

НАУЧНЫЕ ЗАМЕТКИ

А. Л. САГРАДЯН, С. А. АБРАМЯН, Т. М. АРУТЮНЯН,
 Л. М. АЗНАУРЯН, Р. И. ИСЛАКЯН

МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
 ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Исследования в области установления электрических характеристик поверхности минералов находят все более широкое применение в работах по обогащению [5, 9, 12, 14]. В настоящей статье рассматриваются электрические характеристики поверхности сульфидных минералов с точки зрения полупроводниковой теории, т. к. сульфидные минералы в большинстве случаев являются полупроводниками. Основные свойства их: сильное влияние ничтожных количеств примесей на электропроводность, характер и степень зависимости электропроводности от температуры, чувствительность электропроводности к различного рода излучениям.

Выбраны методики, позволяющие определять эти величины.

Как известно [13], нарушение валентной связи за счет тепловой энергии приводит к появлению в кристалле полупроводника двух свободных носителей заряда: отрицательного единичного заряда-электрона и противоположного ему по знаку положительного единичного заряда-дырки.

В чистом полупроводнике, не содержащем примесей, осуществляется электронная и дырочная проводимость. Эта проводимость называется собственной проводимостью. Кроме собственной проводимости кристалл может иметь примесную проводимость.

В противоположность собственной проводимости, примесная проводимость осуществляется зарядами только одного знака: отрицательного или положительного.

Примесная проводимость возникает при наличии незначительной тепловой энергии, поэтому величина электропроводности, полученная в результате измерения при комнатной температуре, в основном характеризует только примесную проводимость.

Термо-электродвижущая сила и знак заряда носителей тока в полупроводниках. Если в образце минерала имеются свободные электроны или свободные электронные состояния («дырки»), то при создании градиента температуры в образце $\Delta t^0 = t_1^0 - t_2^0$ ($t_1^0 > t_2^0$) на концах его возникает разность потенциалов $\Delta V = V_1 - V_2$. Основной причиной возникновения такой разности потенциалов является термическая диффузия свободных электронов или «дырок» к менее нагретому участку об-

разца минерала. Величина и знак термоэлектрического потенциала зависит от концентрации и природы носителей электрического заряда (электронов и дырок).

Термоэлектрический эффект дает простейший метод определения знака проводимости, так как для этого нужно лишь определить направление термоэлектродвижущей силы, возникающей при неравномерном нагревании проводника.

Методы измерения термоэлектродвижущих сил и описание установок. При практическом использовании термоэлектрических явлений необходимо знать коэффициент термо-эдс α или интегральную термо-эдс [11, 16].

$$\alpha = \frac{dE}{dT} \quad \text{и} \quad E = \int \alpha dT,$$

где T — температура.

Термо-эдс определяется двумя методами: 1) дифференциальный метод — в этом случае коэффициент термо-эдс определяется по уравнению

$$\alpha = \frac{\Delta E}{T_1 - T_2}.$$

Во время опыта между концами исследуемого образца поддерживается небольшая разность температур ΔT . Измерение электрических величин производится потенциометрически.

2) Интегральный метод — в этом случае один из контактов образца поддерживается при постоянной температуре T_0 (например, 0° или 20°), а другой нагревается до необходимой температуры T . В интегральном методе во время опыта регистрируют две величины E и T .

В институте полупроводников АН СССР разработан ряд установок, на которых измерение коэффициента термо-эдс осуществляется интегральным методом. На одной из них температура «холодного» конца образца T_0 поддерживается постоянной с помощью холодильника большой теплоемкости. Другой конец образца, с помощью кольцеобразного нагревателя, доводится до нужной температуры.

При экспрессном методе определения термо-эдс $E_{(T)}$, когда образец нагревается до высоких температур всего за несколько минут, необходима автоматическая регистрация переменных электрических величин $E_{(T)}$ и T . В установке регистрирующим прибором служит фотозаписывающее устройство с малоинерционным гальванометром.

Время, необходимое для проведения измерений в диапазоне температур от 20 до 1400° , составляет 15 — 30 мин. Длина измеряемых образцов 30 — 40 мм.

Более усовершенствованной установкой для широкого диапазона температур является ИТЭ—1 [4].

Для поддержания постоянного значения температуры холодного спая применен термостат, выполненный в виде массивного металлического стержня.

Время, необходимое для проведения измерений, не превышает 10 мин.

Установка пригодна для исследования образцов с сопротивлением до 10^6 см.

При измерении термо-эдс образцов небольшого сопротивления (10^2 ом) запись может производиться на автоматическом потенциометре ЭПП — 09.

Установка может быть приспособлена для измерений в атмосфере инертного газа или вакуума.

На другой установке для одновременного измерения термо-эдс и удельного сопротивления образца в интервале температур от 20 до 1200° перепад температур на образце создается за счет неравномерности шага молибденовой спирали [8].

Для определения природы носителей электрического заряда и термо-эдс сульфидных минералов в ИГД им. А. А. Скочинского, И. Н. Плак-синым, Р. Ш. Шафеевым [10, 11] использован прибор с электрическим термошупом, который представляет термопару, составленную из стальной иглы и никелевой проволочки, приваренной к острию иглы, которая нагревается бифилярной спиралью, намотанной на фарфоровую трубку. Температура острия иглы доводится до $300\text{—}400^\circ\text{C}$. Постоянное давление острия стальной иглы на минерал осуществляется при помощи прижимной пружины.

Для измерения термо-эдс минералов в ВИМС'е смонтирована установка [6, 7, 15], состоящая из приспособления для создания в исследуемом образце минерала перепада температур и измерительного блока.

Разность температур между электродами измеряется дифференциальной медно-константановой термопарой, один из спаев которой вмонтирован в горячий электрод у его конца, другой помещен в маленький резервуар, через который проходит вода, охлаждающая холодный электрод.

В том же институте разработана установка УТЭМ—1 для быстрых массовых определений относительных величин и знаков термо-эдс минералов-полупроводников с сопротивлением 10^{10} ом/см.

Установка состоит из двух узлов: устройства для создания перепада температуры в исследуемом образце минерала и измерительной части с пультом управления и блоком питания.

Описание установки для измерения электропроводности и термо-эдс минералов в НИГМИ. В НИГМИ, совместно с ведущим инженером лаборатории полупроводников Ереванского Гос. Университета Г. С. Геворкяном, собрана установка для измерения удельной электропроводности и определения относительных величин и знаков термо-эдс минералов-полупроводников как на брикетах, так и на природных кристаллах минералов.

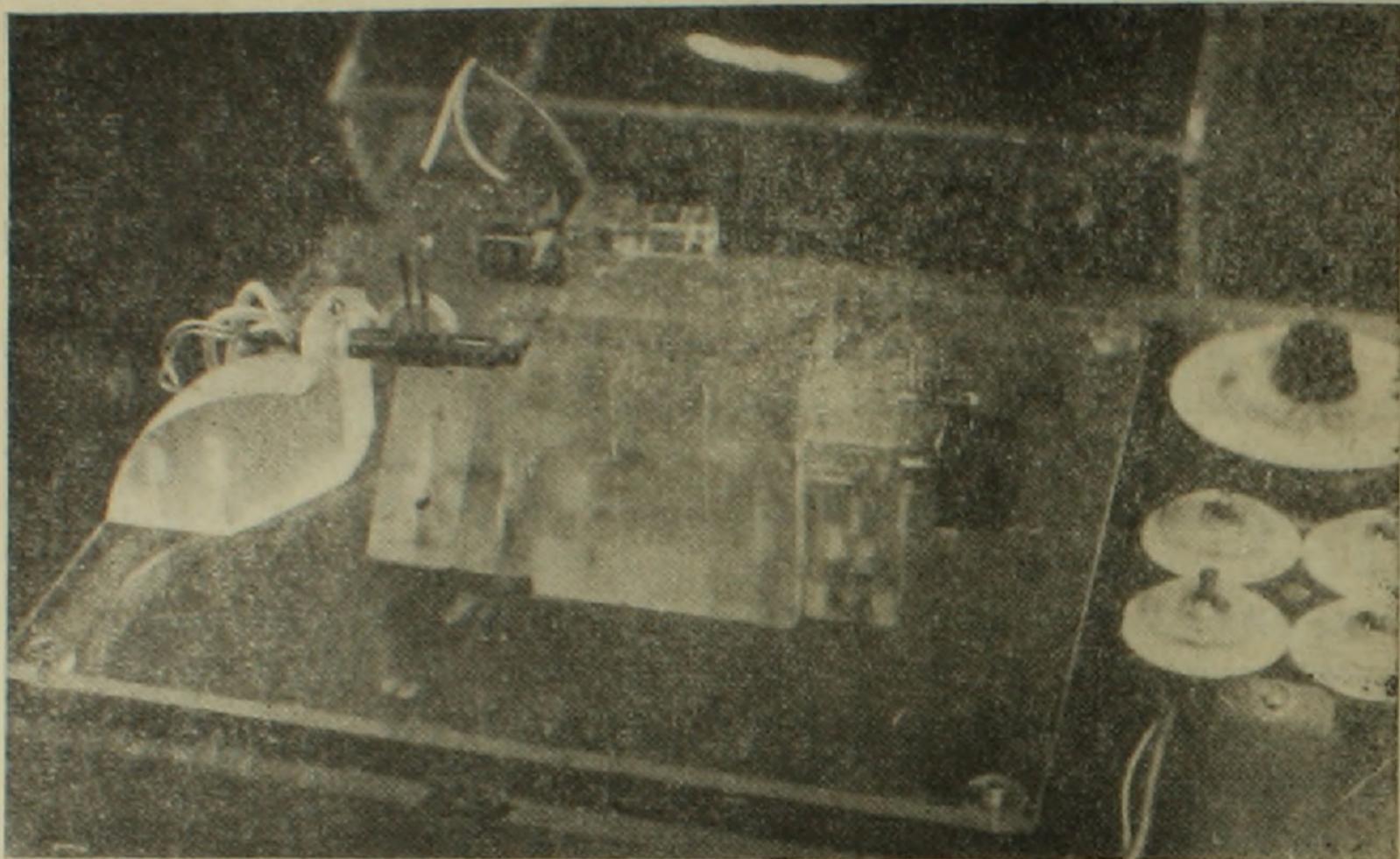
Установка позволяет создавать разность температур между «горячим» и «холодным» электродами до 50°C .

Установка питается от УИП—1, который имеет электронную стаби-

лизацию с дополнительным подключением ферро-резонансного стабилизатора типа С—ЗС.

Установка изготовлена из органического стекла со сводчатым кожухом, что обеспечивает достаточную термонизоляцию.

Рабочий комплект установки состоит из двух частей (фиг. 1): ячейки для закрепления исследуемых образцов с устройством для создания



Фиг. 1. Общий вид установки НИГМИ: 1 — ячейка для закрепления исследуемых образцов с устройством для создания перепада температуры в исследуемом образце; 2 — измерительная часть с блоком питания и пультом управления.

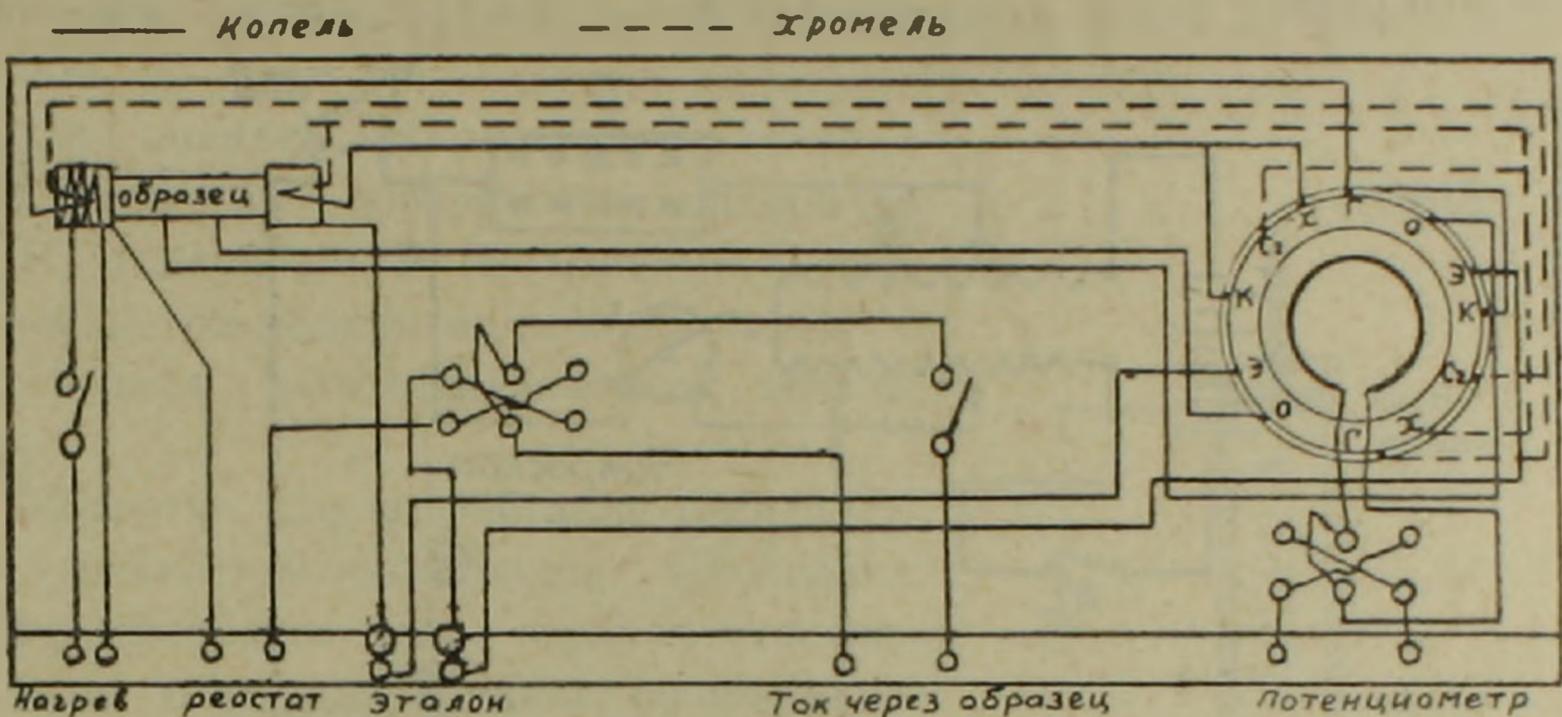
перепада температур в исследуемом образце; измерительной части с пультом управления и блоком питания. Ячейка с устройством для создания перепада температуры состоит из латунных электродов. Оба электрода с помощью пружин могут зажимать образец. Винтом перемещения, в зависимости от размера измеряемого образца, можно передвигать правый электрод. В левом латунном электроде находится нагревательная спираль. Разность температур между электродами измеряется хромель-копелевыми термопарами. Одна из термопар вмонтирована в горячий (левый) электрод, другая в холодный (правый). Холодные концы помещены в сосуд Дьюара со льдом. Необходимая разность температур между электродами регулируется реостатом.

Для измерения удельной электропроводности ячейка снабжена стальными зондами, закрепленными на пружинной пластине.

Расстояние между зондами регулируется микро-винтом и замеряется окулярной микросеткой, приспособленной к крышке установки, что дает возможность производить замеры, не открывая крышки; тем самым достигается постоянство температуры, удобство и точность определений. Измерения же площади (S , см² — необходимая величина для вычисления электропроводности) производится при помощи специального приспособ-

ления, собранного в НИГМИ, на котором определения производятся с помощью окулярной микросетки.

Измерительная часть установки с блоком питания и пультом управления состоит из потенциометров ППТВ—1 и Р—306; гальванометра зеркального М 17/8; эталонного сопротивления Р321 (1 ом) класса 0,01; реостата регулировки тока через образец, реостата нагревателя; миллиамперметра М—24 с магазином сопротивления (в качестве шунта). Электрическая схема установки дана на фиг. 2.



Фиг. 2. Электрическая схема.

Методика измерений для определения коэффициента термо-эдс (α) и типа проводимости. Перепад температуры (ΔT) и возникшая эдс (ΔE) измеряются потенциометрически с применением зеркального гальванометра и α вычисляется по формуле

$$\alpha = \frac{\Delta E}{\Delta T} \pm K,$$

где K — постоянная данной термопары.

Для измерения удельной электропроводности (σ) зонды плотно опускаются на образец. Расстояние между концами зондов определяется окулярной микросеткой. Измеренная величина эдс на участке зондов подставляется в формулу

$$\sigma = \frac{l V_{\text{эт}}}{V_x R_{\text{эт}} S} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1},$$

где l — расстояние между зондами, см;

$V_{\text{эт}}$ — напряжение эталона, мв;

V_x — напряжение образца, мв;

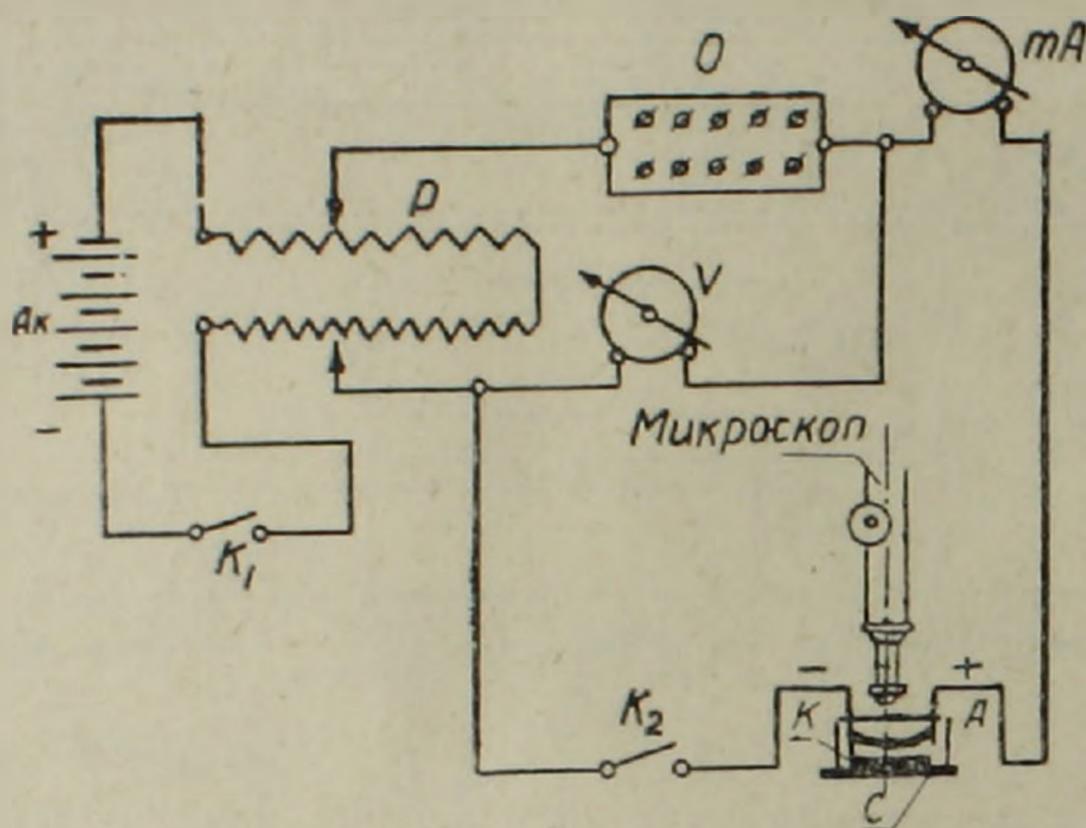
$R_{\text{эт}}$ — сопротивление эталона, см;

S — поверхность сопротивления образца, см².

Методика поляризационной индикации

Для оценки электрохимически активных участков поверхности металлов и минералов применяется метод поляризационной индикации

[1, 2, 3, 9—12], т. е. явления, вызванного прохождением тока через границу раздела электрод—электролит, сопровождаемого отклонением потенциала электрода от его равновесного значения. Эксперименты показывают, что через короткое время после замыкания электродов пары разность потенциалов резко уменьшается по сравнению с первоначальной. Уменьшение силы тока связано с изменением потенциала анода и катода и соответственно разности потенциалов сразу после начала работы пары. На фиг. 3 представлена схема изменения потенциалов гальванической пары.



Фиг. 3. Схема изменения потенциалов катода (E_K), анода (E_A) и разности потенциалов $(E_K - E_A) = V_0$ после замыкания гальванической пары (Акимов): E_A^0 — начальный потенциал анода; E_K^0 — начальный потенциал катода; V_0 — начальная разность потенциалов; E_A^1 — потенциал анода после замыкания; E_K^1 — потенциал катода после замыкания.

Поляризация зависит от многих факторов; основные из них: материал электродов, внешние условия (рН и состав растворов) и др.

Принцип метода определения электрохимически активных участков пленки заключается в следующем.

Образец металла с пленкой, естественной или анодированной, помещается в раствор сульфата меди и подвергается слабой катодной поляризации от постоянного источника тока. Поверхность образца при этом непрерывно наблюдается под микроскопом. Осаждение меди возможно лишь на активных участках поверхности металла, могущих пропускать электроны в направлении от него.

Электрохимически активные участки под микроскопом представляются в виде розовых точек выделенной меди; часть образца, не претерпевшая изменений, представляет электрохимически инертную поверхность. Таким образом, ионы меди выполняют функцию индикатора, отмечающего общую активную поверхность пленки. Метод позволяет только фиксировать активный участок, но не дает возможности установить его величину. Однако, число выделений меди и топография распределения их дает хорошие показатели состояния поверхности пленки.

В исследованиях Палеолога и Акимова поляризации подвергались как образцы металла с естественной пленкой, так и предварительно анодированные. Схема установки для поляризации и крепления образца дана на фиг. 4. Образец прикрепляется ко дну ванночки (с помощью парафиновой замазки), установленной на столике микроскопа Рейнерна. Анодом служит медная проволочка. Наблюдения за выделением меди производятся под микроскопом при увеличении 60—150.

В сериях опытов изучается влияние различных физико-химических факторов на топографию распределения меди после катодной поляризации.

При оценке характера распределения реагентов на поверхности минералов И. Н. Плаксиным, Р. Ш. Шафеевым применен метод поляризации в сочетании с внутренним фотоэлектрическим эффектом.

Известно, что возрастание температуры вызывает поток зарядов. Последние, диффундируя от более горячих участков к более холодным, создают разность потенциалов. Такое явление вызывает не только тепловое движение, но и световое излучение.

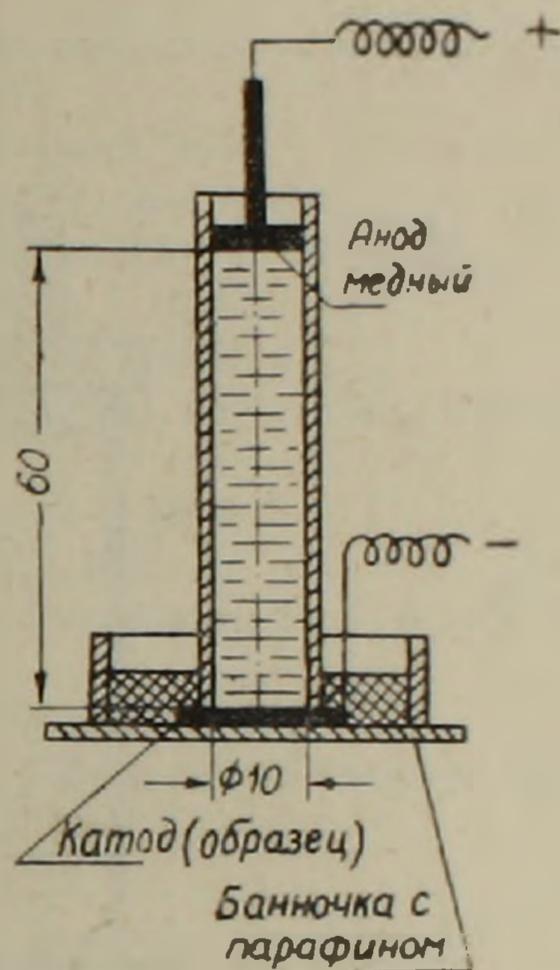
В случае электронной проводимости освещенная часть поверхности приобретает более положительный заряд, величина которого будет соответствовать изменению концентрации свободных электронов. Значит, освещая участок поверхности минерала, можно получить перепад концентрации электронов.

Это положение послужило основанием для проведения эксперимента по изучению изменения адсорбции между освещенной и неосвещенной поверхностью галенита в ИГД цм. А. А. Скочинского.

В результате изучения экспериментального материала было доказано изменение адсорбционной способности под действием света, что указывает на влияние концентрации свободных носителей электрического заряда (электронов и дырок) на процесс адсорбции флотационных реагентов из жидкой пульпы.

Опыты по катодной поляризации поверхности минералов проводятся в разбавленном растворе (0,01 N) сернокислой меди или азотнокислого серебра.

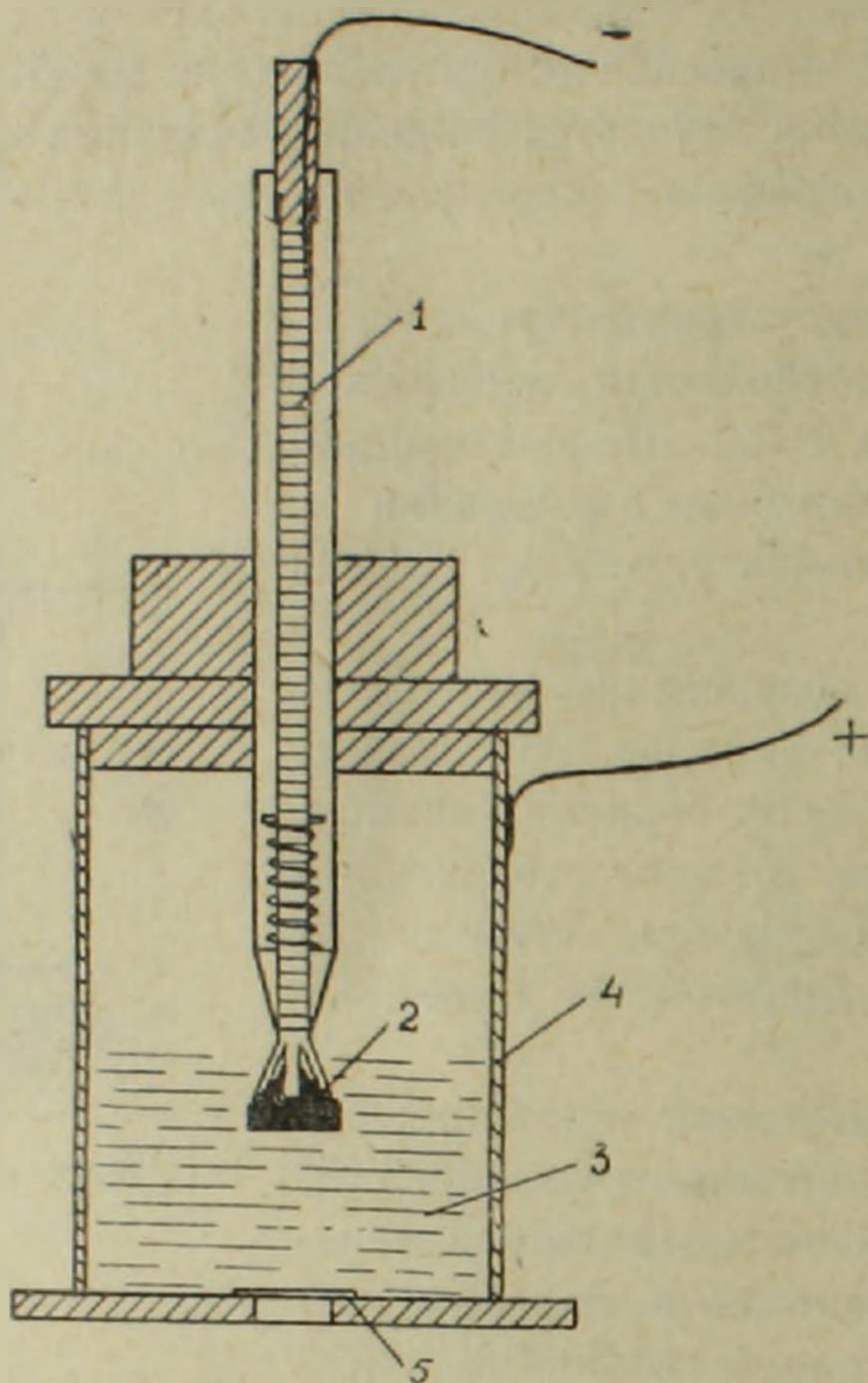
Измерения градиентов электросиловых полей ведутся определением границ выделения катодного участка при периодическом изменении на-



Фиг. 4. Схема установки для поляризации: *O* — магазин сопротивлений; *P* — круговой реостат; *A_к* — аккумуляторная батарея; *K* — катод (образец); *A* — анод (медная проволока в форме кольца).

пряжения поляризации в отрицательную сторону. Распределение катодного металла при каждом изменении напряжения поляризации регистрируется фотографированием поверхности минерала.

В НИГМИ собрана ячейка для проведения опытов по катодной поляризации.



Фиг. 5. Схема ячейки для катодной поляризации поверхности минерала, собранной в НИГМИ: 1 — цанговый карандаш — катод; 2 — минерал; 3 — раствор сернокислой меди; 4 — медная ванночка — анод; 5 — покровное стекло.

Схема дана на фиг. 5. Ячейка устанавливается на предметном столике микроскопа МИМ—7. В качестве держателя образца применен цанговый карандаш (1), одновременно являющийся катодом. Минерал (2) погружается в раствор сернокислой меди (3) и подвергается поляризации от постоянного источника тока. Поверхность минерала наблюдается под микроскопом через отверстие дна медной ванночки (4), закрытое покровным стеклом (5). Дифрагмированием объектива микроскопа освещается только маленький участок поверхности исследуемого минерала, после чего постепенно изменяется электрический потенциал поверхности в отрицательную сторону до начала выделения осадка меди. После выделения достаточного количества меди, электрический ток выключается, диафрагма расширяется и поверхность минерала фотогра-

фируется. Микрофотография показывает, что медь выделилась только на освещенном участке минерала.

НИГМИ
Ереван

Поступила 12.III 1966.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Акимов Г. В. Сборник работ. Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов. 1950.
2. Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов. М—Л., 1945.
3. Баквалов Г. Т., Турковская А. В. Коррозия и защита металлов. 1959.
4. ВДНХ СССР. Установка для экспрессного определения термоэдс полупроводников ИТЭ-1 АН СССР, 1962.
5. Глембоцкий В. А., Дмитриева Г. М. Влияние генезиса минералов на их флотационные свойства. 1965.
6. Горбатов Г. А. Методы исследования минерального сырья. 1957.
7. Горбатов Г. А., Рожкова Н. В. Минеральное сырье ВИМС, вып. 6, 1962.
8. Коломец Н. В. Институт полупроводников АН СССР, т. XXVIII, № 2, 1962.
9. Плаксина И. Н., Шафеев Р. Ш. ДАН СССР, том 121, № 1, 1958.
10. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш. ДАН СССР, том 128, № 4, 1959.
11. Плаксин И. Н. Некоторые проблемы обогащения полезных ископаемых. Институт горного дела им. А. А. Скочинского, 1960.
12. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш. ДАН СССР, том 132, № 2, 1960.
13. Полупроводники в науке и технике. АН СССР, том 1, 1957.
14. Рожкова Е. В. и др. Бюллетень научно-технической информации № 5—6 (39—40). Госгеологтехиздат, 1962.
15. Сканави Г. И., Каштанова А. М. Ж. Т. Ф., том XXVI, вып. 4, 1956.
16. Шадых А. И., Чуканов В. З. Сборник трудов I и II совещаний по термоэлектричеству АН СССР, 19, 1963.