

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ФЕРРИСИЛИКАГЕЛЕЙ

Г. М. Козуб, В. А. Тищенко, И. П. Белецкий, В. И. Зарко, А. А. Чуйко

Дисперсный диоксид кремния различных модификаций (силикагель, аэросил) относится к числу широкозонных полупроводников и находит широкое практическое применение. Ширина запрещенной зоны SiO_2 , согласно литературным данным, составляет от 8 до 13 эВ, и в чистом виде оксид является изолятором. Однако обычно силикагели содержат в своем составе примеси металлов, которые обеспечивают измеримую проводимость ионного типа. В реальных условиях поверхность кремнезема гидратирована, и проводимость возрастает в результате переноса протона на поверхностном слое воды [1].

Исследование потенциала поверхности SiO_2 , определяемого дипольными моментами поверхностных гидроксильных групп, показало [2], что вблизи поверхности имеется узкая ($\sim 0,5$ эВ) зона проводимости для инжектированных электронов. В связи с этим в реальных условиях возможно проявление наряду с ионной и электронной составляющей проводимости в силикагелях, содержащих примеси, и в модифицированных кремнеземах.

Изучение электропроводности σ таких твердых тел может дать существенную информацию об участии носителей заряда (ионов или электронов) в химических процессах на поверхности.

В работе исследована электропроводность полученных в лабораторных условиях силикагелей — исходного и содержащих различные количества (0,1; 5 и 20 % по массе) примесей железа (феррисиликагелей). Способ получения образцов описан в [3]. Электрическое сопротивление измеряли на порошкообразных образцах и спрессованных в виде таблеток цилиндрической формы диаметром 0,5 и толщиной 0,2—0,3 см.

В случае порошкообразных образцов навеску засыпали в керамическую трубку и с торцов прижимали с помощью пружины электроды из нержавеющей стали. Электросопротивление измеряли прибором ВК-7—9. На образцы в виде таблеток наносили либо контакты из аквадаговой пасты, либо напыленные в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. серебряные контакты. Образец зажимали в держатель из нержавеющей стали. Измерения проводили в интервале температур от комнатной до 500° на воздухе и в вакууме.

Для отдельного определения электронной (σ_e) и ионной (σ_i) составляющих проводимости применяли метод блокирующих электродов [4], суть которого заключалась в нанесении контактов, блокирующих ионный ток и не препятствующих переносу электронов. Измеряя проводимость образца в начальный момент времени $\sigma(0)$ и при установившемся значении тока $\sigma(\infty)$, можно разделить ионную и электронную составляющие: $\sigma(0) = \sigma_e + \sigma_i$, $\sigma(\infty) = \sigma_e$.

Линейность вольт-амперных характеристик исследованных нами образцов наблюдалась при напряжениях до 0,8 В. В качестве рабочего напряжения выбрано значение 0,1 В. Исследование временных зависимостей тока показало, что стационарное значение тока в образце устанавливается в течение 10—12 мин. Для определения σ выбрано время 15 мин; $\sigma(\infty)$ определяли при постоянном токе в режиме заданного напряжения с помощью приборов ППТВ-1 с гальванометром М-25. $\sigma(0)$ измеряли при переменной частоте 3 кГц [4].

В образце исходного силикагеля измеримая проводимость наблюдалась только при первом нагреве образца с аквадаговыми контактами. При последующих нагревах и на образце с серебряными контактами электропроводность ничтожно мала и в пределах возможностей измерительной схемы ($3 \cdot 10^7$ Ом) не регистрировалась. Наличие 0,1 % железа не приводит к заметному изменению σ .

Зависимость электросопротивления порошкообразного образца SiO_2 с 20 % железа от температуры при постоянном токе проходит через максимум и аналогична приведенной на рис. 1. Максимальное значение сопротивления соответствует температуре 100—130°. При охлаждении оно возрастает до максимального и остается таким при комнатной температуре. Аналогичное действие оказывает вакуумирование

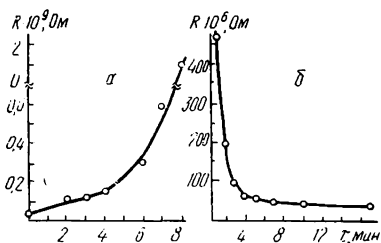
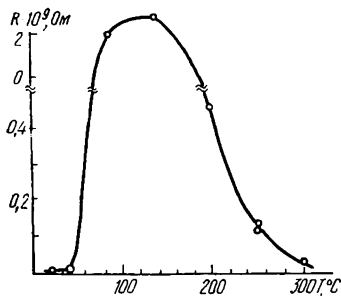


Рис. 1. Изменение электрического сопротивления образца $\text{SiO}_2 + 20\% \text{ Fe}$ при нагреве на воздухе.

Рис. 2. Изменение электрического сопротивления образца $\text{SiO}_2 + 20\% \text{ Fe}$ при комнатной температуре в процессе откачки (а) и при продувке воздухом с парами воды (б).

образца при комнатной температуре (рис. 2, а). Такое изменение сопротивления можно объяснить удалением сорбированной на поверхности образца воды. Действительно, при продувке предварительно про-

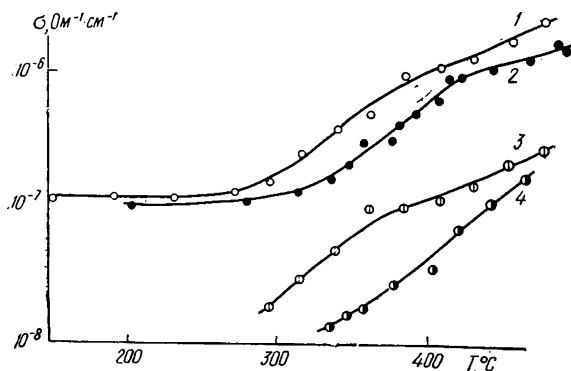


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности образца $\text{SiO}_2 + 5\% \text{ Fe}$ на воздухе и в вакууме соответственно: 1, 2 — суммарная $\sigma_e + \sigma_i$; 3, 4 — электронная σ_e .

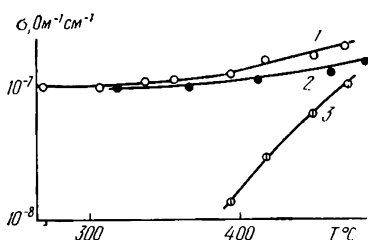


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности образца $\text{SiO}_2 + 20\% \text{ Fe}$: 1, 2 — суммарная $\sigma_e + \sigma_i$ соответственно на воздухе и в вакууме; 3 — электронная σ_e в воздухе.

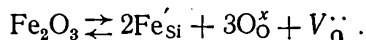
гретого до 500° или вакуумированного при комнатной температуре образца воздухом, насыщенным парами воды, электросопротивление значительно уменьшается (рис. 2, б). Сопоставляя эти данные с литературными [5], приходим к выводу, что наблюдаемые изменения сопротивления обусловлены наличием физических сорбированной воды.

На рис. 3 и 4 показано изменение электропроводности феррисиликгелей с содержанием 5 и 20 % железа. Эти образцы предварительно прокаливали на воздухе при 700° и вакуумировали в процессе нанесения серебряных контактов. После аналогичной обработки образец SiO_2 без примеси железа практически не проводит ток. Как видно из рисунков, суммарная проводимость образца с 5 % железа при температурах выше 300° возрастает, при этом становится заметной электронная составляющая проводимости. На образце с 20 % железа электронная составляющая регистрируется при более высокой температуре.

Введенное в силикагель железо, как показано в [3], находится частично в виде оксида (гидроксида) на поверхности и частично в виде

ионов Fe^{3+} , замещающих кремний в матрице SiO_2 . Соотношение между этими разновидностями различно в зависимости от концентрации железа. Ионная проводимость феррисиликагелей может быть объяснена присутствием в образцах подвижных ионов железа. Полученные данные свидетельствуют о том, что количество таких ионов в образце с 5 % железа больше, чем с 20 %.

При замене иона Si^{4+} на Fe^{3+} в матрице SiO_2 образуется отрицательно заряженный дефект. Из условия электронейтральности этот дефект должен компенсироваться положительным зарядом, который создают кислородные вакансии V_O [6]:



В такой дефектной структуре образца при повышенных температурах возможна электронная проводимость. Для образца с 20 % железа электронная составляющая изменяется более чем в два раза (от 0,14 до 0,3) в интервале температур 395—470°, в то время как общая проводимость изменяется незначительно.

В образцах феррисиликагелей, имеющих достаточно высокую концентрацию примеси Fe^{3+} , образуются кластеры гидроксида железа $Fe_xO_y \cdot nH_2O$ [3]. В окислах железа механизм проводимости связан с переносом электрона. В феррисиликагелях с большим содержанием примесных ионов железа при высоких температурах становится возможным перенос электронов между расположенными на поверхности островками окисла железа через имеющуюся приповерхностную транспортную зону, существование которой показано в [2]. Однако после термовакуумирования образца с 20 % железа при повышенных температурах электронная проводимость не наблюдается: происходит как бы разрыв цепи для электронного тока.

Наличие в широкозонных полупроводниках — феррисиликагелях электронной компоненты проводимости может представлять интерес при выяснении механизма действия катализаторов на их основе.

1. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках.— М.: Наука, 1979.— 233 с.
2. Миронов С. Л., Горлов Ю. И., Чуйко А. А. Адсорбционный потенциал и электрофизические свойства поверхности двуокиси кремния.— Укр. физ. журн., 1979, 24, № 17, с. 983—989.
3. Белецкий И. П., Горлов Ю. И., Чуйко А. А. Спектры ЭПР примесных ионов Fe^{3+} в силикагелях.— Теорет. и эксперим. химия, 1980, 16, № 2, с. 273—275.
4. West P. W., Tallan N. M. High-temperature transference number determinations by polarization measurements.— J. Appl. Phys. 1965, 36, N 2, p. 543—547.
5. Полевая десорбция воды с поверхности кремнезема и строение его гидратного покрова / Ю. И. Горлов, В. Г. Головатый, М. М. Конопля, А. А. Чуйко.— Теорет. и эксперим. химия, 1980, 16, № 2, с. 202—207.
6. Atkinson A., Gardner J. W. The diffusion of Fe^{3+} in amorphous SiO_2 and the protective properties of SiO_2 layers.— Corrosion Sci., 1981, 21, p. 49—58.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев

Поступила 14.06.82