

05;11;12

## Динамическая проводимость, стимулированная кристаллизационной водой

© Б.М. Горелов, К.П. Конин, Д.В. Морозовская

Институт химии поверхности АН Украины,  
252022 Киев, Украина

(Поступило в Редакцию 20 июля 1999 г.)

В пероксиде и оксиде бария при допировании молекулами воды обнаружено скачкообразное увеличение динамической проводимости до  $\sim 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , которое происходит при наличии двух молекул в неэквивалентных междуузлиях кристаллической решетки и их концентрации  $n_t \geq 2.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . При  $n > n_t$  проводимость не зависит от числа молекул в решетке и характеризуется температурной зависимостью вида  $\sigma(T) = C_1 \exp(-E_1/kT) + C_2 \exp(-E_2/kT)$ . Поведение  $\sigma(n, T)$  обусловлено захватом электронов, образующихся при диссоциации молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , на локальные уровни и двумя видами перескоков носителей между локализованными и делокализованными состояниями.

### Введение

Молекулы воды являются поглотителями электромагнитного излучения в широком спектре частот. Естественно предположить, что введение молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллическую решетку полярных диэлектриков, таких как пероксид или оксид бария, может стимулировать поглощение сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного поля диэлектриком. При этом возможны несколько механизмов усиления поглощения. Один из них — когда проводимость обусловлена поглощением энергии локализованными в решетке диполями  $\text{H}_2\text{O}$  [1]

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

где  $n$  — концентрация диполей,  $\mathbf{D}$  — дипольный момент,  $T$  — температура,  $\omega$  — частота,  $\tau$  — время релаксации,  $W$  — разность энергий при дипольном переходе, и пропорциональна числу диполей. Два других вероятны, если в кристаллическом поле диэлектрика молекулы воды диссоциируют по схемам



с образованием ионов водорода, гидроксила и гидроксония, которые могут являться носителями тока и, как  $\text{OH}^-$ , обладать дипольным моментом. В этих случаях поглощение СВЧ поля можно связать как с переходами ионов в решетке, так и в ионных диполях. Кроме того, образование донорных и акцепторных центров в кристаллической решетке может привести к появлению носителей тока в электронном спектре, например, при захвате одного или двух электронов катионами  $\text{Ba}^{2+}$  или дырок ионами  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ . Поскольку в решетке молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и продукты их диссоциации локализованы случайным образом и, вероятно, поляризуют решетку, то это может привести, с одной стороны, к локализации носителей, а с другой стороны, к образованию поляронов. Кроме того, если в результате диссоциации молекул  $\text{H}_2\text{O}$

появляются свободные или локализованные носители, то можно предположить, что с ростом числа молекул в решетке возможен переход диэлектриков в металлическое состояние.

Целью настоящей работы было исследование динамической проводимости пероксида и оксида бария, стимулированной молекулами воды. Допирование соединений бария молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  проводилось при адсорбции в парах воды. В кристаллической решетке молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  локализованы в междуузлиях, образуя два связанных состояния, роль которых в стимуляции проводимости может быть различна. Поэтому в начале работы рассмотрена адсорбция воды и эволюция связанных состояний, а затем их связь с проводимостью, концентрационные и температурные зависимости проводимости. Измерения выполнены методами термогравиметрического (ТГ), дифференциального теплового (ДТА) анализа и динамической проводимости.

### Образцы и методика эксперимента

Исследовались особо чистые дисперсные образцы пероксида и оксида бария со средним размером частиц  $\sim 10 \mu\text{m}$  и удельной поверхностью  $\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ . Адсорбция молекул воды проводилась при температуре  $21^\circ\text{C}$  и давлении насыщенного пара  $18.7 \text{ Torr}$  на образцы  $\text{BaO}_2$  и  $\text{BaO}$ , дегидратированные и отожженные в вакууме  $\sim 10^{-3} \text{ Torr}$  при температурах  $150\text{--}180^\circ\text{C}$  в течение  $\sim 2 \text{ h}$ . Образцы с различной концентрацией молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в решетке получались варьированием времени адсорбции.

Количество адсорбированной воды измерялось с помощью весов Мак-Бена, концентрации молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в связанных состояниях в кристаллической решетке определялись с помощью дериватографа Q-1500 по термодесорбции воды. Связанные состояния кристаллизационной воды отжигались нагревом образцов до температур  $120$  и  $145^\circ\text{C}$  со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Измерения динамической проводимости выполнены методом короткозамкнутой линии на частоте 10 GHz с использованием индикатора КСВН Я2Р-67 [2]. Насыпная плотность образцов составляла  $1.3\text{--}2.1\text{ г/см}^3$ .

## Экспериментальные результаты и обсуждение

Температурные зависимости потери массы ( $\Delta m$ ) и сигналы ДТА образцов пероксида бария после экспозиции в парах воды приведены на рис. 1. Адсорбция молекул воды на пероксиде и оксиде бария протекает аналогично. Дегидратированные образцы не изменяют массу при нагревании (рис. 1, *a*). При коротких временах адсорбции  $t \leq 15\text{ min}$  на поверхности частиц образуется слой физически связанных молекул воды. Уменьшение массы и эндотермический сигнал ДТА в интервале температур  $60\text{--}105^\circ\text{C}$  указывают на испарение полислоя воды с поверхности частиц, теплота десорбции которого  $Q_d = 15\text{--}18\text{ кДж/моль}$  (рис. 1, *b*). Толщину полислоя  $h$  можно оценить из соотношения

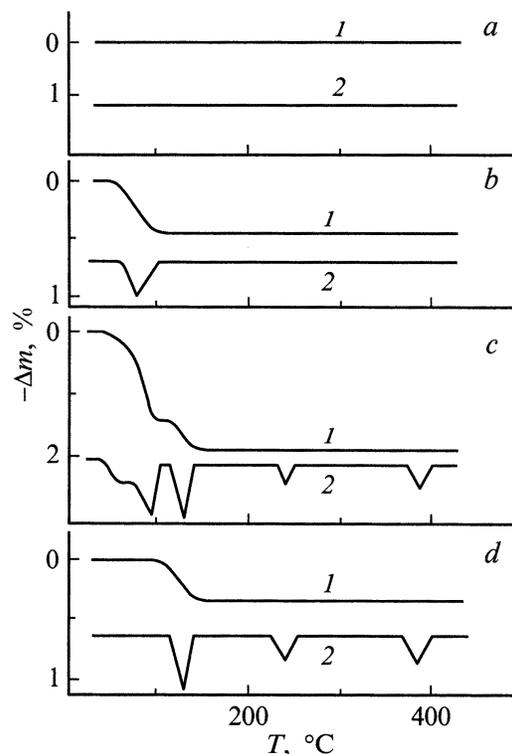
$$h = m(\mu_p s)^{-1} \omega_{\text{H}_2\text{O}} N_A^{2/3} M^{-2/3} \rho^{-1/3}, \quad (4)$$

где  $m$ ,  $\mu_p$ ,  $M$  — массы адсорбированной воды, образца, грамм-моля воды;  $s$  — удельная поверхность образца;  $\rho$  — плотность воды;  $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$  — посадочная площадка молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $N_A$  — число Авогадро; при  $\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 10.2\text{ \AA}$  [3],  $\rho = 1\text{ г/см}^3$  толщина полислоя  $h \approx 20\text{ \AA}$ .

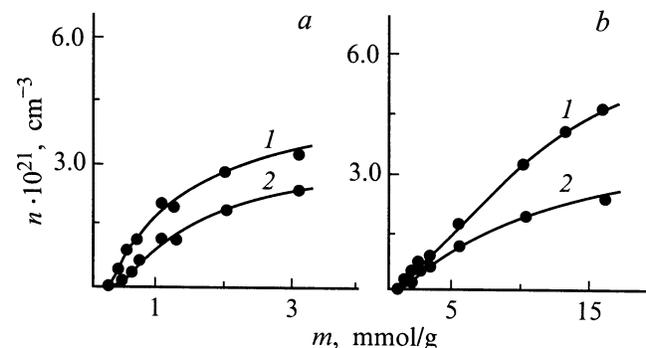
С ростом времени адсорбции молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  диффундируют из полислоя в кристаллическую решетку, где локализуются в неэквивалентных междоузлиях, образуя два связанных состояния. Эти состояния проявляются при десорбции на кривых ТГ и ДТА в интервалах  $T_{d1} = 80\text{--}120^\circ\text{C}$  с теплотой  $Q_{d1} = 25$  и  $21\text{ кДж/моль}$  для  $\text{BaO}_2$  и  $\text{BaO}$  и  $T_{d2} = 125\text{--}140^\circ\text{C}$  с  $Q_{d2} = 18$  и  $31\text{ кДж/моль}$  для  $\text{Ba}_2\text{O}$  и  $\text{BaO}$  (рис. 1, *c*). Каждое состояние является независимым, так как при нагревании до  $120^\circ\text{C}$  первое состояние отжигается без изменения  $Q_{d2}$  (рис. 1, *d*), а после нагрева до  $145^\circ\text{C}$  образцы дегидратируются. С ростом продолжительности экспозиции число молекул воды в каждом состоянии возрастает (рис. 2). При этом в кристаллической решетке молекулы слабо связаны с атомным окружением, поскольку теплоты десорбции физически связанной и кристаллизационной воды различаются незначительно.

Следует отметить, что при внедрении молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в решетку на кривых ДТА при температурах  $\sim 240$  и  $360\text{--}395^\circ\text{C}$  наблюдаются два сигнала, которые не сопровождаются изменением массы (рис. 1, *d*) и, вероятно, обусловлены структурными превращениями в решетке. Таким образом, при адсорбции на поверхности частиц  $\text{BaO}_2$  и  $\text{BaO}$  образуется полислой физически связанной воды и два неэквивалентных состояния молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллической решетке.

Проводимость пероксида и оксида бария немонотонно меняется с ростом количества адсорбированной воды

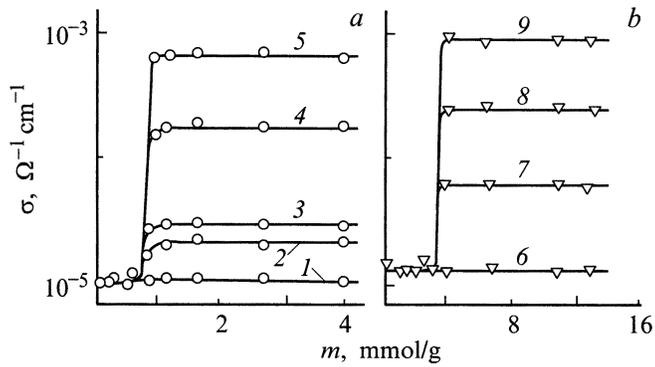


**Рис. 1.** Температурные зависимости потери массы (1) и кривые ДТА (2) образцов  $\text{BaO}_2$  до (*a*) и после адсорбции воды в течение 10 (*b*), 60 (*c*) и 60 min (*d*) с последующим нагревом до  $120^\circ\text{C}$ .

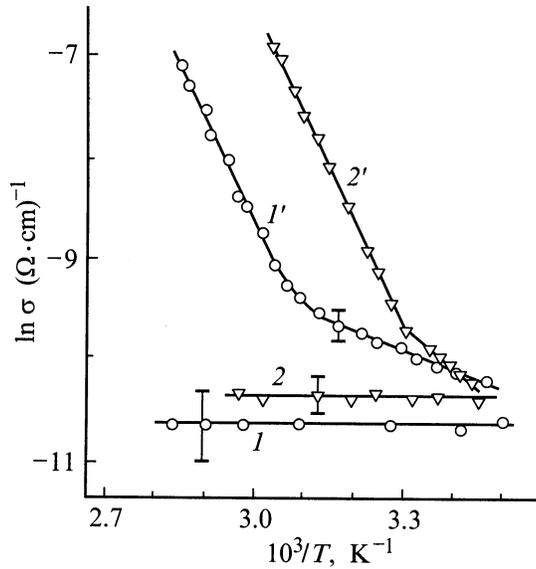


**Рис. 2.** Зависимости числа молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллической решетке  $\text{BaO}_2$  (*a*) и  $\text{BaO}$  (*b*) в двух состояниях (1, 2) от количества адсорбированной воды.

(рис. 3). При пороговом количестве адсорбата  $m_t \approx 0.8$  и  $4\text{ mmol/g}$  соответственно для  $\text{BaO}_2$  и  $\text{BaO}$  наблюдается скачкообразное возрастание  $\sigma$ , причем величина скачка увеличивается с повышением температуры до  $\sim 5 \cdot 10^2$  ( $\text{BaO}_2$ ) и  $\sim 33$  раз ( $\text{BaO}$ ) при  $T \approx 70^\circ\text{C}$ . С ростом количества адсорбированной воды при  $m > m_t$  величина  $\sigma$  практически не меняется, хотя число молекул в первом  $n_1$  и во втором  $n_2$  состояниях растет (рис. 2). Пороговое количество молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в первом связанном состоянии, которое соответствует



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости проводимости  $\text{BaO}_2$  (a) при  $T = 285$  (1), 292 (2), 301 (3), 335 (4), 347 К (5) и  $\text{BaO}$  (b) при  $T = 291$  (6), 305 (7), 319 (8), 328 К (9).



**Рис. 4.** Температурные зависимости проводимости  $\text{BaO}_2$  (1, 1'), и  $\text{BaO}$  (2, 2') до и после допирования молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .

скачку  $\sigma(m, T)$ , составляет  $n_{1t} \approx 1.4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , а во втором —  $n_{2t} \approx 7.5\text{--}9.0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Это соответствует среднему расстоянию между молекулами воды  $t = (n_{1t} + n_{2t})^{-1/3} = 8 \text{ \AA}$ , которое незначительно превышает постоянные решетки ( $\sim 4\text{--}7 \text{ \AA}$ )  $\text{BaO}_2$  и  $\text{BaO}$  [4].

Температурные зависимости проводимости  $\text{BaO}_2$  и  $\text{BaO}$  в дегидратированном и допированном, когда  $m > m_t$ , состояниях приведены на рис. 4. В допированном состоянии при  $T < T_{d1}$  проводимость обоих соединений характеризуется температурной зависимостью вида

$$\sigma(\omega, T) = C_1 \exp(-E_1/kT) + C_2 \exp(-E_2/kT), \quad (5)$$

где  $E_1 = 1.13 \text{ eV}$ ,  $C_1 = 5.5 \cdot 10^6 \text{ \Omega}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  при  $T > 325 \text{ K}$  и  $E_2 = 0.18 \text{ eV}$ ,  $C_2 \approx 5.5 \cdot 10^{-2} \text{ \Omega}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  при  $T < 325 \text{ K}$  для  $\text{BaO}_2$ ;  $E_1 = 1.01 \text{ eV}$ ,  $C_1 \approx 2.4 \cdot 10^7 \text{ \Omega}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  при

$T > 303 \text{ K}$  и  $E_2 = 0.22\text{--}0.25 \text{ eV}$ ,  $C_2 \approx 1.4 \text{ \Omega}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  при  $T < 303 \text{ K}$  для  $\text{BaO}$ . При этом проводящее состояние соединений реализуется в температурном интервале существования первого связанного состояния молекул воды. Так, если  $T < T_{d1}$ , то поведение  $\sigma(T)$  обратимо с изменением температуры. Однако, когда  $T_{d1} \leq T < T_{d2}$ ,  $\sigma$  резко падает до величины, типичной для дегидратированных образцов, по мере отжига молекул  $n_1$  и не зависит от числа молекул  $n_2$  в решетке  $\text{BaO}_2$  и  $\text{BaO}$ . Кроме того, при  $T < T_{d1}$  рост  $\sigma$  начинается, когда  $T \geq 285 \text{ K}$  для  $\text{BaO}_2$  и  $T \geq 293 \text{ K}$  для  $\text{BaO}$ , при более низких  $T$  в допированном и недопированном состояниях значения  $\sigma$  одинаковы.

Следует отметить, что динамическая проводимость дегидратированных и допированных образцов, которые содержат молекулы воды во втором связанном состоянии с концентрацией  $n_2 \geq n_{2t}$  и после отжига, не содержат молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в первом связанном состоянии  $n_1 = 0$ , одинакова и практически не меняется с ростом температуры.

Таким образом, допирование  $\text{BaO}_2$  и  $\text{BaO}$  молекулами воды приводит к скачкообразному росту проводимости при концентрации молекул в кристаллической решетке не менее  $\sim 2.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Проводимость реализуется при наличии двух неэквивалентных состояний молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в решетке, не зависит от числа молекул и характеризуется двумя составляющими с экспоненциальной температурной зависимостью.

Следует отметить, что немонотонное поведение  $\sigma(m)$  можно связать с протонной проводимостью в полислое физически связанной воды, которая характеризуется пороговой зависимостью от толщины  $h$ , так как начинается после формирования сплошного слоя воды на поверхности частиц и обусловлена туннелированием протонов по сетке водородных связей [5–7]. Проводимость протонного газа в полислое [5]  $\sigma_p = \sigma_s/h = (lvF^2)/3RT$ , где  $l$  — длина свободного пробега,  $v$  — скорость,  $F$  — число Фарадея,  $R$  — газовая постоянная, при условии, что сеть водородных связей образуется по всей толщине пленки и поверхностной проводимости  $\sigma_s \approx 6 \cdot 10^{-11} \text{ \Omega}^{-1}$  [7], составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-4} (\text{ \Omega} \cdot \text{cm})^{-1}$ , что превышает  $\sigma$  при  $T \leq 337 \text{ K}$  в  $\text{BaO}_2$  и при  $T \leq 316 \text{ K}$  в  $\text{BaO}$ . Однако протонная проводимость маловероятна, так как при  $T = 285 \text{ K}$  (для  $\text{BaO}_2$ ) и  $293 \text{ K}$  (для  $\text{BaO}$ ) по мере формирования полислоя с ростом  $m$  и перехода от островкового покрытия к сплошному скачок  $\sigma_p$  не наблюдается (рис. 3, кривые 1, 6), поэтому поведение  $\sigma(m)$  обусловлено кристаллизационной водой.

Скачкообразное увеличение  $\sigma(n, T)$  с ростом числа диполей в решетке и независимость  $\sigma$  от  $n$  при  $n > (n_{1t} + n_{2t})$ , равенство проводимости исходных и допированных образцов, т.е.  $\sigma(n, T) = \sigma(0, T)$  при  $T \leq 285 \text{ K}$  для  $\text{BaO}_2$  и  $T \leq 293 \text{ K}$  для  $\text{BaO}$ , когда число диполей в решетке  $n > (n_{1t} + n_{2t})$ , а также при  $T < T_{d2}$ , когда  $n_1 = 0$ ,  $n_2 \geq n_t$ , исключают потери энергии СВЧ поля на дипольные переходы и дипольную ориентационную релаксацию с учетом перехода электрона через

барьер  $U$ , когда проводимость имеет вид [1]

$$\sigma(\omega) \simeq 0.3nN(W)B(U)D^2kT\omega, \quad (6)$$

где  $N(W)$ ,  $B(U)$  — функции распределения числа диполей и барьеров по энергии, при которых  $\sigma \sim n$ .

Поэтому проводимость не связана с потерей энергии в диполях  $H_2O$  или в ионных диполях  $OH^-$  и  $H_3O^+$ .

Следует отметить, поскольку величина  $\sigma$  находится в пределах  $10^{-5} - 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , что значительно ниже значений, типичных для металлов, характеризуется температурной зависимостью вида  $\sigma \sim C \exp(-E/kT)$  с  $d\sigma/dT > 0$  и при  $n > (n_{1l} + n_{2l})$  не зависит от концентрации молекул  $H_2O$  или продуктов их диссоциации, а следовательно от числа носителей тока, то это указывает на отсутствие свободных носителей в электронном спектре и исключает потери энергии СВЧ поля на перенос ионов  $OH^-$ ,  $H^+$ ,  $H_3O^+$  в решетке.

Зависимости  $\sigma(m)$  и  $\sigma(T)$  свидетельствуют, что в  $BaO_2$  и  $BaO$  проводимость обусловлена поглощением СВЧ излучения носителями при переходах из локализованных состояний. Носители образуются при диссоциации молекул  $H_2O$ . Поскольку проводимость возникает при наличии двух неэквивалентных состояний молекул в решетке, то в реакции диссоциации участвуют две молекулы из разных состояний. При этом образуются ионы  $H_3O^+$  и  $OH^-$ . Реакция (3) протекает при  $T \geq 285 - 293$  К, что можно объяснить как увеличением скорости диссоциации, так и созданием конфигурации молекул, необходимой для образования гидроксония при усилении теплового движения молекул с ростом  $T$ , возможного из-за их слабой связи с атомным окружением в решетке. В таком случае носителями являются электроны, захваченные ионами  $Ba^{2+}$  с центров  $OH^-$  на локальные уровни вблизи дна зоны проводимости, образованной  $6s$ -орбиталями атомов  $Ba$ . Поскольку ионы  $Ba^{2+}$  могут захватить один или два электрона, то в энергетическом спектре возможны три типа локализованных состояний: двух- и одноэлектронные, разделенные кулоновской щелью, в хвостах зоны проводимости и свободные носители. Локализация носителей, вероятно, обусловлена искажениями решетки из-за поляризации при захвате электронов и случайного потенциала молекул  $H_2O$  и ионов, получаемых при диссоциации.

В модели локализованных в потенциальных ямах электронов проводимость осуществляется перескоками между локализованными и делокализованными состояниями. Независимость  $\sigma(\omega, T)$  от концентрации носителей свидетельствует, что в допированном состоянии поведение  $\sigma(T)$  обусловлено температурной зависимостью подвижности, которая скачкообразно возрастает при переходе от компоненты  $C_2 \exp(-E_2/kT)$  к  $C_1 \exp(-E_1/kT)$ . Так как зависимости вида  $\sigma(\omega, T) \sim C(\omega) \exp(-E/kT)$  характерны при переходах носителей между локализованными, связанными и делокализованными состояниями [8], то компоненты  $\sigma(T)$  можно связать со сменой типа перескока с ростом  $T$ . Перескоки с энергией  $E_2$  происходят

между локализованными одноэлектронными состояниями в запрещенной зоне на уровне Ферми и свободными в хвостах зоны проводимости либо вблизи ее дна. Прыжки носителей с энергией  $E_1$  происходят из одноэлектронных в делокализованные состояния зоны проводимости. При этом подвижность делокализованных электронов резко растет, что проявляется в скачке  $\sigma(m, T)$  (рис. 3). В такой модели носители в двухэлектронных локализованных состояниях, расположенных ниже уровня Ферми, в проводимости не участвуют, поэтому заполнение электронами одноэлектронных состояний исключает их вклад в проводимость и приводит к отсутствию зависимости  $\sigma$  от числа носителей с ростом  $n$  при  $n > (n_{1l} + n_{2l})$ .

## Список литературы

- [1] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.
- [2] Тишер Ф. Техника измерений на сверхвысоких частотах. М.: Физматгиз, 1963. 368 с.
- [3] Meals R.N., Lemis F.M. Silicones. New York: Reinhold Public Corporation, 1963. 256 p.
- [4] Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1978. 135 с.
- [5] Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. Киев: Наукова думка, 1991. 672 с.
- [6] Киселев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970. 399 с.
- [7] Пак В.Н., Вентов Н.Г. // ЖТФ. 1986. Т. 87. Вып. 2. С. 491–493.
- [8] Медин А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников. М.: Мир, 1991. 670 с.