

1. Гитман Е. Б. Электролитическое получение и рафинирование титана из расплавленных солей.— Киев: Наук. думка, 1970.—56 с.
2. Барабошкин А. Н. Электrokристаллизация металлов из расплавленных солей.— М.: Наука, 1976.—212 с.
3. Vecchi E., Luliani G. Molten carbamide as supporting electrolyte in polarography.— Ric. Sci, 1955, 25, N 9, p. 2667—2669.
4. Bartocci V., Marassi R. Polarography in molten ammonium sulfamate.— Chim. et ind. ital., 1970, 52, N 12, p. 1201—1203.
5. Colichman E. L. Polarography in molten ammonium formate. Anal. Chem. 1955, 27, N 10, p. 1559—1562.
6. А. с. 876800 (СССР). Расплав для электролитического нанесения титановых покрытий / Н. Х. Туманова, Н. М. Сарнавский, М. У. Приходько и др.— Оpubл. 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 ($\kappa_{\text{и}}$) и электронного ($\kappa_{\text{эл}}$) 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 $\kappa = \kappa_{\text{и}} + \kappa_{\text{эл}}$, температурный коэффициент можно представить в виде $\frac{d\kappa}{dT} = \frac{d\kappa_{\text{и}}}{dT} + \frac{d\kappa_{\text{эл}}}{dT}$.

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

$$\frac{d\kappa}{dT} = \frac{\kappa_{\text{и}} \Delta E \kappa_{\text{и}} + \kappa_{\text{эл}} \Delta E \kappa_{\text{эл}}}{RT^2}.$$

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

Таким образом, в области высоких температур

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

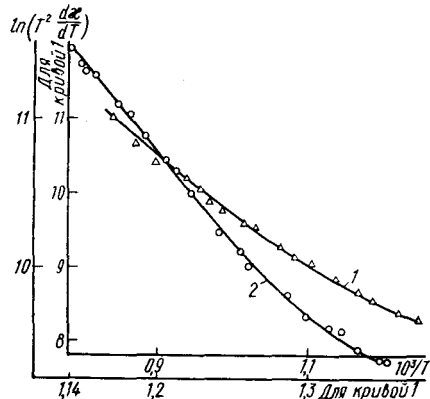
или

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

Логарифмируя указанное выражение, получаем

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

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 $\gamma_{\text{и}}$ 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

Температурная 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	$t, ^\circ C$	$\kappa_{\text{эл}}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		$\kappa_{\text{и}}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		$\gamma_{\text{и}}, \%$	
		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: Автореф. 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.