

О СВЯЗИ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Bi_2O_3 ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Т. С. ЗОЛЯН

В работе, наряду с уточнением кривой температурной зависимости удельного сопротивления ρ Bi_2O_3 , показана отчетливая связь электрических и структурных свойств Bi_2O_3 в широком температурном диапазоне. Исследованная зависимость между током и напряжением расплава Bi_2O_3 , наряду с другими данными, указывает на значительную долю ионной составляющей проводимости, что позволяет отнести переход Bi_2O_3 в жидкое состояние к типу полупроводник-полупроводник со смешанной проводимостью.

Одним из первых веществ, обнаруживших полупроводниковые свойства как в твердом состоянии, так и при переходе в жидкую фазу после плавления, явилась двухтредокись висмута Bi_2O_3 .

На это свойство Bi_2O_3 было впервые обращено внимание академика А. Ф. Иоффе с сотрудниками [1]. Дальнейшее систематическое исследование физико-химических свойств полупроводников при плавлении и в жидком состоянии было продолжено А. Р. Регелем, которое убедительно показало наличие полупроводимости у ряда жидкостей, что привело к появлению целого класса жидких полупроводников [2].

Согласно классификации, предложенной А. Р. Регелем, все полупроводники по характеру изменения электрических свойств при плавлении подразделяются на два типа переходов из твердого состояния в жидкое:

I. Полупроводник $\rightarrow$ полупроводник (Bi_2S_3 , Sb_2S_3 , Cu_2S , CdTe и др.).

II. Полупроводник $\rightarrow$ металл (Ge , Si , соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и т. д.).

Сохранение полупроводниками первого типа полупроводимости в жидкой фазе, подтверждая мысль Я. И. Френкеля об отсутствии принципиальной разницы между твердой и жидкой фазами вблизи точки плавления [3], указывает на ограниченность зонной теории твердого тела, построенной на представлении о правильной периодичности кристаллической решетки вещества. В то же время оно доказывает справедливость точки зрения о том, что условия образования и движения свободных электронов обуславливаются, в основном, ближним порядком в расположении атомов, а именно, их геометрией и межатомными расстояниями, числом и химической природой ближайших соседей, расположенных в первой координационной сфере, а состояние самого вещества играет побочную роль [4]. Изменения структуры и характера химической связи, происходящие в веществе, непосредственно отражаются на его электропроводности σ , одной из наиболее чувствительных и надежно измеряемых характеристик вещества. Ввиду этого при исследовании изменений структуры при плавлении и дальнейшем нагреве

вещества электропроводность принята в качестве одного из основных исследуемых параметров.

Как указывалось выше, Bi_2O_3 явился одним из первых обнаруженных жидких полупроводников [1].

Действительно, представленная [1, 2] кривая температурной зависимости сопротивления образца Bi_2O_3 в твердом состоянии, при плавлении и в жидкой фазе не имеет резких переходов (рис. 1), демонстрируя, таким образом определяющую роль ближнего порядка [4].

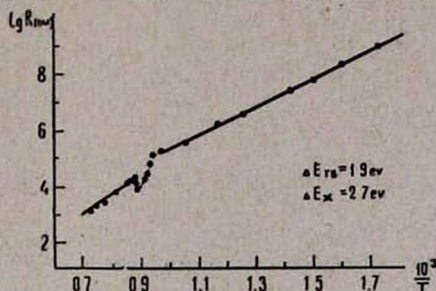


Рис. 1. Изменение сопротивления Bi_2O_3 от температуры] согласно предыдущим работам [2, 4].

Надо заметить, что Bi_2O_3 является одним из мало изученных полупроводников, причем имеющиеся данные относятся, в основном, к твердому состоянию до 700°C .

Выше же 700°C имеются лишь единичные работы по исследованию перехода в жидкую фазу и по самому жидкому состоянию Bi_2O_3 ввиду сильно коррозирующего действия расплава на тугоплавкие металлы электродов (N, Mo, Pt и др.) и материалы огнеупорных контейнеров (силикаты, фарфор, кварц и т. д.).

Ввиду отсутствия анализа на электронную и ионную составляющую проводимости $\sigma = \sigma_{эл} + \sigma_{ион}$, что является необходимым при определении полупроводимости в твердом и жидком состоянии [4], а также в целях уточнения и пополнения данных нами была предпринята попытка воспроизвести измерения электропроводности Bi_2O_3 в широком температурном интервале [5].

Однако первые же попытки оказались „неудачными“, причем расхождение доходило до 2-х порядков (!) измеряемой величины. Повторные измерения дали те же результаты.

Тогда были проведены эксперименты в условиях, близких к описанным в предыдущих работах [2, 4], и были получены почти аналогичные результаты.

Причиной столь большого расхождения оказалась выбранная в работах [2, 4] методика измерений на постоянном токе, которая при измерении электропроводности Bi_2O_3 при температурах выше 700°C и особенно в жидкой фазе приводила к электролизу Bi_2O_3 . Принятая же нами методика измерений на переменном токе [6] естественно была свободна от этого недостатка.

При одновременном измерении электропроводности как [на переменном, так и на постоянном токе [5] были получены как те, так и другие результаты (рис. 2).

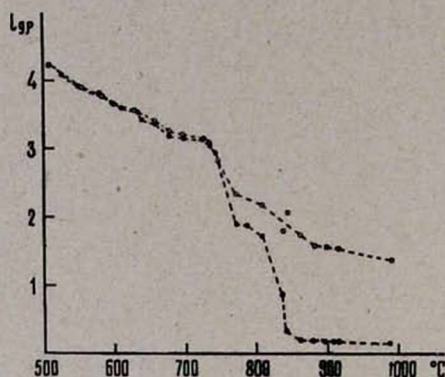


Рис. 2. Изменение удельного сопротивления ρ Bi_2O_3 от температуры при измерениях на постоянном и переменном токе.

Таким образом, было показано, что причиной значительного отклонения электропроводности (на 2 порядка) являлась ионная составляющая электропроводности, которая при измерениях на постоянном токе, начиная с температуры около 730°C , приводит к обильному накоплению продуктов электролиза на электродах, что и вызывает значительное изменение проводимости Bi_2O_3 при высоких температурах. Так на рисунке 3 показано изменение сопротивления Bi_2O_3 от времени

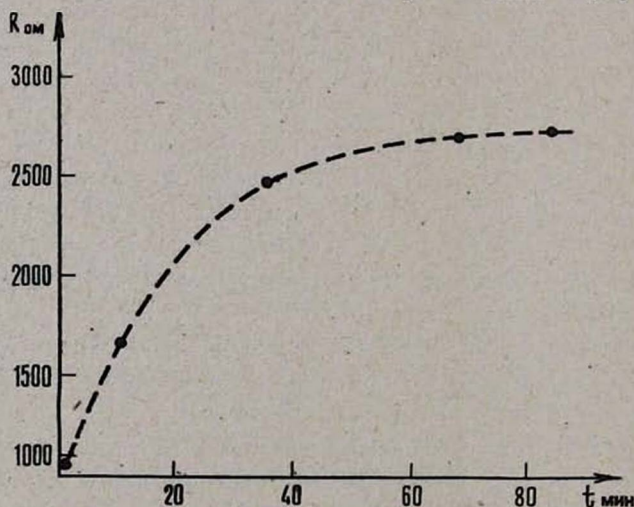


Рис. 3. Изменение сопротивления Bi_2O_3 от времени при фиксированной температуре 700°C на постоянном токе.

измерения вблизи температуры перехода, при прохождении постоянного тока в $0,2 \text{ mA}$.

Для более четкого суждения о наличии ионной составляющей

электропроводности в жидкой фазе была снята вольт-амперная характеристика $U = f(I)$ (рис. 4). В отличие от полупроводников с чисто электронноной проводимостью, имеющих график прямой пропорциональности между током I и напряжением U , вольт-амперная характеристика $U = f(I)$ расплава Bi_2O_3 при фиксированной температуре 925°C имеет

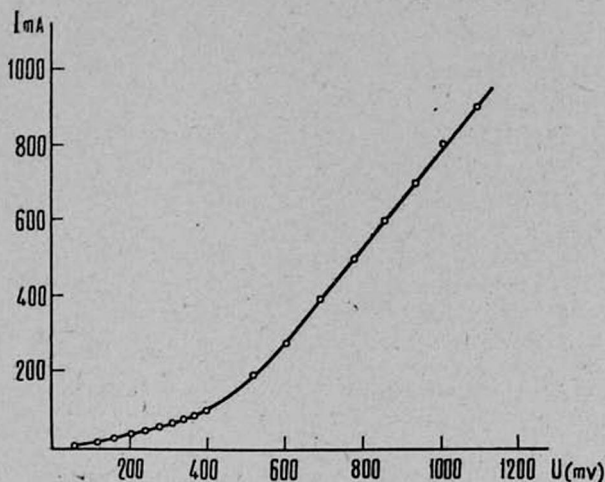


Рис. 4. Нелинейная зависимость между напряжением и током расплава Bi_2O_3 (постоянный ток).

нелинейную зависимость напряжения U на образце от протекающего по нему тока I , не подчиняющуюся закону Ома, типичную для электролитической проводимости [7].

Таким образом, на примере Bi_2O_3 была выявлена возможность еще одного перехода полупроводника из твердого состояния в жидкое: полупроводник → полупроводник со смешанной проводимостью.

Более тщательные измерения электропроводности на переменном токе позволили также обнаружить ряд интересных особенностей температурного хода удельного сопротивления ρ в широком интервале температур, в особенности в области фазовых переходов (рис. 5).

Как видно из последнего рисунка кривые нагрева и охлаждения ρ имеют явно выраженный „гистерезис“ и точки резкого перехода, где измеряемая величина изменяется скачком на несколько порядков.

Первоначально указанные явления не находили своего прямого объяснения, ввиду отсутствия ясности в фазовых переходах Bi_2O_3 при высоких тем-

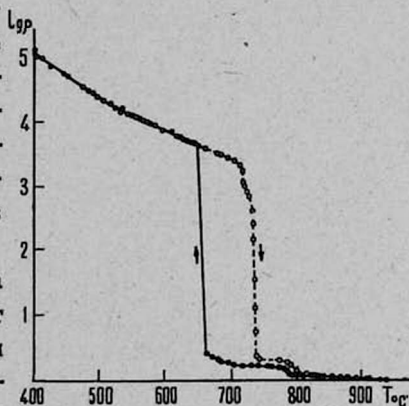


Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ Bi_2O_3 на переменном токе.

пературах (полная фазовая диаграмма системы $\text{Bi}-\text{O}$ отсутствует [8]). Однако последующие работы [9], посвященные высокотемпературному рентгеноструктурному анализу полиморфных превращений Bi_2O_3 и связанных с ними изменений элементарной ячейки Bi_2O_3 , внесли ясность в этот вопрос. Соединение Bi_2O_3 может иметь ряд полиморфных модификаций, имеющих различную кристаллическую структуру в зависимости от способа приготовления и особенно от термической обработки образца.

В настоящее время считается, что Bi_2O_3 имеет две устойчивые и две метастабильные модификации.

а) $\alpha-\text{Bi}_2\text{O}_3$ низкотемпературная моноклинная (псевдоорторомбическая) фаза с постоянной решетки $a = 10,93 \text{ \AA}$ и $C = 5,63 \text{ \AA}$ устойчива до $730^\circ \pm 5^\circ\text{C}$.

б) $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$ высокотемпературная кубическая гранецентрированная модификация, устойчивая от температуры 730°C до плавления при $825^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ с постоянной решетки $a = 5,66 \text{ \AA}$ (при 750°C).

в) $\beta-\text{Bi}_2\text{O}_3$ метастабильная тетрагональная или псевдокубическая фаза с $a = 10,93 \text{ \AA}$ и $C = 5,63 \text{ \AA}$, получается переохлаждением $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$ при 650°C .

г) $\gamma-\text{Bi}_2\text{O}_3$ метастабильная объемно-центрированная кубическая фаза с $a = 10,245 \text{ \AA}$ или $a = 10,268 \text{ \AA}$ [10], также получается переохлаждением $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$.

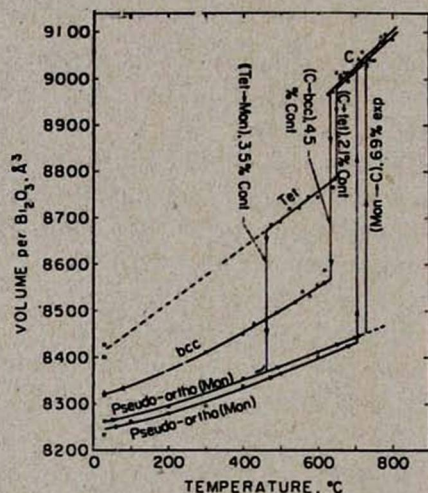


Рис. 6. Изменение объема элементарной ячейки Bi_2O_3 от температуры согласно рентгеноструктурным данным [9].

Как легко видеть из графика температурной зависимости объема элементарной ячейки Bi_2O_3 (рис. 6) скачкообразный переход $\alpha-\text{Bi}_2\text{O}_3$ в $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$ при температуре около 730°C и переход этой фазы в жидкое состояние при точке плавления 825°C , кривая гистерезиса при обратном переходе при 650°C , также как и прочие структурные изменения, четко фиксируются и на графике электропроводности (рис. 5) и таким образом показывают непосредственную взаимосвязь.

Особенно интересно отметить, что резкое изменение объема ячеек при переходе в высокотемпературную модификацию сопровождается скачком проводимости на три порядка, тогда как переход в жидкую фазу происходит плавно с изменением проводимости лишь в 2 раза.

Это еще раз показывает доминирующую роль ближнего порядка и вторичность самого состояния фазы вещества в определении электрических свойств полупроводника.

В ы в о д ы

Таким образом, в результате проведенного исследования оказалось возможным:

1. Уточнить кривую температурной зависимости удельного сопротивления Bi_2O_3 в широком температурном диапазоне и при переходе в жидкое состояние, пополнив ряд отсутствующих в литературе данных (скачки, гистерезис и т. п.).

2. Показать наглядно связь структурных изменений от температуры с электрическими свойствами Bi_2O_3 .

3. Указать на существование заметной ионной составляющей в Bi_2O_3 при высоких температурах и в жидком состоянии.

4. Рекомендовать при проведении аналогичных исследований целесообразность одновременных измерений электропроводности полупроводников на постоянном и переменном токе.

5. На примере Bi_2O_3 в дополнение к классификации А. Р. Ретеля выявить возможность существования нового типа переходов полупроводников из твердого состояния в жидкое: полупроводник → полупроводник со смешанной проводимостью.

6. Подтвердить доминирующую роль ближнего порядка на примере перехода Bi_2O_3 в жидкое состояние.

Институт радиопизики и электроники
АН Армянской ССР

Поступила 1.IX.1969

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ф. Иоффе. Юбилейный сборник. Изд. АН СССР, 1947.
2. А. Р. Ретель. Докторская диссертация. ЛГУ, 1956.
3. Я. И. Френкель. Избранные сочинения, Изд. АН СССР, 1959.
4. A. F. Ioffe, A. R. Regel, Progress in semiconductors. 4. London, 1960.
5. Т. С. Золян и А. Р. Ретель. ФТТ, 5, 2420 (1963).
6. Т. С. Золян и А. Р. Ретель. ФТТ, 6, 1520 (1964).
7. П. Н. Антипин и С. Д. Важенкин. Электрохимия расплавленных солей. Металлургиздат, 1964.
8. А. Е. Вол. Строение и свойства двойных металлических систем. Металлургиздат, 1962.
9. B. M. Levin, R. S. Roth. J. Res. NBS, 68A, 189 (1964).
10. L. A. Sillen. Arkiv Kemi, Mineral. Giol. 12A, 1 (1937).

ԲԱՐՁՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ Bi_2O_3 ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ԵՎ ԲԱՂԱԴՐԱԿԱՆ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՊԻ ՄԱՍԻՆ

Տ. Ս. ԶՈԼՅԱՆ

Աշխատանքում Bi_2O_3 տեսակարար դիմադրության շերմաստիճանային կախման կորի ճշգրիտ մասն հետ մեկտեղ ցույց է տրված Bi_2O_3 էլեկտրական և բաղադրական հատկությունների որոշակի կապը շերմաստիճանի լայն դիսպազիցում, հալույթը հոսանքի և լարվածության միջև կախվածության հետադրուկային ալլոպայնների հետ մեկտեղ ցույց է տալիս հաղորդականության ինտանսիտետի բաղադրիչի զգալի մաս, որը թույլ է տալիս Bi_2O_3 անցումը հեղուկ վիճակին վերադարձնել կիսահաղորդիչ $\rightarrow$ կիսահաղորդիչ խառը հաղորդականությամբ տիպին:

ON RELATIONSHIP BETWEEN ELECTRIC AND STRUCTURAL
PROPERTIES OF Bi_2O_3 AT HIGH TEMPERATURES

T. S. ZOLIAN

The paper deals with the relationship between electric and structural properties of Bi_2O_3 at high temperatures.

It is shown that at high temperatures a considerable ionic conductivity is observed in Bi_2O_3 .