

УДК 621.311

**О. С. Сироткин, Д. Ю. Павлов, А. М. Трубачева,
Р. О. Сироткин**

ТИП ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ГОМО- И ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ (ОКСИДНЫХ) НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.

Ключевые слова: химическая связь, ковалентность, металличность, ионность, периодическая система, материал, оксиды, электропроводность, диэлектрики, полупроводники, проводники.

Рассмотрено влияние типа химической связи оксидных материалов, на специфику их электропроводящих свойств (диэлектрические, проводниковые и полупроводниковые). Показаны области существования диэлектриков, проводников и полупроводников для гомо-, и гетеросоединений со связями элемент – кислород в Периодической системе.

Key words: chemical bond, covalent character, metallic character, ionic character, Periodic system, material, oxides, electric conductivity, dielectrics, semiconductors, conductors.

The effect of chemical bond type in oxide materials on specificity of their conducting properties (dielectric, conductor and semiconductor) was investigated. Areas within Periodic system where dielectrics, conductors and semiconductors for homo- and heterocompounds with element – oxygen bonds exist were shown.

Согласно многоуровневой организации структуры материалов их конечные свойства определяются совокупным вкладом каждого уровня, начиная от микроструктуры к макроструктуре. Таким образом, атомные остовы и обобществлённые электроны (ОЭ) микроструктуры оказывают определяющее влияние на строение и конечные свойства различных материала [1].

В основе электронно-ядерной микроструктуры лежит химическая связь атомных остовов. Различают три предельных типа химической связи: ионную, металлическую, ковалентную [2-4]. Подавляющее число реальных химических связей являются промежуточными (смешанными) между двумя или тремя вышеперечисленными [2,5]. В работах [5,6] приведены характеристики промежуточных типов химической связи, определяющиеся через степени ковалентности (C_K) и металличности (C_M), для гомосоединений элементов Периодической системы (табл. 1), а также и ионности (C_I), для гетеросоединений (табл. 2) со связями элемент – кислород. Для гомосоединений с ростом C_K растёт локализация ОЭ химической связи в преимущественно ковалентных соединениях. Чем больше C_K , тем короче молекулярная цепочка. То есть ОЭ локализуются у меньшего числа атомных остовов (2 – 4). И, наоборот, с ростом C_M эти электроны «охватывают» большее число атомных остовов в преимущественно металлических соединениях, приводя к делокализации ОЭ во всём объёме вещества. Происходит переход от веществ молекулярного строения к немолекулярному металлическому строению, которые по сути определяют образование двух типов материалов: молекулярные – диэлектрики и немолекулярные (металлические) – проводники [5]. В зависимости от удельного электрического сопротивления ρ и все материалы делятся на проводники ($\rho =$

$10^{-8} - 10^{-5}$ Ом*м), полупроводники ($\rho = 10^{-6} - 10^{+8}$ Ом*м) и диэлектрики ($\rho = 10^7 - 10^{18}$ Ом*м) [7] Однако системный анализ влияния типа связи на электропроводящие свойства до последнего времени не проводился.

Целью данной работы является попытка оценки влияния типа химической связи на электропроводящие свойства гомо- и гетероядерных оксидных неорганических веществ.

Анализ электропроводности [1,8] гомосоединений показывает, что электрической проводимостью обладают вещества, где $C_M > C_K$, а диэлектрическими свойствами, где $C_K > C_M$.

В свою очередь полупроводники на основе гомосоединений (табл. 1) характеризуются следующими интервалами C_K (65,75% - 47,67%) и C_M (52,33% - 34,25%), начиная с серы и завершая оловом. В результате полупроводники образуют (см. таблицу 1) пограничную зону между проводниками и диэлектриками. Кроме того с увеличением C_M число полупроводников материалов растет не только на границе металл/неметалл (в периоде), но и внутри групп.

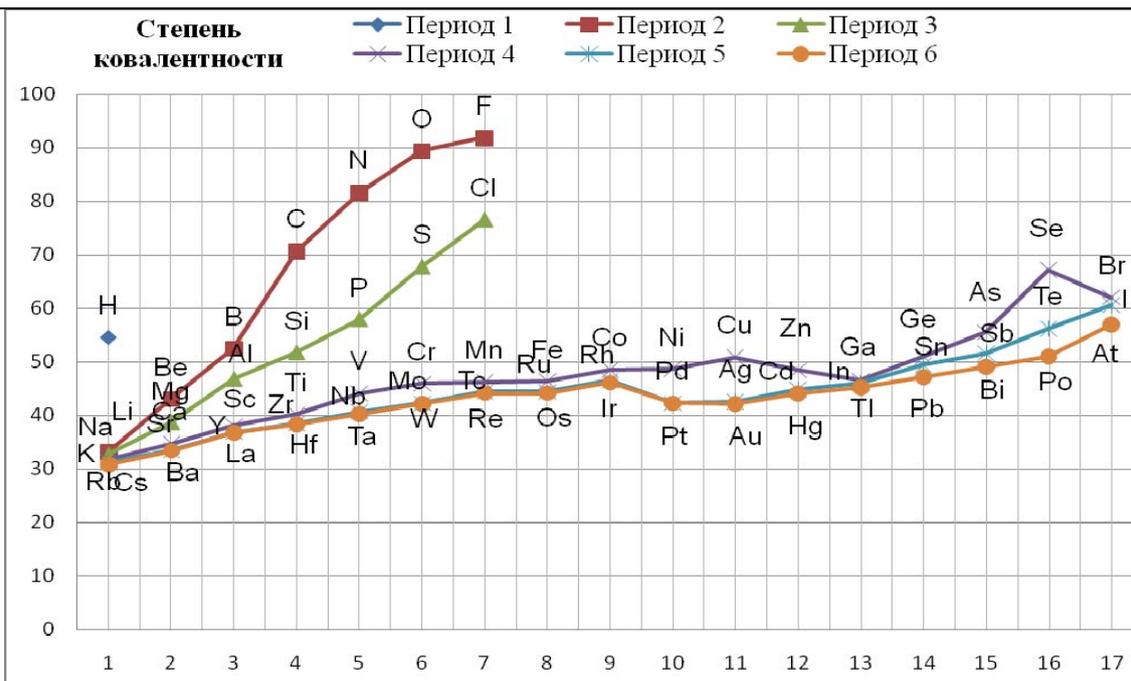
Свойства проводимости можно оценить зонной теорией, а также C_K и C_M как характеристиками, определяющими локализацию – делокализацию ОЭ. Если ширина запрещенной зоны достаточно велика и ОЭ не могут выйти в зону проводимости, то они локализованы в межъядерном пространстве на линии между элементами, превращая вещества в диэлектрики ($C_K > C_M$). Уменьшение ширины запрещенной зоны (и увеличение делокализации ОЭ) приводит к тому, что электрон способен её преодолеть при подведении некоторой энергии ($C_K \approx C_M$). Это свойство полупроводников. Это хорошо видно на примере Si, являющегося пространственным полимером [9]. Для металлов характерно отсутствие запрещенной зоны. Обобществленные электроны делокализованы и свободно переходят в зону проводимости без затрат энергии ($C_M > C_K$). Можно сказать, что ОЭ обобществлены во всем объеме кристалла (степень обобществления электронов стремится к 100%). И так, чтобы существовала запрещенная зона, необходима определенная степень локализации ОЭ, оцениваемая через C_K . Она равна примерно 50% (с небольшим разбросом в обе стороны), определяя появление направленности химической связи.

В результате в таблице 1 уточнена граница между металлическими и неметаллическими гомоядерными неорганическими веществами, расположенными в периодической системе (ПС).

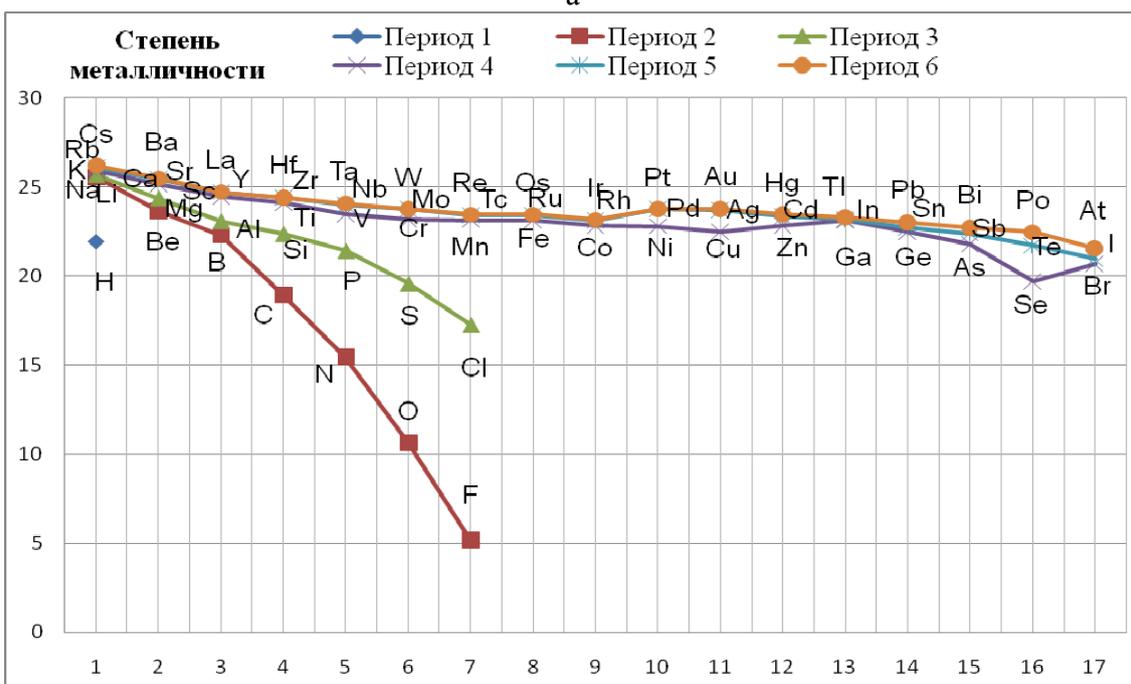
Среди гетероядерных неорганических веществ оксиды [4] имеют наибольшую распространенность в природе и практическую значимость (основа для получения кислот, щелочей, удобрений, катализаторов и т.д.). Для гетеросоединений необходимо учитывать дополнительно ионную компоненту химической связи через C_I . Из данных таблицы 2 получены зависимости изменения C_K , C_M и C_I для оксидов по периодам (см Рис. 1а,б,в). Из рис. 1а следует, что C_K связи Э–О при переходе справа налево в ПС уменьшается. Противоположно C_K симбатно друг другу в этом же направлении увеличиваются C_M и C_I (рис. 1б, 1в). Для 2-го и 3-го периодов C_K , C_M и C_I изменяются максимально по сравнению с 4-м, 5-м и 6-м периодами, где изменений меньше и зависимости являются более плавными. Т.е. можно сказать, что чем ближе периоды располагаются к кислороду, тем существеннее изменяются C_K , C_M и C_I связей Э–О внутри периода (например, 2-й и 3-й периоды ПС). Далее представляло интерес определить влияние в этих изменениях соотношений компонент связи на некоторые свойства оксидов, например электропроводность. В табл. 2 приведено разделение оксидов на диэлектрики (Д/Э), проводники (П), полупроводники (П/П) и т. д., некоторые из электрических характеристик [5, 10, 11].

Таблица 1 – Периодическая система гомоядерных химических связей элементов и основных типов исходных металлических и неметаллических соединений и материалов их основе

1	2											13	14	15	16	17
Li_M <u>23,42</u> 76,57	Be_M <u>39,69</u> 60,31	Be_M 1 <u>39,69</u> 2 60,31 3	1-обозначение элемента где м-металл				$[C]_n^{1,2,3}$ <u>68,35</u> 31,65	где, n степень полимеризации 1,2,3-мерность структуры				$[B]_n^3$ <u>51,03</u> 48,97★	$[C]_n^3$ <u>68,35</u> 31,65★	N_2 <u>78,80</u> 21,20	O_2 <u>89,40</u> 10,60	F_2 <u>100</u> 0
Na_M <u>22,51</u> 77,48	Mg_M <u>33,26</u> 66,74	металлы		полуметаллы			неметаллы			★- полупроводники		Al_M <u>44,52</u> 55,48	$[Si]_n^3$ <u>50,27</u> ★,73	★ $[P]_n^2, P_4$ <u>56,62</u> 43,38	★ $S_8, [S]_n^1$ <u>65,75</u> 34,25	Cl_2 <u>73,79</u> 26,21
K_M <u>20,67</u> 79,33	Ca_M <u>26,51</u> 73,49	Sc_M <u>32,25</u> 67,75	Ti_M <u>35,62</u> 64,38	V_M <u>41,16</u> 58,84	Cr_M <u>43,51</u> 56,49	Mn_M <u>43,84</u> 56,16	Fe_M <u>44,02</u> 55,98	Co_M <u>46,67</u> 53,33	Ni_M <u>46,80</u> 53,20	Cu_M <u>49,33</u> 50,67	Zn_M <u>46,54</u> 53,45	Ga_M <u>44,24</u> 55,76	$[Ge]_n^3$ <u>49,46</u> ★,54	$As_M [As]_n^2$ <u>53,16 54,29</u> ★,46,84 46,71	★ $[Se]_n^1, Se_8$ <u>65,29</u> 34,79	Br_2 <u>71,06</u> 28,94
Rb_M <u>19,50</u> 80,49	Sr_M <u>24,31</u> 75,69	Y_M <u>30,36</u> 69,64	Zr_M <u>33,14</u> 66,86	Nb_M <u>36,43</u> 63,57	Mo_M <u>38,71</u> 61,29	Tc_M <u>41,54</u> 58,46	Ru_M <u>41,51</u> 58,48	Rh_M <u>44,22</u> 55,78	Pd_M <u>38,65</u> 61,35	Ag_M <u>39,11</u> 60,89	Cd_M <u>42,12</u> 57,88	In_M <u>43,64</u> 56,36	★ $[Zn]_n^3$ <u>45,62</u> 54,38	$Sb_M [Sb]_n^2$ <u>48,96 50,07</u> 51,04 ★,49,93	$[Te]_n^1$ <u>54,92</u> ★,45,08	I_2 <u>59,24</u> 40,76
Cs_M <u>18,59</u> 81,41	Ba_M <u>23,98</u> 76,02	La_M <u>30,15</u> 69,85	Hf_M <u>32,71</u> 67,29	Ta_M <u>35,64</u> 64,36	W_M <u>38,48</u> 61,52	Re_M <u>42,18</u> 58,82	Os_M <u>41,21</u> 58,79	Ir_M <u>43,69</u> 56,31	Pt_M <u>38,60</u> 61,39	Au_M <u>38,43</u> 61,39	Hg_M <u>41,13</u> 58,84	Tl_M <u>42,52</u> 57,48	Pb_M <u>44,98</u> 55,02	Bi_M <u>47,20</u> 52,80	Po_M <u>49,38</u> 50,62	At_2 <u>55,69</u> 44,31

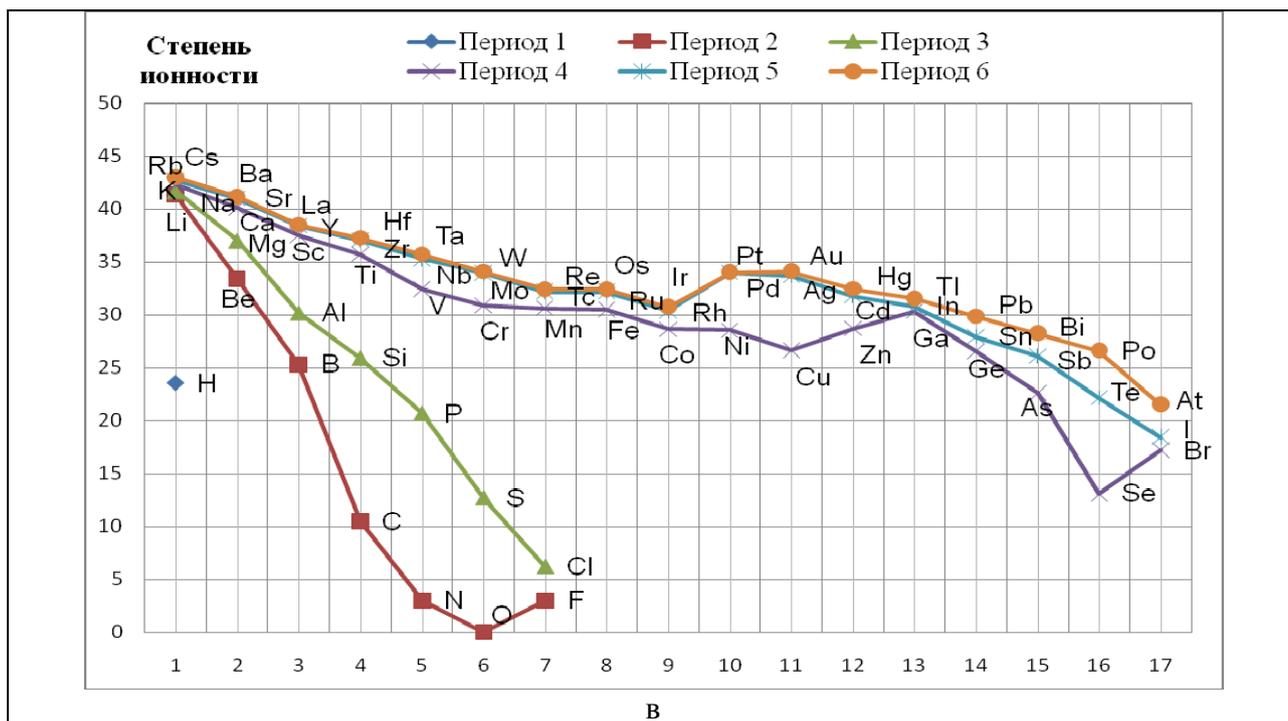


a



б

Рис. 1 – Распределение степеней ковалентности (а), металличности (б) и ионности (в) в периодах Периодической системы гетероядерных связей элемент-кислород



Окончание рис. 1

При этом, если элементы, участвующие в образовании соединения, расположены рядом в Периодической системе (ПС) ($p - p$, $s - s$, $d - d$), то из-за малой разности в электроотрицательностях и $C_{\text{и}}$ их связей мала, а свойства этих веществ меняются незначительно. Если же сравнивать соединения элементов с большей разностью электроотрицательности (ΔX), например оксиды металлов, то их свойства меняются кардинально: образуются либо Д/Э и П/П, либо слабые П. Причём заметно увеличивается число П/П, расширяя область их существования в ПС (см. табл. 2).

Образование Д/Э на основе оксидов 1 – 4 групп (см. табл. 2) связано с приблизительным равенством $C_{\text{к}}$ и $C_{\text{и}}$ (т.е. их совокупным вкладом) или преобладанием $C_{\text{и}}$ над $C_{\text{к}}$. Таким образом, появление Д/Э в оксидных материалах можно объяснить значением $C_{\text{и}}$ больше 37% (исключением является оксид бериллия – 33%). Оксиды 13 – 17 групп являются Д/Э (исключение составляют материалы на основе связей кислорода с оловом, галлием, индием, таллием свинцом и висмутом), т.к. их $C_{\text{к}}$ преобладает над остальными компонентами химической связи. При переходе к центру ПС (7 – 9 группы) происходит образование полупроводниковых материалов. Далее в середине ПС образуются П (типа соединений на основе связей кислорода с рутением, рением, осмием, иридием и таллием).

Диэлектрические свойства в соединениях p -элементов с кислородом подтверждены экспериментальными исследованиями оксидов алюминия, кремния и серы [10, 11]. Все остальные оксиды этого класса могут быть отнесены к Д/Э по преобладанию $C_{\text{к}}$. Оксиды s -элементов щелочных металлов также могут быть отнесены к Д/Э на основании преобладания $C_{\text{и}}$. При переходе внутри групп ПС сверху вниз возрастает вероятность образования проводниковых материалов со связью Э–О. Во 2-м и 3-м периодах ПС образуются Д/Э (оксиды бериллия, магния, алюминия, кремния, серы и предположительно оксиды лития, натрия, бора, углерода, азота, кислорода, фтора, фосфора и хлора). В 4-м периоде ПС Д/Э являются 7 оксидов (соединения с калием, кальцием, скандием,

Таблица 2 – Соотношения основных компонент химических гетероядерных связей Э–О

Li–O 33,07 25,55 41,38	Be–O 43,00 23,62 33,37 Д/Э	Символ элементов в связи –						Fe–O 46,33 23,12 30,54 П/П					B–O 52,43 22,24 25,33	C–O 70,61 18,91 10,49	N–O 81,56 15,42 3,02	O–O 89,40 10,60 0,00	F–O 91,84 5,14 3,02
Na–O 32,61 25,67 41,72	Mg–O 38,63 24,35 37,02 Д/Э											Al–O 46,75 23,06 30,19 Д/Э	Si–O 51,73 22,35 25,93 Д/Э	P–O 57,90 21,41 20,69	S–O 67,71 19,58 12,71 Д/Э	Cl–O 76,53 17,26 6,21	
K–O 31,72 25,91 42,37 Д/Э	Ca–O 34,68 25,16 40,16 Д/Э	Sc–O 38,00 24,47 37,54 Д/Э	Ti–O 40,15 24,08 35,76 П/П	V–O 44,10 23,45 32,45 П/П	Cr–O 45,93 23,18 30,89 П/П	Mn–O 46,19 23,14 30,66 П/П	Fe–O 46,33 23,12 30,54 П/П	Co–O 48,54 22,80 28,65 П/П	Ni–O 48,65 22,79 28,56 П/П	Cu–O 50,88 22,47 26,65 П/П	Zn–O 48,43 22,82 28,75 П/П	Ga–O 46,52 23,10 30,38 П/П	Ge–O 50,99 22,45 26,56	As–O 55,56 21,77 22,66	Se–O 67,21 19,68 13,11	Br–O 62,07 20,70 17,24	
Rb–O 31,17 26,07 42,76 Д/Э	Sr–O 33,52 25,43 41,05 Д/Э	Y–O 36,85 24,69 38,46 Д/Э	Zr–O 38,55 24,37 37,09 Д/Э	Nb–O 40,70 23,99 35,31 П/П	Mo–O 42,29 23,73 33,98 П/П	Tc–O 44,39 23,41 32,20 П	Ru–O 44,37 23,41 32,22 П	Rh–O 46,50 23,10 30,40 П	Pd–O 42,25 23,74 34,01 П/П	Ag–O 42,58 23,69 33,73 П/П	Cd–O 44,83 23,34 31,82 П/П	In–O 46,03 23,17 30,80 П/П	Sn–O 49,39 22,68 27,92 П/П	Sb–O 51,54 22,37 26,08	Te–O 56,19 21,68 22,13	I–O 60,64 20,95 18,41	
Cs–O 30,75 26,20 43,05 Д/Э	Ba–O 33,35 25,48 41,17 Д/Э	La–O 36,73 24,72 38,55 Д/Э	Hf–O 38,28 24,42 37,31 Д/Э	Ta–O 40,17 24,08 35,75 П/П	W–O 42,13 23,76 34,12 П/П	Re–O 44,12 23,45 32,43 П	Os–O 44,14 23,45 32,42 П	Ir–O 46,07 23,16 30,77 П	Pt–O 42,22 23,74 34,04 П/П	Au–O 42,09 23,76 34,15 П/П	Hg–O 44,08 23,46 32,46 П/П	Tl–O 45,15 23,30 31,55 Полуметалл (II)	Pb–O 47,12 23,01 29,87 П/П	Bi–O 49,00 22,74 28,26 П/П	Po–O 50,92 22,46 26,62	At–O 56,95 21,56 21,49	

В табл. 2 данные взяты из источников [5, 10, 11]

германием, мышьяком, селеном, бромом) и П/П – 10 оксидов (оксиды титана, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, галлия). В 5-м периоде 7 оксидов являются также Д/Э (оксиды рубидия, стронция, иттрия, циркония, сурьмы, теллура и йода), а уменьшение числа П/П с 10 до 7 (оксиды ниобия, молибдена, палладия, серебра, кадмия, индия и олова) объясняется образованием дополнительно трех П (оксидов технеция, рутения и родия). На том основании, что оксид технеция по соотношению C_K , C_M и C_{II} ближе к П, чем П/П, мы отнесли его к проводящим материалам. В 6-м ПС периоде 6 оксидов являются также Д/Э (оксиды цезия, бария, лантана, гафния, полония и астата), П/П являются 7 оксидов (оксиды таллия, вольфрама, платины, золота, ртути, свинца и висмута) и появляются четыре оксида П (оксиды рения, осмия, иридия и таллия). Те сверху вниз в группах ПС растет вероятность образования проводниковых и полупроводниковых материалов, что объясняется возрастающим вкладом элементов с большей C_M (см. табл. 1). В тоже время внутри 5-го и 6-го периодов налицо максимум роста электропроводности в середине периода.

В оксидах s- и d-элементов определяющим фактором градации материалов на Д/Э, П/П и П является степень ионности. Как только ее вклад начинает уменьшаться, материалы переходят от диэлектриков через полупроводники в проводники. Например, в 6-м периоде при переходе от оксида цезия к оксиду таллия появление электропроводящих свойств у оксидов рения, осмия и иридия (переход от Д/Э – оксиды бария, лантана, гафния к П/П – оксиды таллия, вольфрама, далее к проводящим оксидам рения, осмия, иридия и обратно к П/П – оксидам платины, золота и ртути) объясняется минимумом C_{II} и меньшей локализацией электронов на элементе кислорода. Таким образом, электропроводность является функцией C_K , C_M и C_{II} .

Диэлектрические свойства материалов определяются прежде всего преобладанием C_K для оксидов p-элементов и C_{II} для оксидов s- и d-элементов. С уменьшением C_{II} локализация обобществленных электронов на электроотрицательном элементе уменьшается, что при приблизительном равенстве C_{II} и C_M приводит к увеличению подвижности электронов, обеспечивая тем самым появление металлической электропроводности у оксидов рутения, рения, осмия, иридия и таллия (см. табл. 2). Для оксидов p-элементов определяющим фактором является C_K . Эти оксиды проявляют полупроводниковые (оксиды галлия, индия, свинца, висмута) и проводниковые свойства (оксид таллия) в том случае, когда сумма C_M и C_{II} превышает C_K . Исключением в данном случае является оксид алюминия. Его C_K составляет 46,75%, C_M – 23,06% и C_{II} – 30,19%.

Таким образом, рассмотрение влияния типа химической связи C_K , C_M , C_{II} на природу электропроводящих свойств гетеросоединений и материалов на основе (на примере связи элемент – кислород) показало влияние на неё всех трех компонент химической связи. Каждый из них оказывает своё специфическое влияние. В перспективе задавая состав материала и определяя соотношения компонент химической связи вещества можно будет прогнозировать его электропроводящие и другие свойства.

Литература

1. Сироткин, Р.О. Электронно-ядерная, молекулярная и надмолекулярная структура полимерных материалов и их физико-механические свойства («Состав – тип связи – структура - свойства» в полимерах и металлах) / Р.О. Сироткин. - Казань: Каз. гос. энергет. ун-т, 2007. – 220 с.
2. Сироткин, О.С. Начала единой химии (Унитарность как основа формирования индивидуальности, раскрытия уникальности и фундаментальности химической науки) / О.С. Сироткин. – Казань: изд-во «ФЭН», 2003. - 300 с.

3. *Сироткин, О.С.* Система химических соединений (фундаментальные основы современной химии и единой теории строения химических веществ) / О.С. Сироткин // Вестник Казан. технол. ун-та. 2000. – № 1-2. – С. 190 – 198.
4. *Сироткин, О.С.* Безуглеродные полимерные элементооксаны и материалы на их основе (обзор) / О.С. Сироткин // Вестник Казанского технол. ун-та. 2001. – № 1-2. – С. 234 – 258.
5. *Сироткин, О.С.* Характеристики гомо- и гетероядерных связей тонкой электронно-ядерной структуры и их влияние на свойства металлических и неметаллических материалов / О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин., А.М. Трубачева. - Казань: КГЭУ, 2009. – 303 с.
6. *Сироткин, О.С.* Анализ соотношения компонент гомоядерной химической связи элементов Периодической системы и разделение соединений на их основе на металлы и неметаллы / О.С.Сироткин, Р.О. Сироткин, С.Н. Иванова, А.М. Трубачева // Технология металлов, 2007. – Вып. 2. – С. 32-37.
7. *Колесов, С.Н.* Материаловедение и технология конструкционных материалов: Учебник для вузов / С.Н. Колесов, И.С. Колесов 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. Шк., 2007 – 535 с.
8. *Сироткин, О.С.* Влияние изменения характера связи элементов электронно-ядерной структуры металлических и неметаллических материалов на основе гомоядерных соединений на их некоторые физические и деформационные свойства / О.С.Сироткин, Р.О.Сироткин, С.Н. Иванова, П.Б. Шибяев, А.В. Калашников, А.М. Трубачева // Технология металлов, 2007. – Вып. 3. – С. 32-37.
9. *Сироткин, О.С.* Неорганические полимерные вещества и материалы (безуглеродные макромолекулы и полимеры). - Казань: Каз. гос. энергет. ун-т, 2002. – 288 с.
10. *Лазарев, В.Б.* Электропроводность оксидных систем и пленочных структур / В.Б. Лазарев, В.Г. Красов, П.С. Шаплыгин. – М: Наука, 1978. – 168 с.
11. *Некрасов, Б.В.* Основы общей химии: в 2 т. / Б.В. Некрасов. - М: Изд-во «Химия», 1973. Т. 1. изд-е 3-е, испр. и доп.. – 1973. – 656 с.

© **О. С. Сироткин** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. материаловедения и технологии материалов КГЭУ, oleg_sirotkin@front.ru; **Д. Ю. Павлов** – асп. той же кафедры, Dmi1549@yandex.ru; **А. М. Трубачева** – канд. техн. наук, ст. препод. каф. материаловедения и технологии материалов КГЭУ, lisatrub@mail.ru; **Р. О. Сироткин** – канд. хим. наук, д-р философии (в области науки о полимере), доц. каф. технологии пластических масс КГТУ, r_sirotkin@mail333.com.