

ТИП ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ БИЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.М. ТРУБАЧЕВА, О.С. СИРОТКИН, Р.О. СИРОТКИН

Казанский государственный энергетический университет

Данные, приведенные в статье, показывают определяющее влияние типа химической связи (ХСв) в бинарных химических соединениях (ХС) р- и d-элементов на электропроводящие свойства проводниковых (П), полупроводниковых (П/П) и диэлектрических (Д/Э) материалов на их основе.

Введение

Развитие электроэнергетики в значительной степени определяется уровнем достижений в области электропроводящих материалов. Электропроводность (ЭПр) - способность тела пропускать электрический ток под воздействием электрического поля, а также физическая величина, количественно характеризующая эту способность. [1] По ЭПр все твердые тела можно разделить на три большие группы: металлы (М) - проводники (П), полупроводники (П/П), диэлектрики (Д/Э). М - прекрасные проводники электрического тока. Их удельная электропроводность (ЭПр_{уд}) при комнатной температуре находится в интервале 10^6 - 10^8 Ом·м⁻¹. Д/Э практически не проводят электрический ток - их используют в качестве электрических изоляторов. ЭПр_{уд} Д/Э занимает область, лежащую ниже 10^{-8} Ом·м⁻¹. К классу П/П относятся твердые тела, имеющие промежуточные значения ЭПр в интервале 10^{-8} - 10^6 Ом·м⁻¹ [2]. ЭПр большинства проводников (М, П/П, плазмы) обусловлена электронами (в плазме небольшой вклад в ЭПр вносят также ионы). Ионная ЭПр свойственна электролитам [1]. Измерение ЭПр - один из важных методов исследования материалов, в частности для М и П/П - их чистоты. Кроме того, измерение ЭПр позволяет выяснить динамику носителей заряда в макроскопическом теле, характер их взаимодействия (столкновений) друг с другом и с другими объектами в теле [1].

В современной литературе приводится много разрозненных данных по структуре и свойствам ряда бинарных соединений и материалов [2-5]. Причем, уже даже в учебниках по материаловедению [5, с.65], делаются попытки соотнесения физических свойств различных металлических и неметаллических материалов с преобладанием в них одного из трех типов ХСв: металлической, ковалентной или ионной. При этом данные по структуре (молекулярные, металлические и ионные) и свойствам материалов достаточно часто противоречат величинам соотношений компонент ХСв в соединениях, их образующих. Особый теоретический и практический интерес в плане разработки методик, прогнозирующих конкретные свойства материала, представляет анализ влияния на ЭПр различных материалов, специфики их ХСв и структуры [6]. Однако в литературе на сегодня отсутствуют данные по влиянию специфики ХСв (или характера локализации - делокализации в межъядерном пространстве обобществленных электронов) через учет соотношения степеней ковалентности

© А.М. Трубачева, О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин
Проблемы энергетики, 2005, № 3-4

(C_K), металличности (C_M) и ионности (C_I) на структуру и свойства бинарных соединений и материалов на их основе.

Цель данной работы – показать через соотношение трех компонент связи влияние специфики химического взаимодействия в ряде бинарных соединений р- и d-элементов периодической системы (ПС) Д.И. Менделеева на некоторые свойства материалов на их основе, включая ЭПр.

В связи с поставленной задачей в таблице 1 приведены некоторые бинарные соединения, по которым в литературе имеются наиболее полные характеристики. Указанные соединения, в результате сопоставления по ЭПр, разбиваются на три класса – Д/Э, П/П и П. Это, как нетрудно видеть, определяется изначально спецификой ХСв и далее - через такие ее характеристики, как величины подвижности электронов, диэлектрической проницаемости (ϵ), удельного электрического сопротивления (ρ), ширины запрещенной зоны (ШЗЗ) и т.д. Специфику ХСв легко оценить через значения C_K , C_M и C_I данных гетероядерных соединений, которые приведены в таблице 1. К сожалению, авторам не удалось найти соответствующие данные по ЭПр бинарных гетероядерных проводников электрического тока. По этой же причине в таблице 1 в качестве проводникового материала использован алюминий (гомоядерное металлическое соединение).

Данные таблицы 1 свидетельствуют, что в общем виде в ряду приведенных в ней соединений сверху вниз от типичного П (Al) через 12 П/П соединений до классического Д/Э ($[SiO_3]_n$) имеет место соответствующее уменьшение C_M (с 55,48 до 22,34%), т.е. металлической компоненты связи. Это можно объяснить (см. табл. 2) уменьшением вклада металлической составляющей гомосвязи варьлируемых элементов, образующих соответствующие гетероядерные связи в бинарных соединениях (см. табл. 1) в ряду In (56,36), Ga (55,76), Al (55,48), Te (45,08), Se (34,71), S (34,25). В результате C_M гетеросвязи является аддитивной функцией степеней металличности гомосвязей соответствующих элементов. Группы бинарных соединений в таблице 1 расположены в соответствии с ростом C_M гомосвязи соответствующих элементов.

Таблица 2

C_K и C_M гомосвязей ХС исходных материалов

Связь	C_K , %	C_M , %	Связь	C_K , %	C_M , %
In-In	43,64	56,36	Te-Te	54,92	45,08
Ga-Ga	44,24	55,76	Se-Se	65,29	34,71
Al-Al	44,52	55,48	S-S	65,75	34,25

Примечание: C_K и C_M рассчитывались с использованием значений уточненной шкалы электроотрицательности [7]; абсолютные значения хорошо коррелируют с результатами квантово-химических расчетов, по методу Хартри-Фока-Рутана (МО ЛКАО), [8].

Анализ изменения характеристик, приведенных в таблице 1, показывает, что в ряду антимонидов In, Ga, Al (гр. 2.1.) увеличиваются значения C_K , уменьшаются значения C_M и C_I , уменьшаются значения ϵ и подвижности электронов (что логично увязывается с уменьшением C_M и увеличением C_K). Соответственно уменьшаются значения плотности, увеличивается температура плавления ($T_{пл}$) и ШЗЗ материала, а подвижность дырок увеличивается от InSb к

GaSb, а затем падает, но в целом сохраняет тенденцию к уменьшению при переходе к AlSb. Практически аналогичные изменения происходят и в других классах соединений. Так, например, в ряду арсенидов In, Ga, Al (гр. 2.2.)

© Проблемы энергетики, 2005, № 3-4

увеличиваются значения C_K , уменьшаются значения C_M и C_{II} , уменьшаются значения ϵ и подвижности дырок и электронов (последнее связано с увеличением C_M), а также уменьшаются значения плотности, увеличиваются $T_{пл}$, ШЗЗ. В ряду фосфидов In, Ga, Al (гр. 2.3.) увеличиваются значения C_K , уменьшаются значения C_M и C_{II} и соответственно уменьшаются значения ϵ и подвижности дырок и электронов, что логично увязывается с увеличением C_M и уменьшением C_K , а также увеличиваются $T_{пл}$ и ШЗЗ. В ряду бинарных соединений группы 2.4. увеличиваются значения C_{II} , уменьшаются значения C_M , а характер изменения значений C_K в целом увеличивается. При этом уменьшаются значения ϵ и подвижности электронов и дырок, плотности, а также увеличиваются $T_{пл}$, ШЗЗ.

В результате очевидно, что увеличение ЭПр изначально определяется ростом C_M и далее - через другие производные характеристики.

Данные, приведенные в столбцах 9 и 12 таблицы 1, и литературные данные [4,5] соответствуют полученным в настоящей работе значениям по C_K , C_M и C_{II} , т.е. подтверждают правильность гипотезы, утверждающей, что различие между тремя классами П, П/П и Д/Э материалов определяется соотношением трех компонент ХСв соединений, их образующих. В первом классе соединений (представителем которого в таблице 1 является алюминий, а в таблице 4 ярким примером служит антимоид кобальта CoSb) C_K , в среднем, должна быть меньше 47% (граничные значения для П/П), а C_M – больше 53% (граничные значения для П/П). В П/П C_K и C_M соизмеримы между собой и значительно преобладают над C_{II} (C_K изменяется от 51,72 до 45,07%, C_M – от 53,54 до 39,85% и C_{II} – от 12,69 до 0,85%). Что касается Д/Э, представителем класса которых мы выбрали кремнезем, его C_K составляет 51,73%, C_M – 22,34 и C_{II} – 25,93%. Это свидетельствует о том, что чем больше C_M у соединения, тем более он способен проявлять электропроводящие свойства и, наоборот, у Д/Э эта характеристика составляет наименьшее значение – 22,34%, а C_K – наибольшее (51,73%). Этим и объясняется их полная неспособность в нормальных условиях проводить электрический ток.

Данные таблицы 3 позволяют проследить изменение эквивалентной ЭПр от изменения типа ХСв. В пределах одной группы элементов ПС Д.И. Менделеева наблюдается четкая зависимость ЭПр от изменения соответствующей компоненты связи. Например, у хлоридов I группы ЭПр уменьшается вместе с уменьшением C_K и ростом C_{II} и C_M .

Таблица 3

Значения C_K , C_M и C_{II} гетероядерных связей для хлоридов первых четырех групп, а также эквивалентная ЭПр ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{г}\cdot\text{экв}^{-1}\cdot\text{см}^2$) для этих же хлоридов при температуре плавления

Вещество	Характеристики гетеросвязей						ЭПр [9]
	«-» ЭО	По Л. Полингу		По методике [7]			
		C_K	C_{II}	C_K	C_M	C_{II}	
LiCl	1.99	48.99	51.01	32.19	34.03	33.78	166
NaCl	2.03	47.73	52.27	31.63	34.04	34.33	133.5
KCl	2.10	45.21	54.79	30.52	34.09	35.39	103.5
RbCl	2.15	43.65	56.35	29.84	34.12	36.04	78.2
CsCl	2.18	42.44	57.56	29.32	34.15	36.53	66.7

Таким образом, тип ХСв (определяемый через соотношение трех основных компонент) в бинарных соединениях является достаточно строгим критерием разделения материалов на три основных класса по проводимости электрического

тока: П, П/П, Д/Э. Кроме того, преобладание значения C_K в соединениях кремния с кислородом должно обеспечить образование ими моно- и макромолекулярных (дискретных) ХС (типа H_4SiO_4 , $[SiO]_n^{2-}$), в которых необходимо дополнительно учитывать вклад межмолекулярных взаимодействий в структуру и свойства материалов на их основе (подобно ван-дер-ваальсовому или водородному взаимодействию макромолекул в полимерных материалах). Развиваемый в настоящей работе подход, видимо, перспективен и для прогнозирования структуры и свойств новых функциональных материалов (включая такие, как сверхпроводящие и наноматериалы, фуллерены и т.д.). Характер проводимости материалов (электронной и ионной), очевидно, коррелирует с типом ХС в соединениях, их образующих. В случае преобладания C_M имеет место электронная проводимость в П (см. табл. 1), а в случае преобладания C_H (см. табл. 3) - механизм ЭПр ионный.

Summary

The data given in the paper show paramount effect of chemical bond type in binary chemical compounds of the p- and d-elements on electroconduction properties of conductive, semiconductive and dielectric materials on their basis.

Литература

1. Н.С. Костюков. Электропроводность: Энциклопедия неорганических материалов. - Т.2. - С.780 – 781.
2. Колесов С.Н., Колесов И.С. Материаловедение и технология конструкционных материалов. - М.: Высшая школа, 2004. - 519 с.
3. Физическая химия силикатов: Учеб. для вузов. / Под ред. чл.-корр. АН УССР А.А. Пашенко. - М: В.Шк., - 1986.
4. Скаков Ю.А. Интерметаллиды: Химическая энциклопедия.- Т.2.- М.: БРЭ, 1998.- С.478 – 486.; Кислый П.С. Карбиды.- Там же.- С.623 – 625; Федоров П.И. Кобальт.- Там же.- С. 819-822.
5. Материаловедение / Арзамасов Б.Н., Макарова В.И., Лужкин Г.Г. и др.- М.: МГТУ им. Баумана, 2001.- 648 с.
6. Сироткин О.С. Начала единой химии – Казань: Изд-во АНРТ “Фэн”, 2003. - 252с.
7. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Трубочёва А.М. О необходимости и варианте учета металлической компоненты в гетероядерных связях // Журнал неорганической химии (раздел теоретическая неорганическая химия).- 2005. - Т. 50. - №1. - С. 71-75.
8. Сироткин О.С., Глухов Д.В., Назмутдинов Р.Р. Квантово-механическая оценка металлической составляющей гомоядерного химического взаимодействия // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2004. - Т. 49. - №8. - С. 149 – 154.
9. Анораникум / Под ред. Л. Кольдица.- Т.1.- М.: Мир, 1984.- 670 с.

Поступила 10.03.2005

Таблица 1

Значения C_K , C_M и C_{II} связей в некоторых гетероядерных соединениях,
а также физико-химические свойства материалов на их основе

Группы соединений		Характеристики ХСв			Подвижность $m^2/(B \cdot c)$ [2,3]		Диэлектрическая проницаемость ϵ [2]	Ширина запрещенной зоны (ШЗЗ) при 20 °С, эВ [2,3]	Общая характеристика различных материалов [2]			Класс материала по ЭПр [2]
		C_K (%)	C_M (%)	C_{II} (%)	Электронов	дырок			Удельное электрическое сопротивление, ρ	Плотность γ , кг/м ³	Температура плавления °С	
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.	Al_M (IIIa – IIIa)	44,52	55,48	0,00	0			0	$10^{-8} - 10^{-5}$ ($\rho_{Al} = 0.028 \cdot 10^{-6}$)	2699	660,24	П (ШЗЗ = 0)
2.1.	InSb (IIIa – Va)	46,32	52,54	1,14	7,80	0,075	17,72	0,18	$10^{-6} - 10^{-8}$	5780	525	
	GaSb (IIIa – Va)	46,72	52,35	0,94	0,40	0,140	15,69	0,70		5620	712	
	AlSb (IIIa – Va)	46,90	52,25	0,85	0,02	0,055	11,21	1,62		4220	1060	
2.2.	InAs (IIIa – Va)	47,48	49,48	3,04	3,30	0,046	14,55	0,36	$10^{-6} - 10^{-8}$	5690	943	П/П (ШЗЗ = 0,05 – 3)
	GaAs (IIIa – Va)	47,93	49,35	2,72	0,95	0,045	13,80	1,43		5320	1238	
	AlAs (IIIa – Va)	48,14	49,29	2,58	0,03	-	10,90	2,16		360	1750	
2.3.	InP (IIIa – Va)	47,92	47,66	4,42	0,46	0,015	12,10	1,35	$10^{-6} - 10^{-8}$	4790	1070	
	GaP (IIIa – Va)	48,40	47,56	4,04	0,02	0,012	10,00	2,20		4130	1467	
	AlP (IIIa – Va)	48,62	47,51	3,87	0,01	0,003	9,80	2,45		2420	2550	
2.4.	CdTe (IIa – IVa)	44,07	51,62	4,31	0,10	0,006	9,60 – 11,00	1,30 - 1,60	$10^{-6} - 10^{-8}$	5860	1098	
	CdSe (IIa – IVa)	44,71	43,00	12,29	0,08	0,005	9,50 - 10,50	1,60 - 1,80		5680	1258	
	CdS (IIa – IVa)	44,70	42,61	12,69	0,04	0,005	9,00	2,40 - 2,60		4820	1750	
3.	$[SiO_3]_n$, (Si-O) (IVa – VIa)	51,73	22,34	25,93					$10^7 - 10^{17}$			Д/Э (ШЗЗ > 3)