

# ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО КРАСНОГО ФОСФОРА

Г.Т. Шечков, В.А. Курочкин

*Впервые исследованы электропроводность и диэлектрическая проницаемость. Обнаружена фотопроводимость. Оценена подвижность носителей тока (n- и p- типа). Обсуждается механизм электропроводности.*

## ВВЕДЕНИЕ

Применение красного фосфора (Рк) основано на окислении в многокомпонентных гетерогенных системах. Для понимания механизма превращений в системах необходимо знание направлений электронных переходов в компонентах и, как следствие, направленные формирование их физико-химических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электропроводность Рк измерялась на воздухе и вакууме 0,2 Па на постоянном токе тераомметром Е 6-13А при  $U=100$  В и  $N=200$  В/см в режиме линейного нагрева до 200 °С со скоростью 1 град/мин. Окисление фосфора проводили на воздухе при 25 °С и относительной влажности воздуха  $\varphi = 50\%$  в эксикаторах в течение 170 часов. Диэлектрическую проницаемость измеряли на частоте  $f=1000$  Гц мостом Р-589 при  $U=80$  В и  $T=25$  °С. Продукты окисления анализировали спектрофотометрически [2].

В связи с тем, что аморфный красный фосфор не прессуется в прочные таблетки вплоть до давления  $15$  т/см<sup>2</sup>, для измерений сконструирована специальная сборка.

Порошкообразный полидисперсный красный фосфор запрессован в тефлоновые гильзы диаметром 5 мм при давлении 1,52 т/см, толщина образцов 0,5 мм. Алюминиевые пуансоны одновременно служили электродами и фиксировались специальными приспособлениями.

Для обеспечения омичности контактов применяли графитовые и серебряные электроды.

Фосфор ОСЧ в токе азота вырезался в виде кубиков заданного размера. Исследовался фосфор двух типов: квалификации ОСЧ 6-3 и технический, отмытый от окислов водой и высушенный вакуумированием при комнатной температуре ( $p = 133$  Па). Красный фосфор хранился над пентаксидом фосфора, давление паров воды над которым составляет менее  $1 \cdot 10^{-21}$  Па.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На температурной зависимости электропроводности на воздухе (графитовые электроды) наблюдаются два участка: первый до 40 °С с энергией активации  $E=0,01$  эВ и величиной  $\sigma = 10^{-14}$  ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> и второй выше 40 °С вплоть до 200 °С с  $E = 1,05$  эВ как для фосфора ОСЧ, так и для технического.

По мере увеличения содержания продуктов окисления в техническом красном фосфоре до 0,03; 0,07; 0,23; 0,37; 2,3% электропроводность возрастает на обоих участках на несколько порядков, возрастая соответственно при 100 °С с  $10^{-13}$  до  $9 \cdot 10^{-10}$ ,  $1 \cdot 10^{-10}$ ,  $3 \cdot 10^{-9}$ ,  $8 \cdot 10^{-9}$ ,  $8 \cdot 10^{-7}$ . Низкотемпературная область расширяется при этом до 75 °С и отличается нелинейностью - наличием горбов при температурах до 30 °С, 44 °С и 70 °С. Второй высокотемпературный участок электропроводности выше 75 °С линейен. Электропроводность линейно возрастает при увеличении концентрации продуктов окисления до 0,5 %. Изотерма электропроводности при 25 °С имеет вид кривой с насыщением при концентрации оксидов выше 0,5 %. С ростом содержания оксидов фосфора энергия активации электропроводности  $E$  уменьшается с 1,05 эВ до 0,1-0,2 эВ при концентрациях  $P_2O_5$  до 0,5 %.

Изменение диэлектрической проницаемости в области линейной зависимости от содержания  $P_2O_5$  (от 0,3 до 1,5  $P_2O_5$ ) описывается уравнением:

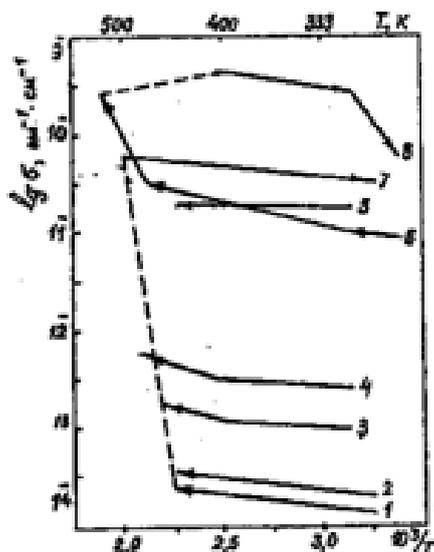
$$\epsilon = 0,715 + 47,5 C_{P_2O_5} \quad (1)$$

При значениях концентрации  $P_2O_5$  больших 2,3 %  $\epsilon$  скачком возрастает до 300.

Температурные зависимости  $\sigma$  Рк ОСЧ и технического, подвергнутого различным видам обработки, представлена на рисунке 1.

Как и при измерениях на воздухе,  $\sigma$  в вакууме для Рк технического и Рк квалификации ОСЧ крайне низка и соответствует диэлектрикам (кривые 1,2). Близость значений  $\sigma$  Рк ОСЧ и Рк технического в вакууме (кривые 1,2) указывает на незначительное влияние примесей в Рк техническом на  $\sigma$ , что согласу-

ется с предс-тавлениями теории аморфных полупровод-ников [3]. Одновременно близость значений  $\sigma$  разных образцов фосфора (кривые 1,2) свидетельствует о высокой степени очистки поверхности технического фосфора от продуктов окисления и надежности разрабо-танных методик обезвоживания и хранения образцов перед измерениями.



1- Рк ОСЧ, вакуум 0,2 Па, нагрев; 2- Рк технический, очищен; 3,4,5- Рк 'техничес-кий, окисленный до содержания  $P_2O_5$  соответственно 5,5, 6,5, 10 мг/1г Рк (Рк предварительно высушен над пента-оксидом фосфора при давлении 0,2 Па и температуре 70 °С); 6- образец 5, предварительно охлажден в вакууме, затем напуск воздуха и нагрев на воздухе; 7 - образец 1, охлажден после адсорбции воздуха; 8- охлаждение образца 6 на воздухе

Рисунок 1. Температурная зависимость электропроводности красного фосфора разной чистоты

Влияние предварительного окисления Рк, несмотря на обезвоживание образцов при хранении над  $P_2O_5$  и измерениях в вакууме, как и при измерениях на воздухе, проявляется в возрастании  $\sigma$  на 3-4 порядка (сравни кривые 2 и 3, 4, 5) по мере роста степени окисления. Возрастание величины  $\sigma$  связывается с поверхностным электролитическим токопереносом по проводящим «мостикам» конденсированных продуктов окисления, часть из которых имеет слабые водородные связи [4]

Напуск и адсорбция воздуха после измерений ( окисленных образцов в вакууме (кривая 5) вначале приводит к уменьшению  $\sigma$  (кривая 6). Однако, при последующем нагреве и охлаждении  $\sigma$  возрастает (кривая 8) на два порядка, что обусловлено, вероятно, до-окислением фосфора и гидратацией продуктов окисления.

Поскольку окисление Рк - топохимиче-

ский процесс, а адсорбция компонентов воздуха ( $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) происходит на поверхности фосфора, то, очевидно, что токо- и массоперенос в окисленном фосфоре имеет преимущественно поверхностный характер. Таким образом, измерения величины  $\sigma$  окисленного фосфора на воздухе и в вакууме показали, что электрофизические измерения могут быть эффективным методом контроля качества очистки поверхности порошкообразного красного фосфора от продуктов окисления и адсорбированных компонентов воздуха.

Для понимания механизма и управления процессом окисления красного фосфора, для направленного подбора катализаторов либо ингибиторов окисления важны для обсуждения следующие вопросы.

1. Каков механизм электропереноса, т.е. тип носителей, их подвижность и концентрация в аморфном красном фосфоре?

2. Почему при невысокой ширине оптической запрещенной зоны 1,8 - 2,2 эВ [1,6], соответствующей полупроводникам, красный фосфор обладает электропроводностью как у диэлектриков ( $1 \cdot 10^{-14}$  ом $^{-1}$  см $^{-1}$  при 20 °С)?

Ответы на поставленные вопросы заключены в специфических особенностях аморфных веществ, прежде всего в отсутствии дальнего порядка и сохранение ближнего [3]. Количественное описание проводимости аморфных веществ зависит от типа дефектов и их количества. В центре зерна аморфного вещества находится "оборванная" или свободная валентная связь. В объеме кристаллических веществ такие дефекты нестабильны, структурная упорядоченность кристаллов обуславливает четное количество ненасыщенных связей. В аморфных же материалах в отсутствие дальнего порядка возможен структурный беспорядок вблизи атома. Разъединенные атомы аморфных веществ могут образовать новые связи, однако при этом остаются и свободные связи, что обуславливает более высокую реакционную способность аморфных веществ, нежели кристаллических.

Связь между электрофизическими свойствами и представлениями о дефектности аморфных веществ дает модель, подобная зонной модели для кристаллических полупроводников [3]. Нарушение дальнего порядка в аморфных веществах приводит к трансформации характерных резких переходов между запрещенными и разрешенными уровнями в кристаллах в постепенные, размытые границы в аморфных веществах. При этом появляются «хвосты» плотности энергетических состояний в запрещенной зоне, т.е. ло-

кальные дефекты типа оборванных связей приводят к появлению внутри запрещенной зоны разрешенных уровней электронных состояний с высокой плотностью. Поэтому плотность состояний электронов и дырок между зоной проводимости и валентной зоной снижается, но не достигают нулевого значения [3]. Согласно Андерсону [7], при структурном беспорядке (в аморфных веществах) собственная функция электронов наряду с пространственно непрерывным решением действительно имеет и локализованные решения-состояния.

В зависимости от вида структурного беспорядка и плотности возможных состояний для электронов и дырок существуют энергетические границы, выше которых электроны (дырки) свободно движутся, а ниже неподвижны, т.е. локализованы [3].

В отличие от зонной модели кристаллов такие зоны ведут себя как зоны подвижности носителей зарядов, разделяемые "разрывом" в подвижности, а не в плотности состояний. Модель локализованных состояний удовлетворительно объясняет экспериментальные результаты для аморфных Ge, Si, Se, Pk и других аморфных полупроводников, а зависимость электропроводности от температуры выражается уравнением [3]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (2)$$

Наличие большего числа дефектов и локализованных состояний в аморфных веществах нежели в кристаллах оказывает сильное влияние на перенос носителей заряда. Возможны 3 механизма токопереноса.

1. Электроны из зоны проводимости захватываются на уровни локализованных состояний и удерживаются там некоторое время. Усредненная подвижность на некотором участке миграции носителей называется дрейфовой. В результате подвижность носителей зарядов в интервалах между такими остановками сильно уменьшается и зависит от числа и глубины залегания таких ловушек.

2. При низких тепловых энергиях носителей они не могут перейти в зону проводимости. Поэтому перенос заряда осуществляется по прыжковому механизму за счет туннелирования термически активированных носителей заряда из одной ловушки в другую в соответствии с пространственными и энергетическими расстояниями между ловушками. Проводимость при таком механизме переноса заряда возрастает с ростом температуры и плотности (концентрации) ловушек.

3. Третий механизм проводимости заключается в прыжках переменной длины по

локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. При низких температурах заняты только эти состояния и перескок носителя заряда происходит не в соседнее состояние, а в состояние с минимально возможной разницей энергий, и проводимость описывается выражением:

$$\sigma = \sigma_1 \cdot \exp[-(t/t_0)0.25] \quad (3)$$

Названные механизмы токопереноса обуславливают низкие значения энергии активации электропроводности и низкие подвижности носителей (электронов и дырок) в аморфных веществах по сравнению с кристаллическими. Действительно, кристаллический черный фосфор проводник n-типа имеет проводимость, более чем на 10 порядков превышающую  $\sigma_{Pk}$  и равную  $1,5 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ .

Подвижность дырок ( $\mu_p$ ) и электронов ( $\mu_n$ ) в этих условиях в черном фосфоре составляют соответственно  $350$  и  $220 \text{ см}^2/\text{В с}$  [8].

Эти значения на 3-5 порядков превышают подвижность дырок и электронов ближайшего аналога Pk - аморфного селена ( $\mu_p = 6 \cdot 10^{-3}$ ,  $\mu_n = 1 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2/\text{В с}$ ) и соседа по периодической системе - аморфного кремния ( $\mu_p = 5 \cdot 10^{-1}$ ,  $\mu_n = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В с}$ ) [3], в которых проводимость выше Pk на 2 - 4 порядка.

В то же время аморфные халькогениды, в частности,  $\text{As}_2\text{S}_3$  имеют проводимость при  $25^\circ\text{C}$  сравнимую по величине с Pk, однако более низкие подвижности ( $\mu_e = 10^{-8}$ ,  $\mu_p = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В}^* \text{ с}$  в поле  $H = 10^5 \text{ В/см}$ ) [3]. Исходя из приведенных значений подвижностей электронов и дырок у аналогов для Pk следует ожидать значений подвижностей в интервале  $10^{-3} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{В}^* \text{ с}$ .

Низкие подвижности носителей, низкая энергия активации, равная  $12,4 - 0,8 \text{ кДж/моль}$  ( $0,13 \text{ эВ}$ ), четко выраженная температурная зависимость  $\sigma_{Pk}$  позволяют считать, что в красном фосфоре реализуется первый из рассмотренных механизмов электропроводности. Таким образом, решающую роль в  $\sigma$  играют вид и концентрация локальных состояний в запрещенной зоне, генетически обусловленных предисторией образцов Pk и способами их получения.

В красном фосфоре дефекты вызваны оборванными связями, возникающими при недополимеризации фосфора, что характерно для «молодой», недополимеризованной ярко-красной фракции дисперсностью менее  $10 \text{ мкм}$  [9]. Следовательно, она будет обладать повышенной концентрацией микродефектов - оборванных связей, повышенной электропроводностью и другими аномальными свойствами [1,9]. Повышенная концен-

трация парамагнитных дефектов – оборванных связей в ярко-красной фракции показана нами в работе [6], наряду с повышенной окислительной активностью фракции Рк размером частиц менее 10 мкм.

Второй путь возникновения повышенной концентрации дефектов в Рк обусловлен механохимической активацией Рк и характерен для крупных, "старых" – перво-родных [9] частиц, размером более 150 мкм и, в значительной мере, закристаллизованных. Однако природа дефектов в крупных частицах иная, близкая к дислокациям, поэтому они обладают повышенной, но специфической реакционной способностью. Повышенная реакционная способность крупных частиц обусловлена также большей подвижностью носителей тока, чем в ярко-красной фракции, вследствие более высокой степени кристалличности, как отмечалось выше и в работе [3].

Касаясь механизма электропроводности красного фосфора, исходя из анализа электронной структуры аморфных полупроводников, выполненного Адлером [10], тип электропроводности определяется типом химической связи. Для веществ пятой группы (пниктиды), в том числе и для фосфора, характерны  $sp^3$ -связи [10]. Однако, в зависимости от условий синтеза, могут возникать и другие более и менее энергоемкие состояния.

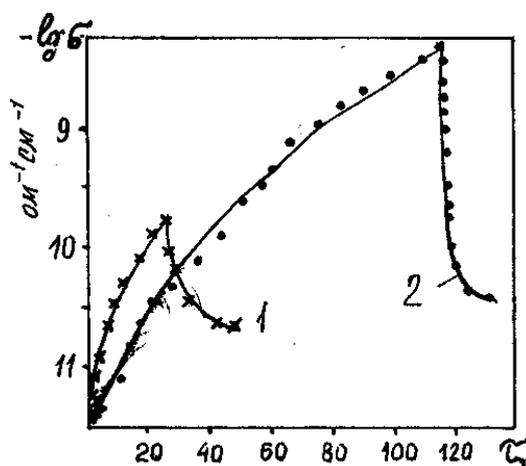


Рисунок 2. Кинетика изменения электропроводности красного фосфора при напуске донорно-акцепторных газов: 1- адсорбция водорода образцом Рк после нагрева в вакууме 0,2 Па и 200 °С; 2- адсорбция  $O_2$  образцом Рк после прогрева

Для качественного определения типа носителей в красном фосфоре проводимость измерялась после длительной тренировки в вакууме в атмосфере кислорода и водорода (рисунок 2). В обоих случаях при напуске и  $H_2$

и  $O_2$  наблюдается увеличение  $\sigma$  на два порядка. При этом нарастание  $\sigma$  в атмосфере  $H_2$  в 4-5 раз быстрее, чем в  $O_2$ . Так как рост  $\sigma$  в атмосфере  $O_2$  свидетельствует о дырочной проводимости, а рост в атмосфере  $H_2$  – об электронной, то для Рк характерны как дырочная, так и электронная составляющие проводимости. Поскольку релаксация дырок протекает в два раза медленнее, то вероятно, что электроны подвижнее дырок.

Для установления необычного явления биполярной (n- и p-типа) проводимости Рк была исследована природа кислотно-основных центров на поверхности Рк двух фракций – ярко-красной (недополимеризованной – «молодой») и фиолетово-красной размером 20 - 120 мкм. Установлено в результате титрования Рк различными индикаторами, а также по адсорбции аммиака, что мелкая, ярко-красная фракция несет основные центры. Крупная, фиолетово-красная фракция несет кислые центры, не содержит основных и, видимо, ответственна за проводимость p-типа. Наблюдаемые различия знака заряда поверхности Рк разных фракций объясняют наблюдаемый практически эффект коагуляции этих частиц различного цвета. Для установления детального механизма токопереноса необходимо детальное исследование различных фракций аморфного красного фосфора.

При облучении Рк светом с  $\lambda = 400$  нм ( $U=3,1$  эВ) электропроводность возрастает в 4000 раз, что свидетельствует о фотопроводимости Рк.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Аморфный полидисперсный красный фосфор обладает n- и p проводимостью, обусловленной локализованными состояниями дефектов различной природы в запрещенной зоне.

2. Биполярная (n- и p-типа) проводимость полидисперсного красного фосфора обусловлена его различными по «возрасту» и размеру и цвету фракциями: ярко-красной ( $d < 10$  мкм) и красно-фиолетовой ( $10 < d < 120$  мкм).

3. Оценочная величина подвижности электронов и дырок в Рк находится в пределах  $10^{-3} - 10^{-7}$   $cm^2/V \cdot s$ .

4. Низкая электропроводность Рк свидетельствует о высокой плотности дефектов – локальных состояний в запрещенной зоне.

5. Низкая величина энергии активации  $\sigma$  равная 0,13 эВ указывает на малую глубину залегания дефектов-ловушек дырок и электронов.

6. Измерения электропроводности могут быть удобным методом оценки степени очистки Рк а также способом контроля и управления скоростью окисления красного фосфора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шечков Г.Т., Домин А.В., Нескородова Н.М. Низкотемпературное окисление красного фосфора // ЖПХ 1993. Т.66. Вып. 3. С. 1948 - 1952.
2. Мойжес Н.Б. Руководство по анализу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений,- Л.: Химия, 1979.-215 с.
3. Аморфные и кристаллические полупроводники / Под ред. В. Хейванга / - М.: Мир, 1987. - 160 с.
4. Корбридж Д. Фосфор.- М.: Мир, 1982.- 680 с.
5. Шечков Г.Т., Ройзман Е.В., Косенкова А.Н. Стадийность окисления красного фосфора на воздухе / Тез.докл. научно-практ. конф. "Химизация народного хозяйства - важное условие ускорения научно-технического прогресса / часть 1, Барнаул. 1987. С. 28 - 31.
6. Шечков Г.Т., Домин А.В., Курочкин Э.С., Чернов М.П. Особенности кинетики и механизм низкотемпературного окисления красного фосфора. Тез. докл. XI Совещ. по кинетике и мех-му хим. реакций в твердом теле. Минск, июль, 1992. С. 36-39.
7. Anderson P.W. Phys. Rev.,N 109, 1958. P. 1492-1501.
8. Keves R.W. Phys. Rev., 92, N 3, 1951. P. 580-584.
9. Шечков Г.Т. Планарные дефекты в упорядоченных сплавах и интерметаллидах. Тез. докл. 11-13 сент. 1987 г./ Алт. политехи, ин-т им. И.И. Ползунова.-Барнаул, 1987. С. 76-78.
10. D.Adler. // J. of Non-Crystalline Solids. 1980, V. 42. P. 315 - 333.

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 2,4,6-ТРИНИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

В.А. Кузьмина, Ю.Т. Лапина, С.В. Сысолятин

*В работе представлены результаты экспериментальных исследований по восстановлению 2,4,6-тринитробензойной кислоты – продукта окисления тротила – крупнотоннажного сырья в отечественной промышленности.*

Одним из наиболее доступных и перспективных продуктов переработки тринитротолуола является 2,4,6-тринитробензойная кислота. При восстановлении всех нитрогрупп могут быть получены 2,4,6- триаминобензойная кислота и 2,4,6- триаминотолуол – важные исходные компоненты для синтеза широкого круга различных продуктов гражданского назначения в том числе флороглюцина и метилфлороглюцина, использующихся при получении азокрасителей, как компоненты лакообразующих и литьевых смол, термостойких терморезистивных смол, составов для изоляции электрических проводников, а так же для синтеза антибактериальных и antiviralных препаратов [1,2].

В данной работе рассматривается каталитическое гидрирование 2,4,6- тринитро-

бензойной кислоты, которое может приводить к получению производных 2,4,6- триаминобензойной кислоты и флороглюцину. Поскольку наибольшее распространение получили палладиевые катализаторы, осажденные на активированном угле (сibunит), был выбран использующийся в промышленности катализатор содержащий 6% палладия на сибуните размером 100 ... 150 мкм.

Основным требованием к растворителю, для гетерогенной реакции гидрирования, является хорошая растворимость в нем исходной 2,4,6- тринитробензойной кислоты и инертность по отношению к катализатору и продуктам реакции. На основании данных о растворимости 2,4,6- тринитробензойной кислоты были выбраны наиболее подходящие растворители для проведения процесса гид-