

УДК 548.5+546.161+541.12.012

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СКРЫТОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ КРЕМНЕЗЕМА

© 2021 г. Н. И. Сорокин¹, Р. В. Гайнутдинов¹, В. В. Воронов², Е. В. Чернова², П. П. Федоров^{2,*}¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия² Федеральный исследовательский центр “Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН”, Москва, Россия

*E-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.05.2020 г.

После доработки 08.09.2020 г.

Принята к публикации 09.09.2020 г.

Проведены исследования электропроводности природных образцов экзогенных силицитов. В интервале 515–700 К проводимость возрастает от 1.1×10^{-7} до 1.3×10^{-6} См/см, энтальпия активации электропереноса составляет $\Delta H_a = 0.48 \pm 0.04$ эВ. По-видимому, процесс электропроводности обусловлен миграцией протонов по механизму Гротгуса в водном растворе, находящемся в капиллярных каналах силицитов.

DOI: 10.31857/S0023476121010203

ВВЕДЕНИЕ

Предыдущие исследования показали, что скрытокристаллические формы кремнезема (силициты – осадочные образования, более чем наполовину состоящие из минералов группы кремнезема) представляют собой наноструктурированные композиты, состоящие из наночастиц SiO₂ размером 20–70 нм, которые образуют сложную, иерархически организованную структуру [1–4]. В капиллярных каналах силицитов содержится около 2% “связанной” (кристаллизационной, конституционной) воды, которая является необходимой составляющей композита.

Физико-химические свойства таких дисперсных систем в большей степени зависят от содержания, структурного состояния, взаимодействия с поверхностью твердой фазы и свойств удерживаемой ими связанной воды [5]. Наличие воды (точнее, водных растворов) в объеме минералов и горных пород (смесей минералов) должно приводить к заметной электропроводности.

Твердая фаза силицитов является полидисперсной системой с развитой поверхностью раздела фаз, содержащей “связанную” воду. Кремнезем относится к гидрофильным (хорошо смачиваемым водой) дисперсионным материалам. Основными активными центрами адсорбции на гидрофильной межфазной поверхности являются заряженные дефекты и полярные группы, способные к образованию водородных связей с молекулами H₂O. Под действием поверхностных сил адсорбционные слои воды приобретают

структуру – упорядоченную сетку межмолекулярных водородных связей, зависящую от топографии и природы активных центров.

Целью настоящей работы было исследование электрофизических свойств природных экзогенных силицитов. Изучение температурной зависимости электропроводности позволяет выявить особенности механизма электропереноса в природных минералах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных образцов выбраны два природных объекта, исследованных ранее [4], а именно коричневый кремнезем из Подмоскovie (кремнезем – осадочная горная порода, состоящая из кремнезема, преимущественно гидратированного, и других механических примесей) и серый полупрозрачный халцедон из Люнебурга, Германия. Образцы соответствуют № 8 и 9 в таблице [4]. Из образцов были изготовлены полированные плоскопараллельные пластинки.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advanced (излучение CuK_α). Размеры области когерентного рассеяния оценивали по уравнению Селякова–Шеррера:

$$D = 0.9\lambda / B \cos \theta,$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, B – интегральная ширина пика, θ – угол отражения. Поскольку измельчение данных материалов в сапфировой ступке приводит к ее порче, дифрактограммы снимали с пластин. Сравнение

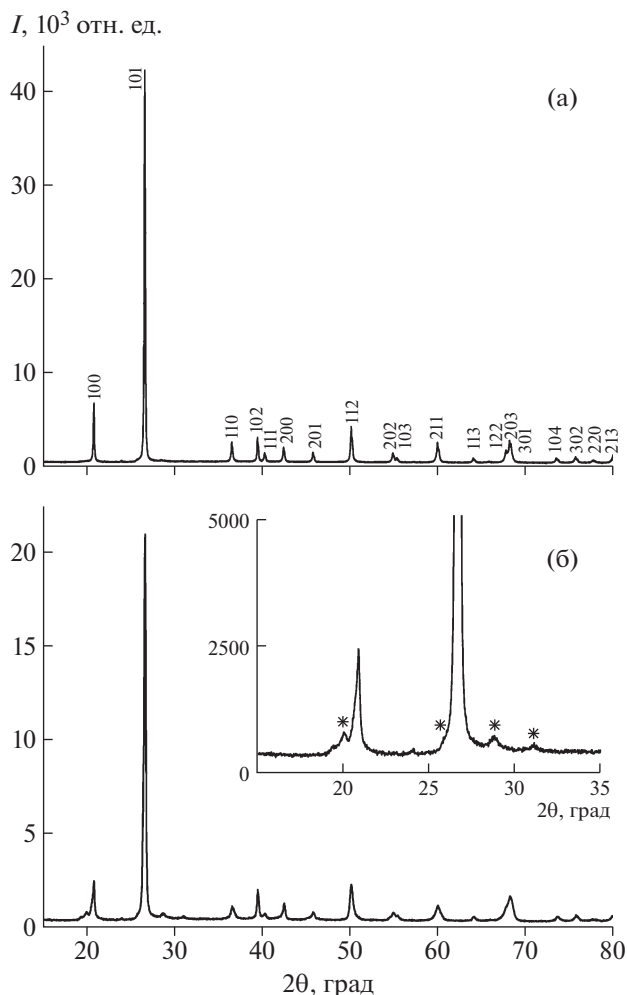


Рис. 1. Дифрактограммы исследованных образцов кремния (а) и халцедона (б). Звездочками отмечена фаза могонита.

дифрактограмм полированных пластин и образцов, измельченных в сапфировой ступке, показали их идентичность [4].

Атомно-силовую микроскопию (АСМ) проводили на свежем сколе с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия) в контактном режиме с использованием кремниевых кантилверов HA_C, (Tipnano, Эстония), эксперименты проводили в контролируемых условиях измерительного комплекса TRACKPORE ROOM-05 (класс 5 ISO (100), влажность составляла 40 ± 1 отн. %, температура $-24 \pm 0.05^\circ\text{C}$).

При измерении электропроводности в качестве инертных электродов использовали графитовую пасту DAG-580, которую наносили на рабочие поверхности размером 7×7 мм. Электропроводность σ_{dc} на постоянном токе образцов определяли методом импедансной спектроско-

пии. Спектры импеданса минералов с графитовыми электродами регистрировали с помощью прибора Tesla VM-507 в диапазоне частот $5-5 \times 10^5$ Гц. Объемное сопротивление R_b находили из пересечения годографа импеданса с осью действительных сопротивлений. Относительная погрешность измерений сопротивлений R_b равна 5%.

Удельное сопротивление σ_{dc} определяли из выражения

$$\sigma_{dc} = h/(R_b S),$$

где h – толщина кристалла, S – площадь электрода. Проводимость $\sigma_{dc}(T)$ образцов измеряли в вакуумной электрофизической установке [6] в интервале температур 515–700 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные РФА для кремния и халцедона приведены на рис. 1. Дифракционные картины образцов практически идентичны и соответствуют хорошо известной дифрактограмме α -кварца (гексагональная сингония; $a = 4.913$, $c = 5.405$ Å). На дифрактограмме халцедона присутствуют слабые отражения в диапазоне $2\theta = 19^\circ-32^\circ$. Часть из них соответствует могониту (моноклинно-искаженной модификации SiO_2 , JCPDS card 079-2403) [7]. Две слабые линии остались непроиндексированными (рис. 1б). Уширение линий на дифрактограммах свидетельствует о величине областей когерентного рассеяния ~ 20 нм для халцедона и ~ 60 нм для кремния [4].

Картина АСМ поверхности скола кремния представлена на рис. 2. Она типична для силицидов [4]. Наблюдается несколько иерархических уровней организации структуры образца. Наночастицы размером около 60 нм представляют собой пластинчатые образования с линейным размером около 1 мкм, которые слипаются в агломераты размером порядка 5 мкм, между которыми просматриваются каналы.

Интенсивности дифракционных рефлексов исследованных образцов отличались от стандартных данных для α -кварца. Наблюдается текстура. Согласно известным минералогическим критериям [2], на дифрактограммах кварца интенсивность рефлекса I_{110} выше интенсивности I_{102} , в случае халцедона соотношение обратное. На дифрактограммах кварца интенсивность I_{102} превышает интенсивность I_{111} в 1.6–2.1 раза, в случае халцедона в 3.5–5.2 раза [2]. Для исследованных образцов отношения интенсивностей I_{110}/I_{102} и I_{102}/I_{111} составляют 0.79 и 2.80 (образец № 8 [4]), 0.43 и 5.75 (образец № 4). Из этих данных следует, что с минералогической точки зрения образец № 9 представляет собой халцедон, а образец № 8 – минерал, переходную форму между кварцем и типичными халцедонами.

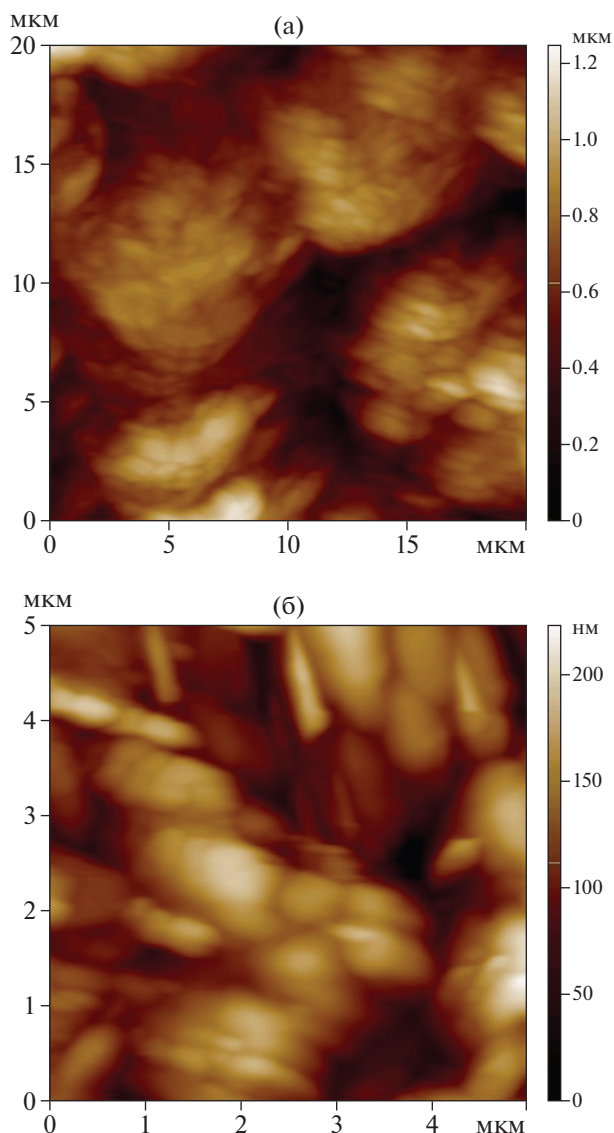


Рис. 2. АСМ-изображения исследованного образца при двух увеличениях.

Температурные измерения проводимости $\sigma_{dc}(T)$ образцов халцедона и кремня показаны на рис. 3. Значения σ_{dc} халцедона и кремня, близких в структурном отношении скрытокристаллических форм кремнезема, и поведение их температурных зависимостей $\sigma_{dc}(T)$ практически совпадают, поэтому результаты измерений для них будем обрабатывать совместно. В интервале 515–700 К проводимость возрастает от 1.1×10^{-7} до 1.3×10^{-6} См/см (в ~ 10 раз) и удовлетворяет уравнению Аррениуса–Френкеля (коэффициент корреляции $R^2 = 0.986$):

$$\sigma_{dc}T = \sigma_0 \exp(-\Delta H_a/kT),$$

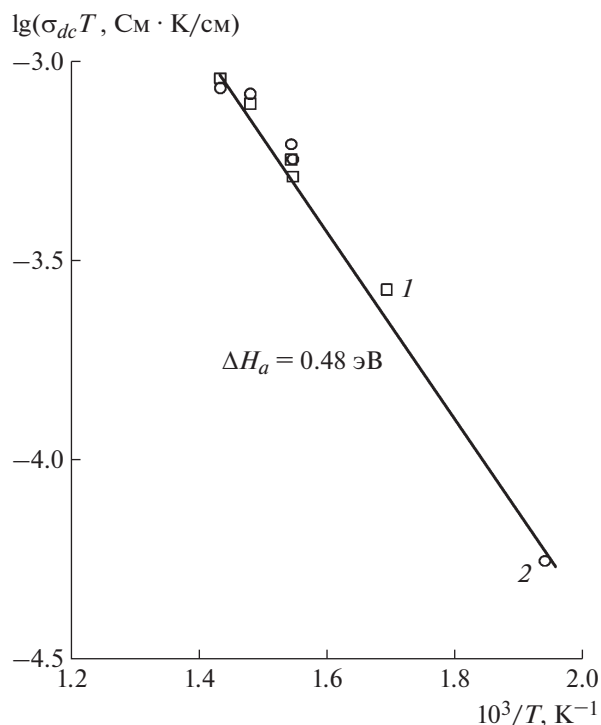


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ халцедона (1) и кремня (2).

где предэкспоненциальный множитель электропроводности $\sigma_0 = 2.8$ См · К/см и энтальпия активации электропереноса $\Delta H_a = 0.48 \pm 0.04$ эВ. Полученная величина ΔH_a соответствует энергии миграции протонов: $\sim 0.4\text{--}0.5$ эВ [8].

Характерной особенностью халцедона и кремня является наличие мелких нанокристаллических частиц кремнезема, образующих трехмерный каркас, в каналах которого содержится связанная вода [1–4]. Эти широко распространенные силициты относятся к области наноминералогии [5, 9, 10].

Кварц является важнейшим электроизоляционным материалом и обладает очень низкой электропроводностью ($\sigma_{dc} < 10^{-14}$ См/см при 500 К [11]). Можно полагать, что наличие связанной воды в капиллярных каналах обеспечивает наблюдаемую электропроводность исследованных образцов. Хорошо известно [5], что вода играет существенную роль в формировании удельного сопротивления горной породы: с ростом водонасыщения ее электропроводность повышается.

Каналы в кремнеземной матрице обладают гидрофильной поверхностью, которая оказывает большое влияние на сетку межмолекулярных водородных связей в граничных слоях “связанной” воды. Электрофизические свойства минералов зависят от количества “связанной” воды и от характера ее взаимодействия с твердой фазой. Наибольшее влияние на структуру воды оказывают

заряженные центры и полярные группы (поверхностные атомы кислорода, гидроксильные группы), способные к образованию водородных связей с молекулами H_2O . Гидрофильным дисперсным материалам присущи поверхностные и внутримолекулярные гидроксильные группы в структурно связанной воде [5].

Особенностью халцедонов является замещение части атомов кислорода в структуре SiO_2 ионами гидроксила [2]. Такое замещение вызывает появление активных центров (положительного электрического заряда) на гидрофильной поверхности частиц кремнезема, поскольку заряд иона гидроксила вдвое меньше, чем иона кислорода. Для компенсации заряда и обеспечения электронейтральности вода, находящаяся в капиллярных полостях кремней и халцедонов, должна содержать в граничных слоях избыточные анионы гидроксила OH^- и иметь щелочной характер. Так, по данным [12] в гидрате Na-фтормонтмориллонита около 60% межслоевой воды существует в виде ионов H_3O^+ и OH^- . Энтальпия активации электропереноса для этого гидрата равна 0.43 эВ, что близко к полученной в настоящей работе величине ΔH_a и к энтальпии активации проводимости льда [13, 14].

По-видимому, процесс электропроводности обусловлен миграцией протонов по механизму Гротгуса. Для этого механизма характерны небольшие значения предэкспоненциального множителя σ_0 в отличие от механизма “перевозчика” (*vehicles mechanism*) для протонного транспорта [15]. Действительно, полученные значения множителя $\sigma_0 = 2.8 \text{ СмК/см}$ и энтальпии активации $\Delta H_a = 0.48 \text{ эВ}$ для халцедона и кремня хорошо совпадают с параметрами переноса протонов в кристаллогидратах $\text{H}_2\text{UO}_2\text{XO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при $X = \text{P, As}$ ($\sigma_0 = 1\text{--}5 \text{ СмК/см}$ и $\Delta H_a = 0.3\text{--}0.5 \text{ эВ}$ [8]), в которых реализуется механизм Гротгуса.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Госу-

дарственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и ФИЦ “Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов В.Т. Литология. М.: МГУ, 1992. 336 с.
2. Spiridonov E.M., Ladygin V.M., Yanakieva D.Ya. et al. Agates in Metavolcanics. Geological Conditions, Parameters and Time of Transformation of Volcanites into Mandelites with Agates. / Ed. Panchenko V.Ya. “MOLNET” Спец. выпуск журнала “Вестник РФФИ”. Москва, 2014. 72 с.
3. Fedorov P.P., Maslov V.A., Voronov V.V. et al. // Nano-systems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. № 5. P. 603. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-5-603-608>
4. Гайнутдинов Р.В., Воронов В.В., Чернова Е.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2020. № 8. С. 10. <https://doi.org/10.31857/S1028096020070080>
5. Вода в дисперсных системах / Под ред. Дерягина Б.В. и др. М.: Химия, 1989. 286 с.
6. Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748.
7. Mieke G., Graetsch H. // Eur. J. Mineral. 1992. V. 4. P. 693.
8. Иванов-Шиц А.К., Муринов И.В. Ионика твердого тела. СПб: Изд-во СПб ун-та, 2010. Т. 2. 1000 с.
9. Седлецкий И.Д. Коллоидно-дисперсная минералогия. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 114 с.
10. Юшкин Н.П., Асхабов А.М. Наноминералогия: ультра- и микродисперсное состояние минералов. СПб.: Наука, 2005. 581 с.
11. Ворожцов Б.И. // Изв. Томского политех. ин-та. 1958. Т. 95. С. 314.
12. Hecht A.M., Geissler E. // J. Colloid Interface Sci. 1970. V. 34. P. 32.
13. Губкин А.Н. Электреты. М.: Наука, 1978. 190 с.
14. Freeman D.C., Stamires D.N. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 799.
15. Kreuer K.D., Rabenau A., Weppner W. // Ang. Chem. 1982. V. 21. № 3. P. 208.