

- Гитман Е. Б. Электролитическое получение и рафинирование титана из расплавленных солей.—Киев: Наук. думка, 1970.—56 с.
- Барабошин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей.—М.: Наука, 1976.—212 с.
- Vecchi E., Luliani G. Molten carbamide as supporting electrolyte in polarography.—Ric. Sci. 1955, 25, N 9, p. 2667—2669.
- Bartocci V., Marassi R. Polarography in molten ammonium sulfamate.—Chim. et ind. ital., 1970, 52, N 12, p. 1201—1203.
- Colichman E. L. Polarography in molten ammonium formate. Anal. Chem. 1955, 27, N 10, p. 1559—1562.
- А. с. 876800 (СССР). Расплав для электролитического нанесения титановых покрытий / Н. Х. Туманова, Н. М. Сарнавский, М. У. Приходько и др.—Опубл. в Б. И., 1981, № 40.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
17 сентября 1981 г.

УДК 541.133

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ ВКЛАДОВ В ПРОВОДИМОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПО ТЕМПЕРАТУРНОМУ КОЭФФИЦИЕНТУ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

А. А. Великанов, В. Ф. Зинченко, Н. И. Мельник, И. А. Ильченко

В расплавленном состоянии халькогениды металлов являются ионно-электронными (полифункциональными) проводниками, соотношение ионного (κ_i) и электронного (κ_e) вкладов которых оказывает влияние на формирование температурной зависимости их электропроводности κ , в частности на величину температурного коэффициента $\frac{d\kappa}{dT}$. Указанный параметр является однозначной характеристикой проводимости [1], и его величина может быть использована для приближенной оценки соотношения вкладов. Исходя из того, что $\kappa = \kappa_i + \kappa_e$, температурный коэффициент можно представить в виде $\frac{d\kappa}{dT} = \frac{d\kappa_i}{dT} + \frac{d\kappa_e}{dT}$.

Учитывая общий вид температурных зависимостей каждого из вкладов [2], после несложных преобразований получаем

$$\frac{d\kappa}{dT} = \frac{\kappa_i \Delta E \kappa_i + \kappa_e \Delta E \kappa_e}{RT^2}.$$

Поскольку для ионно-электронного проводника с выраженным полупроводниковым характером электронного вклада величина энергии активации $\Delta E \kappa_e$ значительно (в несколько раз [2]) больше, чем для ионного вклада $\Delta E \kappa_i$, при достаточно высоких температурах при $\kappa_i < \kappa_e$ выполняется соотношение $\kappa_i \Delta E \kappa_i \ll \kappa_e \Delta E \kappa_e$.

Таким образом, в области высоких температур

$$\frac{d\kappa}{dT} \approx \frac{\kappa_e \Delta E \kappa_e}{RT^2} = \frac{\kappa_e^0 e^{\frac{-\Delta E \kappa_e}{RT}} \Delta E \kappa_e}{RT^2}$$

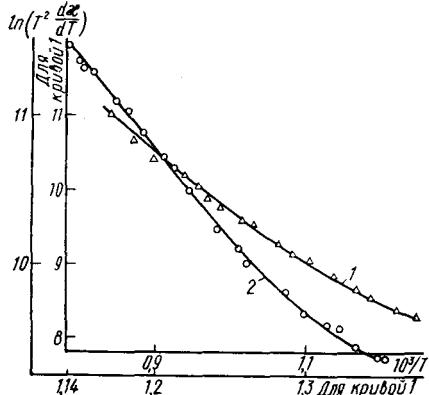
или

$$T^2 \frac{d\kappa}{dT} = \frac{\kappa_e^0 \Delta E \kappa_e}{R} e^{\frac{-\Delta E \kappa_e}{RT}}.$$

Логарифмируя указанное выражение, получаем

$$\ln \left(T^2 \frac{d\kappa}{dT} \right) = \ln \frac{\kappa_e^0 \Delta E \kappa_e}{R} - \frac{\Delta E \kappa_e}{RT}.$$

Строя приведенную зависимость в полулогарифмических координатах, несложно из высокотемпературного (линейного) участка определить величины энергии активации и предэкспоненциального множителя для электронного вклада в проводимость, а отсюда — и его абсолютную величину (а значит, и величину ионного вклада). Подобная оценка проведена для расплавленных сульфидов таллия (Tl_2S) и сурьмы (Sb_2S_3), которые, как ранее установлено экспериментальными методами [3, 4],



обладают заметной долей ионного вклада γ_i в проводимость. Функциональные зависимости температурного коэффициента указанных расплавов в полулогарифмических координатах (рисунок) обнаруживают достаточно протяженный линейный участок в высокотемпературной области (отклонения от линейности при сравнительно

Гемпературная зависимость коэффициента электропроводности расплавов в полулогарифмических координатах: 1 — Tl_2S ; 2 — Sb_2S_3 .

низких температурах отражают заметную долю ионного вклада в проводимость). Рассчитанные параметры проводимости приведены в таблице, из которой следует удовлетворительное совпадение экспериментальных и рассчитанных величин, особенно для ионного вклада, наименее подверженного влиянию изменения состава, возможному при синтезе и измерениях.

Параметры проводимости расплавленных Tl_2S и Sb_2S_3

Вещество	$t, ^\circ C$	$\sigma_{el}, \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$		$\sigma_i, \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$		$\gamma_i, \%$	
		экспериментальные	расчетные	экспериментальные	расчетные	экспериментальные	расчетные
Tl_2S	460	1,90	1,45	1,12	1,25	37	46
	510	3,20	3,00	1,27	1,40	28	32
	580	6,90	7,24	1,52	1,56	19	18
Sb_2S_3	560	0,07	0,08	0,16	0,15	68	65
	610	0,14	0,19	0,23	0,22	62	54

Таким образом, по температурным зависимостям электропроводности расплавленных халькогенидов можно определять соотношение вкладов в их проводимость или оценивать преобладание одного из них при температурах, когда экспериментальное определение оказывается весьма затруднительным.

1. Великанов А. А. Электрохимическое исследование халькогенидных расплавов: Автoref. дис. ... д-ра хим. наук. Киев, 1971.—42 с.
2. Транспорт тока в халькогенидных расплавах / А. А. Великанов, Т. А. Кусницына, О. Н. Мустяца, В. Ф. Зинченко.—В кн.: Сборник трудов VI Международной конференции по аморфным и жидким полупроводникам. Л., 1976, с. 366—370.
3. Великанов А. А., Зинченко В. Ф., Липская Л. А. Ионный перенос в расплавах системы $Tl-S$.—В кн.: Электрохимические и термодинамические свойства ионных расплавов. Киев, 1977, с. 46—53.
4. Природа взаимодействия в расплавах системы стибнит—сурьма / А. А. Великанов, Г. М. Загоровский, В. Ф. Зинченко, О. Н. Мустяца.—В кн.: Научные сообщения IV Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. III. Свердловск, 1980, с. 106—108.

Киевский
автомобильно-дорожный институт

Поступила
9 марта 1982 г.