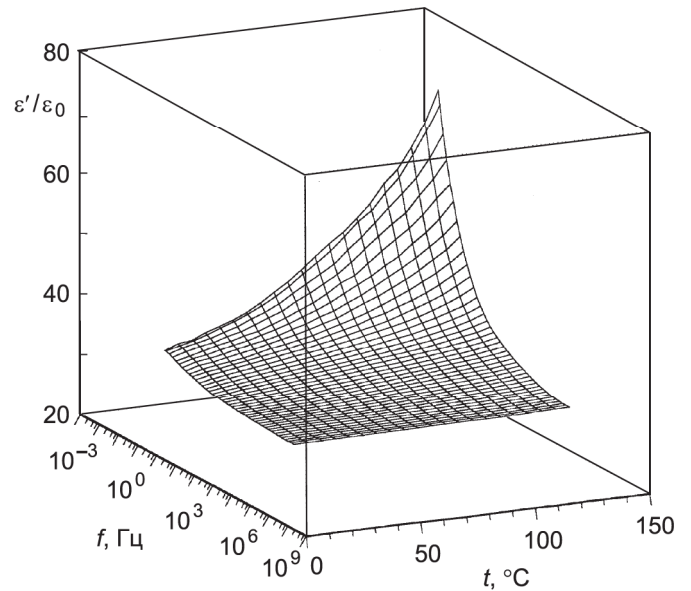


Рис. 1. Температурно-частотная зависимость диэлектрической проницаемости синтетических кристаллов кальциевых гидроборатов

— ϵ' (рис. 1) изменяется в интервале $-50 \div 140^\circ\text{C}$ от ~ 20 до 80 при низких частотах и практически постоянно при частотах выше 10^3 Гц;

— ϵ' слабо изменяется при температурах вблизи 0°C и ниже, и начинает расти от частоты при температурах выше 40°C и увеличивается в $4 \div 5$ раз выше 100°C в диапазоне частот $10^{-2} \div 10^6$ Гц;

— проводимость $\sigma(\omega)$ в интервале $10^{-2} \div 10^6$ Гц плавно нарастает за исключением $3 \cdot 10^4 \div 6 \cdot 10^4$ Гц, где имеет место скачок вверх. Фрактальный характер зависимости проявляется в квазилинейном поведении с наклоном $s \sim 0.6 \div 0.8$, что отвечает прыжковому механизму проводимости, присущему большинству кристаллов с водородными связями

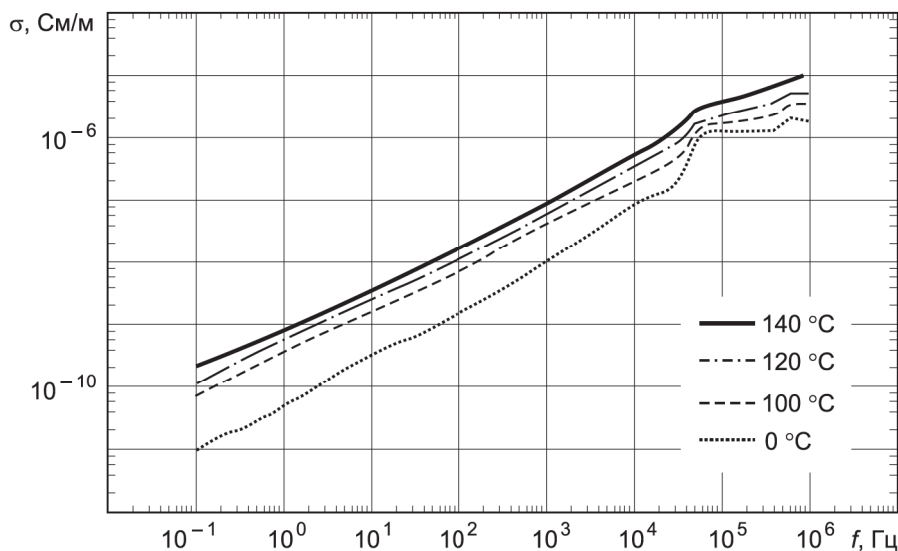


Рис. 2. Частотная зависимость проводимости синтетических кальциевых гидроборатов при разных температурах (температуры указаны рядом с кривыми)

и ионным характером электропроводности. При частоте 10^6 Гц величина $\sigma \sim 10^{-5}$ См/м.

Сравнение кальциевого гидробората и лантанового показывает (рис. 3, а, б):

— более сильное возрастание ε от частоты (при 20°C от 6 до 130) при изменении частоты от 10^0 до 10^{-1} Гц, что похоже на аналогичное поведение ε в H_2O (при 20°C);

— значительный интервал линейного хода $\lg\sigma(\lg\omega)$ с наклоном $s \sim 0.7 \div 0.8$ (от $10^2 \div 10^6$ Гц), отражающий прыжковый характер ионной (скорее всего протонной) проводимости, также присущей большинству объектов с водородными связями. При 10^6 Гц $\sigma \sim 10^{-5}$ См/м.

Отличительной особенностью кальциевого и лантанового боратов от природного инионита является отсутствие аномалии σ и ε в области $90 \div 100^\circ\text{C}$,

где в инионите происходит потеря воды (рис. 4). Можно сделать предположение, что выращивание искусственных гидроборатов выше 280°C может быть причиной более сильных связей H_2O с каркасом по сравнению с природными минералами.

И наконец, сравнение безводных боратов Ти и Тб показывает (рис. 3, а, б):

— очень слабую частотную зависимость ε от температуры: у кристаллов Ти менее 10% и чуть больше в образце Тб, где возрастание ε от 26 до 40 следует отнести за счет остатков воды, захваченной из маточного раствора при кристаллизации;

— частотная зависимость проводимости также подчиняется фрактальной зависимости $\lg\sigma = s \lg\omega$ и имеет $s \sim 0.8$ в интервале $10^1 \div 10^6$ Гц для Тб и $10^1 \div 10^5$ Гц для Ти, для последнего также имеет место скачок σ при $3 \cdot 10^4 \div 5 \cdot 10^4$ Гц, причину

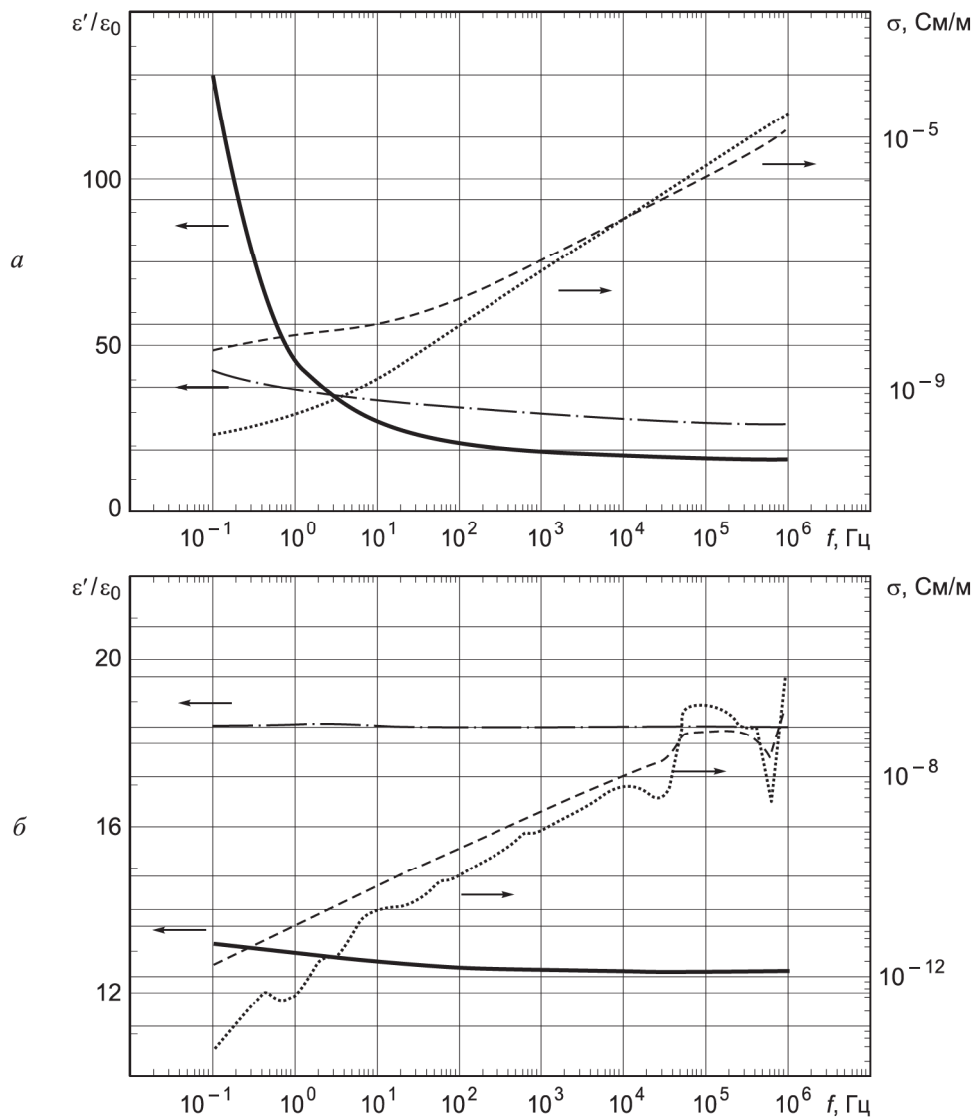


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости синтетических кристаллов при 20°C : (а) гидробората лантана (сплошная линия — ε , штриховая — σ), бората тербия (штрихпунктир — ε , пунктир — σ); (б) бората тулия (сплошная линия — ε , штриховая — σ), γ -борной кислоты (штрихпунктир — ε , пунктир — σ)

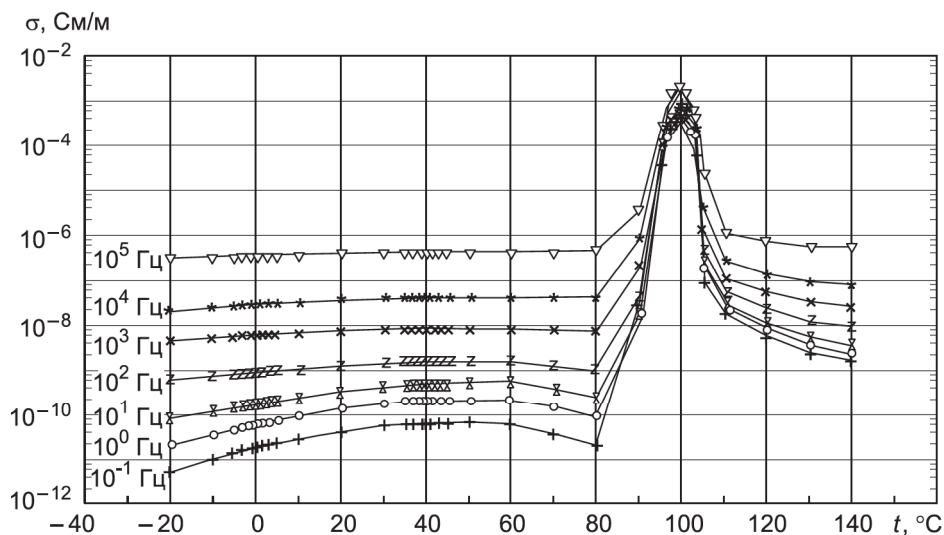


Рис. 4. Температурная зависимость монокристаллов природного гидробората кальция (иниита) при различных частотах (значения частот указаны вблизи кривых)

которого мы определить не можем. При 10^6 Гц для бората Тu $\sigma \sim 10^{-8}$ См/м. При частоте 10^6 Гц (температура 20°C) величина σ для образцов Тb выше на 2 порядка, что также возможно связано с остаточной водой при кристаллизации.

Заключение

В результате измерений проводимости диэлектрической проницаемости ϵ на частотах $10^{-1} \div 10^6$ Гц в интервале температур $-50 \div 140^\circ\text{C}$ установлено:

— в гидроборатах Са и La имеет место возрастание ϵ' и σ при повышении частоты до 10^6 Гц. Проводимость на максимальной частоте достигает 10^{-5} См/м, ϵ' до 40°C меняется с частотой слабо;

— у боратов Тu, Тb и γ -борной кислоты диэлектрическая проницаемость незначительно зависит от температуры. При частоте 10^6 Гц и комнатной температуре электропроводность тулиевого бората $\sigma \sim 10^{-8}$ См/м, такая же у γ -борной кислоты, а у тербиевого бората на 1–2 порядка больше. Для измеренных гидроборатов и боратов Тu и Тb

получена линейная зависимость $\lg \sigma = s \lg \omega$. Наклон $s \sim 0.8$, т.е. имеет место прыжковый механизм σ [7].

Работа по синтезу кристаллов выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант 05-03-32154).

Литература

1. Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Антоненко А.А. // Неорг. матер. 2006. **42**, № 7. С. 858.
2. Годовиков А.А. Минералогия. М., 1983.
3. Гюде Г.К. Бораты щелочноземельных металлов. Рига, 1986.
4. Некрасов И.Я., Григорьев А.П., Григорьева Т.А. Изучение высокотемпературных боратов. М., 1970.
5. Иванова А.Г., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Моченова Н.Н. // Журнал неорганической химии. 2006. **51**, № 6. С. 932.
6. Белоконева Е.Л., Иванова А.Г., Стефанович С.Ю. и др. // Кристаллография. 2004. **49**, № 4. С. 682.
7. Jonscher A.K. Universal relaxation law. L., 1996.

Поступила в редакцию
04.04.2007