

03;05.2

## Перенос дефектов по цепочкам воды в гидрате сульфата меди

© Б.М. Горелов, К.П. Конин

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

E-mail: user@surfchem.freenet.kiev.ua

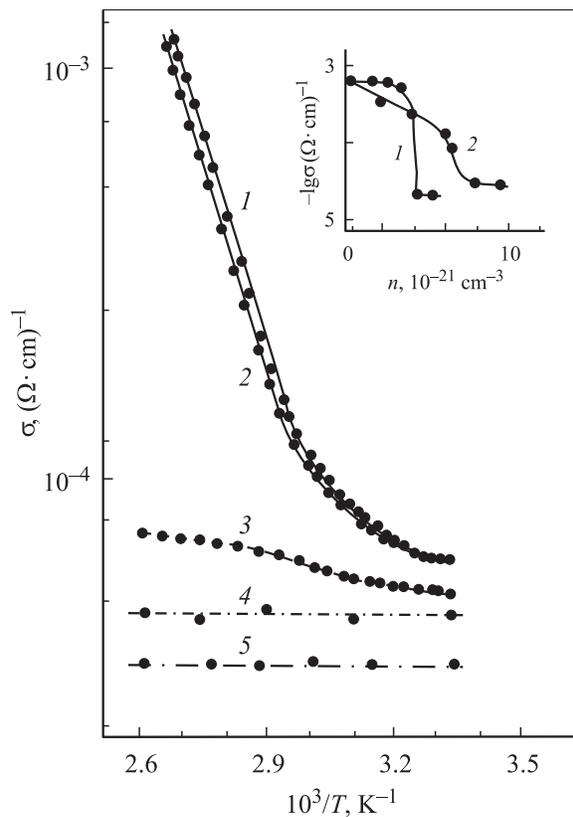
Поступило в Редакцию 2 марта 2004 г.

В окончательной редакции 21 мая 2004 г.

Показано, что в кристаллогидрате  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в сверхвысокочастотном электромагнитном поле имеет место поглощение, обусловленное переносом ионных дефектов по цепочкам молекул воды в кристаллической решетке. Цепочки образуют молекулы, локализованные вблизи атомов Cu в двух неэквивалентных междоузлиях. В цепочках проявляются две полосы поглощения, которые связываются с переносом ионных дефектов разного типа.

Известно [1], что по цепочкам молекул воды, удерживаемых водородными связями (нити Бернала–Фаулера), возможен перенос протона в виде ионных дефектов  $\text{H}^+$  (или  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и  $\text{OH}^-$ . Нити, устойчивые относительно действия температуры, могут образоваться в водных системах вблизи поверхности твердых тел и в кристаллах льда. Проводимость по таким нитям определяется структурным совершенством и вероятностью нахождения носителей заряда на концах цепочек. Естественно предположить, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  могут построить устойчивые нити и в кристаллической решетке других твердых тел. Так, в гидрате  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  проводящие цепочки могут образовать молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , которые связаны водородными связями с атомным окружением и локализованы вблизи атомов Cu [2]. Локализация вблизи катионов может способствовать диссоциации молекул [1], появлению носителей заряда на концах нитей и стимулировать проводимость.

В настоящей работе исследован перенос ионных дефектов по водным цепочкам в кристаллогидрате  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в сверхвысокочастотном электромагнитном поле. Излучались дисперсные образцы со средним размером частиц  $\sim 10 \mu\text{m}$  и насыпной плотностью  $1.1\text{--}1.3 \text{ g/cm}^3$  до и после термического и радиационного ( $\gamma$ -облучения при комнатной температуре от источника  $^{60}\text{C}$ ) разрушения цепочек. Измерялись



**Рис. 1.** Температурные зависимости проводимости до и после термического удаления  $8 \cdot 10^{20}$  (1),  $2.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (2) молекул  $\text{H}_2\text{O}$  из первого связанного состояния и  $6.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (3) молекул из первого и второго связанных состояний,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4) и  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5). На вставке — зависимости проводимости при  $T = 82^\circ\text{C}$  от числа молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , термически удаленных из первого связанного состояния (1) и первого и второго состояний (2).

проводимость и коэффициент отражения в диапазоне частот 8–12 НГц методом короткозамкнутой линии с помощью индикатора Я2Р-67.

Проводимость исходных образцов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  характеризуется резким ростом в области температур  $T \geq 25^\circ\text{C}$  (рис. 1). При  $T \geq 50^\circ\text{C}$  поведение  $\sigma(T)$  можно представить в виде  $\sigma(T) = C \exp(-E/kT)$ ,

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $C = 6.0 \cdot 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,  $E = 0.65 \text{ eV}$ . В кристаллической решетке  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  содержится три связанных состояния молекул воды, которые удаляются при отжиге образцов при температурах  $\sim 95, 110$  и  $240^\circ\text{C}$ . В двух первых состояниях молекулы (по  $\sim 5.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) локализованы вблизи атомов Cu (0,0,0) и Cu (1/2,1/2,0), а в третьем состоянии — вблизи атомов O группы  $\text{SO}_4$  [2]. Удаление молекул  $\text{H}_2\text{O}$  из первого состояния не влияет на  $\sigma(T)$ , пока число молекул, заполняющих состояние,  $n \geq 2.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (рис. 1, кр. 2). С ростом числа удаленных молекул  $\sigma(n, T)$  скачкообразно падает, величина скачка с понижением  $T$  уменьшается, и при  $n < 2.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$   $\sigma(n, T)$  не зависит от  $T$ , хотя в решетке молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  находятся в трех связанных состояниях (рис. 1, вставка, кр. 1). Одновременное удаление молекул  $\text{H}_2\text{O}$  из двух связанных состояний при нагреве образцов до  $115^\circ\text{C}$  приводит к падению  $\sigma(n, T)$  и ослаблению скачкообразного изменения с температурой (вставка на рис. 1, кр. 2). Так, если в двух состояниях находятся  $4.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  молекул, то поведение  $\sigma(T)$  описывается параметрами  $C = 2.2 \cdot 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,  $E = 0.04 \text{ eV}$  (рис. 1, кр. 3). Кроме того, после отжига воды из первого и второго состояний  $\sigma$  соединений  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  не меняется с температурой (рис. 1, кр. 4, 5).

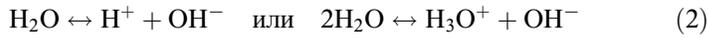
Таким образом, молекулы воды стимулируют резкий рост проводимости, когда занимают два неэквивалентных междоузлия решетки вблизи атомов Cu и их количество не менее  $(2.3-3.5) \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Скачкообразное поведение и резкий рост  $\sigma(n, T)$  свидетельствуют, что поглощение поля не связано с переходами в диполях  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ . В случае дипольных переходов проводимость

$$\sigma(\omega) = \frac{n\mathbf{D}^2}{3kT} \frac{1}{1 + \exp(W/kT)} \frac{\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1)$$

где  $n$  — концентрация диполей,  $\mathbf{D}$  — дипольный момент,  $W$  — энергия дипольного перехода,  $\tau$  — время релаксации [3], пропорциональна  $n\mathbf{D}^2$  и практически постоянна в интервале температур  $20 \leq T \leq 120^\circ\text{C}$ . Дипольное поглощение, вероятно, определяет постоянную величину  $\sigma(n, T)$  после отжига воды из связанных состояний.

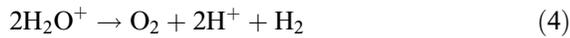
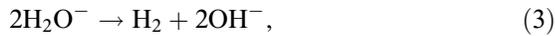
При заполнении молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  двух типов междоузлий решетки резкий рост  $\sigma(n, T)$  имеет место, когда число молекул в междоузлиях, при постоянных решетке  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   $6-10 \text{ \AA}$  [2], достаточно для создания непрерывных цепочек молекул в объеме кристаллов. Кроме

того, протонный перенос проявляется, когда  $T \geq 25^\circ\text{C}$ , что можно связать с началом диссоциации молекул воды в кулоновском поле катионов  $\text{Cu}^{2+}$  как



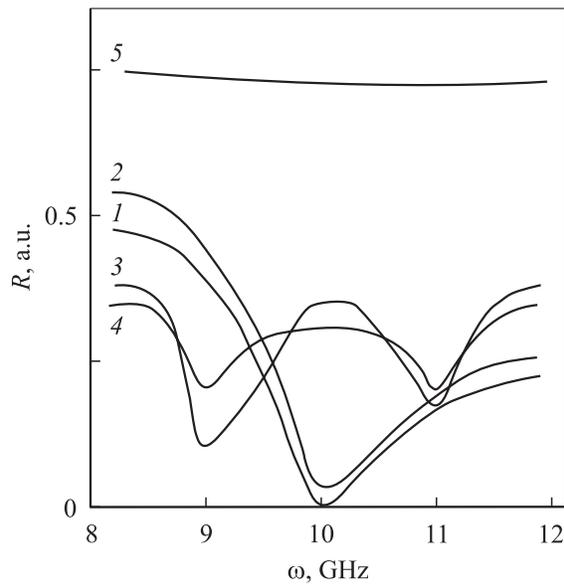
и образованием на концах цепочек ионных дефектов двух видов. Проводящие нити построены молекулами двух состояний, локализованных вблизи атомов Cu. В создании цепочек, по-видимому, участвует часть молекул первого связанного состояния, так как  $\sigma$  не меняется при изменении  $n$  в интервале  $n > 2.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Одновременное термическое удаление молекул из двух состояний ведет к понижению  $\sigma(n, T)$ , по-видимому, из-за разрыва цепочек и уменьшения числа проводящих нитей.

Разрывы проводящих нитей можно создать с помощью  $\gamma$ -облучения. Известно [4], что соли гидратов устойчивы относительно разложения при облучении дозами  $D \leq 1.5 \text{ MGy}$ . Поэтому облучение малыми дозами  $D \leq 150 \text{ kGy}$ , не разрушая решетку гидрата, стимулирует радиолит кристаллизационной воды как [5]



с образованием разрывов цепочек и одного ионного дефекта  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  на концах нитей.

Действие облучения ослабляет поглощение электромагнитного поля и сходно с влиянием термического удаления молекул  $\text{H}_2\text{O}$  одновременно из первого и второго связанных состояний (рис. 2). При этом, если в образцах  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  до и после облучения дозами 0.1–1 kGy проявляется одна полоса поглощения с максимумом при  $\omega = 10 \text{ GHz}$  (рис. 2, кр. 1, 2), то в интервале 10–50 kGy разрешаются две полосы, разделенные энергетическим интервалом  $\hbar\omega \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$ , которые наблюдаются при комнатной температуре, и их интенсивность растет с температурой (рис. 2, кр. 3, 4). Поведение  $\sigma(T) = C \exp(-E/kT)$  на частотах 9.5 и 11 GHz характеризуется параметрами соответственно  $C = 4.1 \cdot 10^{-3}$  и  $3.7 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,  $E = 0.16$  и  $0.09 \text{ eV}$ . Увеличение  $D$  до 150 kGy подавляет поглощение и рост  $\sigma$  с температурой, что свидетельствует о разрушении водных цепочек и отсутствии протонного переноса (рис. 2, кр. 5).



**Рис. 2.** Спектры отражения при температуре  $80^{\circ}\text{C}$  после  $\gamma$ -облучения дозами 0.1 (1), 1 (2), 10 (3), 50 (4) и 150 (5) kGy.

Появление двух полос поглощения после облучения можно связать с образованием одного типа ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  на концах цепочек и разделением цепочек на два вида, по которым переносится соответственно положительный или отрицательный заряд. В исходных образцах оба типа ионных дефектов локализованы на концах цепочки, и в переносе, по-видимому, участвует более подвижный ион  $\text{H}^+$  и один тип заряда.

Поскольку интервал энергий, разделяющий полосы поглощения,  $\hbar\omega \ll kT$ , то различия в энергии из-за разной конфигурации молекул в цепочках и полоса разрешенных энергий протонов при переносе в цепочках значительно меньше  $kT$ . Тепловые колебания атомов решетки и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , вероятно, не влияют на энергетический спектр носителей в нитях. Рост  $\sigma$  с температурой указывает, что в интервале обратимого изменения  $\sigma(T)$ , ограниченного температурой десорбции воды из первого связанного состояния, структура цепочек

не разрушается при повышении  $T$ . Повышение  $\sigma$  с температурой можно связать с увеличением числа дефектов на концах нитей, из-за роста вероятности и выхода реакции диссоциации (2), и подвижности протонов в цепочке. Так, в солитонной модели протонного переноса при устойчивой конфигурации цепочек скорость переноса протона

$$k_0 = \omega_0 \exp(-E_s/kT), \quad (5)$$

где  $\omega_0$  — параметр, зависящий от высоты барьера между молекулами,  $E_s$  — энергия солитона [1], что может привести к росту подвижности и  $\sigma$  с температурой.

Отметим, что поведение  $\sigma(T)$  можно связать с переносом заряда ориентационными дефектами Бьерума, который имеет активационный характер и сопровождается вращением молекул воды [1]. Однако связь  $\sigma$  с миграцией ориентационных дефектов маловероятна, так как в кристаллической решетке  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в интервале температур 20–88°C вращения молекул воды не наблюдается [2].

Таким образом, в  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  перенос ионных дефектов в цепочках молекул воды проявляется при условии, что в кристаллической решетке молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  заполняют два неэквивалентных междоузлия вблизи атомов  $\text{Cu}$  при концентрации не менее  $1.7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  молекул в каждом типе междоузлий. Перенос усиливается с ростом температуры, и ширина энергетического спектра заряда, переносимого в нитях, по видимому, менее  $10^{-6} \text{ eV}$ .

## Список литературы

- [1] Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. Киев: Наукова думка, 1991. 672 с.
- [2] Vason G.E., Curry N.A. // *Proceed. Roy. Soc. Ser. A.* 1962. Т. 266. N 1324. P. 95–108.
- [3] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических твердых телах. М.: Мир, 1974. 472 с.
- [4] Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. 448 с.
- [5] Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия. М.: Атомиздат, 1974. 415 с.