

УДК 541.13

ПРО ЗМІНУ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ДЕЯКИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ЗА ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕННЯ

О. Мустяца¹, В. Лисін², І. Коваленко²

¹Національний транспортний університет,
вул. Суворова, 1, 01010 Київ, Україна

²Національний технічний університет України „КПІ”,
пр. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна
e-mail: dana_ecology@ukr.net

На підставі власних досліджень з електропровідності халькогенідів Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 близько $t_{пл}$ у твердому і рідкому станах, а також даних з електрохімічних властивостей цих сполук, отриманих раніше, зроблено висновок згідно з класифікацією за Регелем про належність цих халькогенідів за характером зміни електричних властивостей до певного типу переходу напівпровідників із твердого у рідкий стан.

Ключові слова: електропровідність, халькогеніди, температура плавлення, тип переходу.

Останніми роками особливо відчувається дефіцит напівпровідникових матеріалів з огляду на бурхливий розвиток технологічних і конструкційних досліджень зі створення нових приладів і пристроїв, що працюють в оптичному діапазоні від ультрафіолету до ближньої ІЧ ділянці включно [1]. Основними робочими елементами для них наразі є оксидні матеріали [2]. Однак завдяки значно більшій здатності до поляризації атомів халькогенів порівняно з киснем, халькогенідні матеріали є більш перспективними з погляду нелінійних, електрооптичних і акустооптичних характеристик [3]. Практична цінність халькогенідних сполук пов'язана з перспективами їхнього використання в інфрачервоній і лазерній техніці, у термоелектричних генераторах, у комірках пам'яті, у пристроях перемикачів тощо. Крім того, халькогеніди багатьох кольорових металів є основою мінеральної промислової сировини [4]. Актуальність фізико-хімічних досліджень властивостей матеріалів на основі халькогенідних сполук, особливо природи провідності, поблизу температур плавлення очевидна.

Одним з найчутливіших методів визначення природи провідності речовин і загалом методів фізико-хімічного аналізу є електропровідність (σ). Метод фізико-хімічного аналізу в рідкому стані закладений М. Курнаковим [5] на прикладі вивчення різних властивостей (густина, електропровідність та ін.) подвійних систем залежно від температури. Основними принципами його є неперервність і кореляція.

Цю ідею з успіхом використав А. Регель [6], який уперше провів системне дослідження й аналіз характеру переходів із твердого у рідкий стан простих речовин і сполук з різною структурою та типом хімічного зв'язку. За характером зміни електричних властивостей під час плавлення різних речовин він запропонував класифікацію, згідно з якою для напівпровідників існують такі типи переходів із твердого у рідкий стан: напівпровідник \rightarrow напівпровідник; напівпровідник \rightarrow метал; напівпровідник \rightarrow напівпровідник \rightarrow метал; напівпровідник \rightarrow іонний провідник. Для чіткішого визначення належності кожної з досліджених речовин до одного з типів переходів із твердого у рідкий стан ми поряд з вимірюваннями α виконали порівняльний аналіз з отриманими раніше електрохімічними даними (іонна частка провідності, поляризаційні характеристики, електроліз) для Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 близько $t_{\text{пл}}$ [7] і, відповідно, зробили висновки.

У дослідженні використовували зразки, синтезовані безпосереднім сплавленням диспергованих елементних Sb, Bi, S, Se і Te у кварцових ампулах у середовищі інертного газу. Застосовували препарати особливої чистоти: Sb – СУ-0000; Bi – В – 0000; S – ОСЧ-15-4; Se – ОСЧ-17-4 і Te, отриманий зонним плавленням [8]. Зразки бінарних сполук халькогенідів синтезували в скловуглецевих тиглях, за умов аргону над розплавом, за температур, що на 50° перевищувала температуру плавлення найбільш тугоплавкого компонента в системі, протягом 40 хв з подальшою витримкою у розплавленому стані впродовж 1 год. Перемішування зразків відбувалося струшуванням. Відповідність зразків стехіометричним складам визначали хімічним аналізом [9–13]. Як властивість, що є дуже чутливою до структурних змін, вибрано електропровідність (α). Дослідження α виконували контактним двозондовим компенсаційним методом на змінному струмі в U-подібних кварцових комірках капілярного типу. Для уникання похибок у визначенні електропровідності зразків константи комірок залежно від опору зразків мали значення від десятків до тисяч $[\text{см}^{-1}]$.

Дослідження вольт-амперних характеристик виконували методом Леблана [4]. Електроліз індивідуальних халькогенідів проводили в електролізерах з графітовими електродами за температури 700°C , катодної густини струму 1 А/см^2 і напруги на клеммах електролізера не більше 4 В.

Вивчено зміну електропровідності з температурою за безперервного переходу з розплавленого у кристалічний стан для зразків стехіометричного складу: Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 і Bi_2Te_3 . На жаль, цього не вдалося зробити для всіх досліджуваних халькогенідів стехіометричного складу, оскільки кристалізація розплаву часто приводила до розриву кристала всередині капіляра або розриву самого капіляра, а відповідно, – до розриву електричного кола вимірювальної схеми.

Особливості змін електропровідності в разі переходу з рідкого в твердий стан для зразків стехіометричних халькогенідів, які вдалося дослідити, показано на рис. 1.

Під час кристалізації сульфиду сурми питома електропровідність стрибком зростає від 0,118 до 0,2144 См/см . Природа провідності в кристалічному стані є такою ж, як і в рідкому.

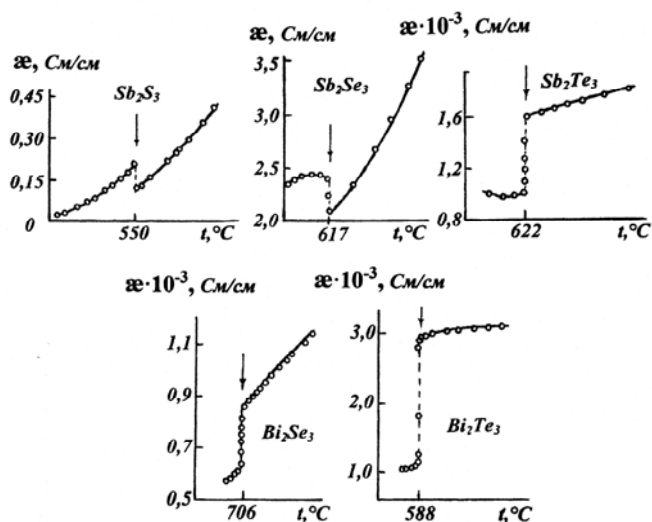


Рис. 1. Зміна залежностей електропровідності в разі переходу зразків халькогенідів стибію і бісмуту стехіометричного складу з рідкого у твердий стан.

Зростання електропровідності в разі переходу з рідкого в твердий стан простежується також у селеніду сурми. Електропровідність у цьому випадку змінюється від 2,08 до 2,44 См/см, причому вже в твердому стані, зі зниженням температури, електропровідність спочатку практично не залежить від температури, а потім знижується, однак у цьому разі температурний коефіцієнт α є значно меншим, ніж для розплаву. По-іншому все відбувається в зразках Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 . У випадку переходу розплавів цих сполук у твердий стан простежується стрибок електропровідності в бік її зменшення. Наприклад, для Sb_2Te_3 електропровідність стрибком знижується від 1 600 до 1 000 См/см, для Bi_2Se_3 – від 850 до 610 См/см, а для Bi_2Te_3 – від 2 825 до 1 244 См/см.

Спільним для всіх наведених вище халькогенідів у разі переходу з рідкого в твердий стан є збереження за незначних відхилень у твердому стані від температури плавлення знака температурного коефіцієнта електропровідності.

У таблиці наведено значення електропровідності досліджених сполук за температури плавлення в рідкому і твердому станах, а також значення стрибків електропровідності у вигляді співвідношення $\alpha_p/\alpha_{ТВ}$.

Електропровідність сполук Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 за температури плавлення в рідкому і твердому станах

Сполука	α_p , См/см	$\alpha_{ТВ}$, См/см	$\alpha_p/\alpha_{ТВ}$
Sb_2S_3	0,118	0,2144	0,55
Sb_2Se_3	2,08	2,44	0,85
Sb_2Te_3	1600	1000	1,60
Bi_2Se_3	850	610	1,40
Bi_2Te_3	2825	1244	2,27

З даних таблиці бачимо, що в разі “аніонного” і “катіонного” заміщення відповідно, халькогену і металу на важчий, значення стрибка зростає, що відповідає періодичній закономірності властивостей хімічних елементів.

Раніше [4] для окремих зразків халькогенідних систем на основі елементів V^A підгрупи Періодичної системи в рідкому стані близько температур плавлення досліджували: іонну частку провідності (v_i), вольт-амперні характеристики (криві I-V, рис. 2) і можливість електрохімічного розкладання (η_{Me} – вихід металу за струмом).

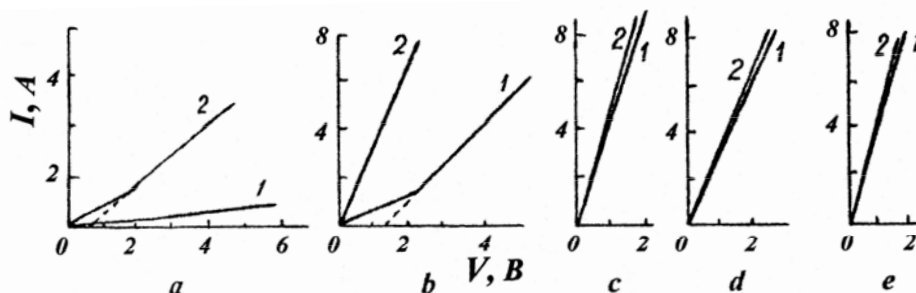


Рис. 2. Вольт-амперна залежність розплавів халькогенідів близько $t_{пл}$. (1) і за значно більших температур: а – Sb_2S_3 ($t_1 - 550, t_2 - 900$ °C); б – Sb_2Se_3 ($t_1 - 620, t_2 - 770$ °C); в – Sb_2Te_3 ($t_1 - 620, t_2 - 850$ °C); г – Bi_2Se_3 ($t_1 - 720, t_2 - 950$ °C); д – Bi_2Te_3 ($t_1 - 600, t_2 - 900$ °C).

Так з'ясовано, що іонна частка провідності для Sb_2S_3 близько $t_{пл}$ відповідає $\sim 0,67$, для Sb_2Se_3 – $< 0,30$, а для $Sb_2Te_3, Bi_2Se_3, Bi_2Te_3$ – $< 0,15$. На поляризаційних характеристиках для сульфиду сурми простежуються чіткі злами, які відповідають певним напругам розкладу. Електроліз розплаву Sb_2S_3 в електролізері простішого типу близько температури плавлення супроводжується незначними виходами сурми за струмом. Для розплаву індивідуального Sb_2Se_3 на кривій I-V близько $t_{пл}$ простежується злам, який з підвищенням температури зникає. Це свідчить про те, що близько температури плавлення в рідкому стані в селеніді сурми виявляється іонний хімічний зв'язок, який з підвищенням температури стрімко трансформується в ковалентний, властивий напівпровідникам. Багатогодинний електроліз супроводжується концентраційним зміщенням (концентраційною поляризацією) – металу не отримано. Для $Sb_2Te_3, Bi_2Se_3, Bi_2Te_3$ вольт-амперні залежності прямі, що виходять з початку координат і підлягають закону Ома. Це є доказом превалювання електронної складової провідності в розглянутих речовинах. Спроби електрохімічного розкладання їхніх розплавів, що мали близько температур плавлення питомо електропровідність сотні [См/см], не давали позитивного результату.

Визначений чіткий взаємозв'язок між усіма дослідженими фізико-хімічними властивостями зумовлений електронно-іонною природою провідності халькогенідів і її залежністю від співвідношення електронної та іонної частки у ній.

Отже, на підставі експериментального дослідження ає і порівняльного аналізу з відомими даними щодо іонної частки провідності, вольт-амперних характеристик і електролізу $Sb_2S_3, Sb_2Se_3, Sb_2Te_3, Bi_2Se_3, Bi_2Te_3$ близько температур плавлення стехіометричний сульфід сурми згідно з класифікацією Регеля віднесений нами до напівпровідників, що плавляться за типом напівпровідник \rightarrow іонний провідник; селенід сурми – по типу напівпровідник \rightarrow напівпровідник; телурид сурми, а також селенід і телурид бісмуту – це речовини, що можуть бути віднесені, з певною ймовірністю, до типу напівпровідник \rightarrow напівпровідник \rightarrow метал, ми б увели поправку: напівпровідник \rightarrow вироджений напівпровідник.

1. Берча Д. М., Ворошилов Ю. В., Сливка В. Ю., Туряница И. Д. Сложные халькогениды и халькогалогениды (получение и свойства) / под ред. Д. В. Чепура. Львов: Вышш. школа, 1983.
2. Белоусова Н. В., Гильдебрандт Э. М., Истомин С. А., Пастухов Э. А. Физико-химические свойства системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ в жидком и твёрдом состояниях // Расплавы. 1997. № 5. С. 7–12.
3. Шелимова Л. Е., Томашик В. Н., Грицив В. И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении: системы на основе халькогенидов Si, Ga, Sn, Pb. М.: Наука, 1991.
4. Мустьяца О. Н. Фізико-хімічні властивості розплавів іонно-електронних (поліфункціональних) провідників на основі халькогенідів миш'яку, сурми і вісмуту. К.: Вісник НТУ, 2015.
5. Курнаков Н.С. Избранные труды. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
6. Регель А. Р. Исследования по электронной проводимости гидкостей: дисс. д-ра физ.-мат. наук. Л., 1956. 386 с.
7. Мустьяца О. Н. Исследование электрохимических и электрофизических свойств расплавов халькогенидов мышьяка, сурьмы и висмута: дисс. канд. хим. наук. К., 1970. 148 с.
8. Ревзин Г. Е. Получение теллура высокой чистоты: автореф. дисс. канд. техн. наук. Новосибирск, 1969. 20 с.
9. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. М.: Вышш. школа, 1968.
10. Гиллибранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Госхимиздат, 1957.
11. Оболончик В. А., Михлина Т. М. // Информ. письмо № 38. Ин-т проблем материаловедения АН УССР. Киев, 1966. 21с.
12. Оболончик В. А., Демьянчук В. Г. // Информ. письмо № 39. Ин-т проблем материаловедения АН УССР. Киев, 1966. 32с.
13. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.-Л.: Химия, 1965.

ABOUT ELECTROCONDUCTIVITY CHANGING FOR SOME CHALCOGENIDES AT MELTING POINTS

O. Mustiatsa¹, V. Lysin², I. Kovalenko²

¹*National Transport University,
Suvorova Str., 1, 01010 Kyiv, Ukraine*

²*National Technical University of Ukraine "KPI",
Peremogy Av., 37, 03056 Kyiv, Ukraine
e-mail: dana_ecology@ukr.net*

Electroconductivity (α) is one of the most sensitive method of physicochemical analysis for conductivity nature determination. The comparative analysis of α and electrochemical data (ion portion of electroconductivity, voltohmmetry, electrolysis) for Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 near melting points was carried out.

Specific electroconductivity for Sb_2S_3 sharply increases from 0,118 to 0,214 S/cm during crystallization. The conductivity nature in crystalline state remains the same as in molten state. The increasing of electroconductivity at liquid – solid transition takes place for Sb_2Se_3 too. Electroconductivity changes from 2,08 to 2,44 S/cm in this case. α is not depends firstly from temperature at it decreasing in solid state, and then is decreasing, but α temperature coefficient is lower, than for melt.

The sharp decreasing of electroconductivity at liquid – solid transition for Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 is observed. Electroconductivity for Sb_2Te_3 is sharply decreasing from 1 600 to 1 000 S/cm, for Bi_2Se_3 – from 850 to 610 S/cm, for Bi_2Te_3 – from 2 825 to 1 244 S/cm.

General for all chalcogenides, mentioned above, at liquid – solid transition and some deviations from melting points is preservation of sign for electroconductivity temperature coefficient.

Values of electroconductivity for compounds investigated at melting temperatures in liquid and solid states, and electroconductivity changing as α_1/α_s are given in table.

Utilizing investigations of electroconductivity for chalcogenides Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 near melting point in solid and liquid states and data on electrochemical properties of these compounds, obtained earlier, a conclusion was made (accordingly to known classification) about belonging of its electrical properties changing to definite type of semiconductor's transition from liquid to solid state.

Key words: electroconductivity, chalcogenides, melting temperature, type of transition.

Стаття надійшла до редколегії 24.05.2015

Прийнята до друку 12.01.2016