

Обобщение рассмотренных результатов дает основание считать, что при наличии надежных методов следового анализа хроматографические методы изучения сорбции в их сочетании с потенциометрическими измерениями рН и рМ почвенных суспензий могут быть рекомендованы в качестве базовых при изучении способности почв инактивировать тяжелые металлы.

Таблица 2
Протолитическая обменная емкость (ПОЕ) и интегральная сорбционная емкость (ИСЕ) почвы (тип 1)

Емкость, мг-экв/г	Глубина, см			
	0-12	25-35	80-90	150-160
ИСЕ	0,11	0,13	0,31	0,32
ПОЕ	-0,16	-0,14	-0,12	-0,07

1. Водяницкий Ю.Н., Рогова О.Б., Пинский Д.Л. // Почвоведение. 2000. № 11. С. 1391.
2. Ricordel S., Taha S., Cisse I., Dorange G. // Separation and Purification Technology. 2001. Vol. 24. P. 389.
3. Понизовский А.А., Студенкина Т.А., Мироненко Е.В. // Почвоведение. 1999. № 7. С. 850.
4. Дударчик В.М., Коврик С.И., Прохоров С.Г. и др. // Химия твердого топлива. 1999. № 5. С. 30.
5. Артюхин П.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. № 11. Вып. 4. С. 3.
6. Borukhov I., Andelman D., Borrega R. // J. Phys. Chem. 2000. Vol. 104. P. 11027.
7. Канунникова Н.А. Термодинамические потенциалы и показатели буферных свойств почв. М., 1989.
8. Сумская Н.Р., Холин Ю.В., Зайцев В.Н. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 905.
9. Мечковский С.А., Овсянко Л.М., Акинчиц Е.А. и др. // Химия и хим. технология. 1992. № 4. С. 32.
10. Leuenberger B., Schindler P.W. // Analyt. Chem. 1986. Vol. 58. № 7. P. 1471.
11. Амфлет Ч. Неорганические иониты. М., 1966.
12. Петров Е.Г. // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 8. С. 761.
13. Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах. М., 1999.
14. Инцеди Я. Использование комплексных соединений в аналитической химии. М., 1979.

Поступила в редакцию 14.02.2002.

Светлана Михайловна Пантелеева – старший преподаватель кафедры химии ГГУ им. Ф. Скорины.

Татьяна Михайловна Желудкович – студентка 5-го курса химического факультета.

Наталья Васильевна Карлукович – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – С.А. Мечковский.

Анна Николаевна Трифонова – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – С.А. Мечковский.

Станислав Антонович Мечковский – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии.

УДК 621.3.027.3

С.А. АЛЬФЕР, В.Ф. СКУМС

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ 2-й ГРУППЫ

The influence of temperature up to 560 K and pressure up to 5,5 GPa on electroresistance of polycrystalline cadmium telluride and cadmium selenide was researched.

The influence of temperature on beginning of phase transition and on size of the electroresistance jumping in the field of phase transition was determined. The rating of breadth of the forbidden zone for a phase of low pressure was conducted. With pressure increasing the diminution of an own breadth of a forbidden zone appears.

It was found out, that the most critical parameter for using of investigated substances as high-temperature pressure calibrants is the jumping of electroresistance.

It is recommended to utilize the investigated substances as pressure calibrants at temperatures up to 700 K.

Халькогенидные соединения 2-й группы обладают рядом ценных физико-химических и электрофизических свойств, связанных с особенностями их кристаллической и электронной зонной структуры, которые делают эти со-

единения удобными объектами исследования поведения твердофазовых веществ в экстремальных условиях [1–6]. Особое направление изучения представляет метрология высоких давлений – создание на основе этих веществ высокоточных реперов – калибраторов высокого давления [7], в частности высокотемпературных. В связи с чем в предлагаемой работе было изучено влияние температуры и давления на электросопротивление – свойство калибратора, подверженное сильному воздействию давления.

В исследуемых веществах под действием давления при комнатной температуре имеют место фазовые переходы из структуры сфалерита или вюртцита в кубическую структуру типа NaCl. Переход сопровождается уменьшением электросопротивления на несколько порядков и сокращением объема примерно на 20 %. Образовавшиеся фазы высокого давления являются узкозонными полупроводниками. Существуют значительные расхождения в опубликованных данных по величинам давлений начала фазовых переходов: для CdSe – от 2,1 до 2,9 ГПа [3, 8–10], для CdTe – от 2,9 до 3,9 ГПа [9–12], далеко выходящие за пределы погрешности измерений. Они связаны как с методикой измерения, так и с особенностями кристаллического и электронного строения этих соединений.

Результаты исследования совместного влияния температуры и давления на электросопротивление халькогенидов кадмия представлены в работах [8, 13]. Согласно этим данным, с увеличением температуры наблюдается уменьшение величины давления начала фазового перехода.

Результаты и их обсуждение

Исследуемые соединения были получены методом непосредственного сплавления компонентов в вакуумированных запаянных ампулах. Методика синтеза описана в нашей работе [14]. Полученные вещества идентифицировались с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Оба соединения получены в структуре сфалерита, параметры решетки – 60,9 и 65 нм соответственно для CdSe и CdTe – совпадают с данными [1].

Высокое давление создавалось с помощью твердофазового устройства. Описание экспериментальной установки и методики измерения приведено в работе [14].

Зависимости электросопротивления исследуемых веществ от давления при различных температурах изображены на рис. 1 и 2. Очевидно, что для обоих соединений при всех температурах имеют место три характерные

области изменения электросопротивления с давлением. В первой области при возрастании давления наблюдается относительно небольшое, зависящее от температуры увеличение электросопротивления, во второй области – резкое уменьшение электросопротивления на 2,5–8 порядков. Это падение электросопротивления связано с фазовым превращением кристаллической решетки вещества из структуры сфалерита в структуру типа NaCl. Третья область – это область слабого уменьшения электросопротивления образовавшейся фазы при дальнейшем росте давления.

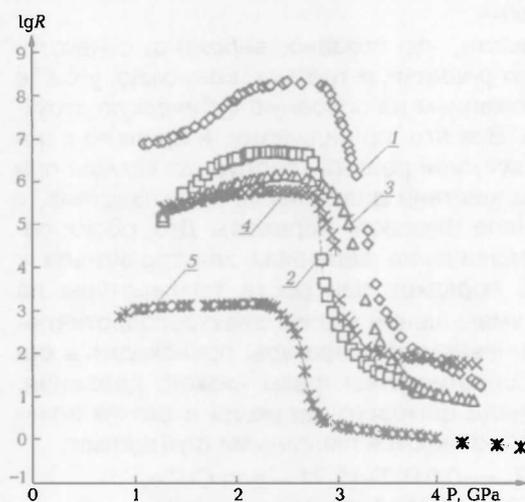


Рис. 1. Зависимость электросопротивления селенида кадмия от давления и температуры (T):
1 – 287 К, 2 – 351, 3 – 390, 4 – 450, 5 – 523 К

Наиболее важными характеристиками электробарических зависимостей исследуемых веществ при использовании их в качестве реперных веществ являются величины давления начала фазового перехода P_H (реперная точка) и величины скачка электросопротивления в области фазового перехода (электросигнал) $\lg(R_H/R_K)$, значения которых приведены в табл. 1. У халькогенидов кадмия с ростом температуры P_H уменьшалось в разной степени: у CdTe – сильнее, а у CdSe – слабее. Однако для обоих соединений имеет место линейная зависимость P_H от температуры.

Рассчитанные значения температурных коэффициентов давления начала фазового перехода $K_1 = \Delta P_H / \Delta T$ для CdSe и CdTe равны $-1,2 \cdot 10^{-3}$ и $-5,8 \cdot 10^{-3}$ ГПа/град. Величина K_1 для селенида кадмия хорошо совпадает с данными литературы, у теллурида кадмия она соответственно почти в 3,5 раза больше, чем в [13]. Подобное различие может быть обусловлено несколькими причинами: во-первых, нами были использованы поликристаллические материалы в отличие от монокристаллов, исследованных в работе [13]; во-вторых, как будет показано далее, образцы имели несобственный характер электропроводности, что связано, вероятно, с некоторым избытком кадмия в междоузлиях решетки; в-третьих, возможно, у CdTe имела место кристаллизация с наложением на основную кубическую структуру гексагональной составляющей. Все это, по-видимому, и привело к повышенной неустойчивости кристаллической решетки теллурида кадмия при высоких температурах в случае воздействия давления и, как следствие, к значительному его снижению в начале фазового перехода. Для обоих соединений наблюдалось сильное уменьшение величины электросигнала с увеличением температуры: на 4–5 порядков при росте температуры на $\sim 240\text{--}270^\circ$. Как видно из рис. 1, 2, уменьшение скачка электросопротивления при фазовом переходе с увеличением температуры происходит в основном за счет снижения электросопротивления фазы низкого давления. Зависимости величин давления начала фазового перехода и скачка электросопротивления от температуры описываются линейными функциями:

$$P_H = -0,006T + 5,28; \quad \lg(R_H/R_K) = -0,019T + 13,71 \quad \text{для CdTe,}$$

$$P_H = -0,0012T + 2,87; \quad \lg(R_H/R_K) = -0,016T + 11,61 \quad \text{для CdSe.}$$

Анализ этих уравнений показывает, что для исследуемых веществ температура оказывает более сильное влияние на скачок электросопротивления, чем на давление начала фазового перехода. Из расчета следует, что

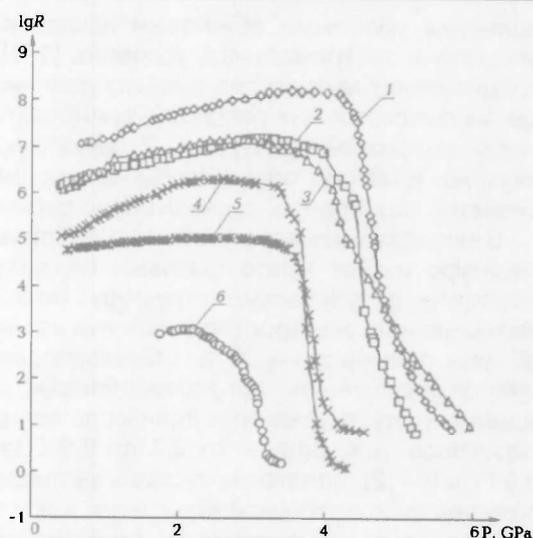


Рис. 2. Зависимость электросопротивления теллурида кадмия от давления и температуры (T): 1 – 292 К, 2 – 343, 3 – 387, 4 – 432, 5 – 480, 6 – 510 К

Таблица 1

Электробарические характеристики фазовых переходов в CdSe и CdTe

Вещество	T , К	P_H , ГПа	$\lg(R_H/R_K)$	K_1 , ГПа/град
CdSe	287	2.53	7.24	$-1,2 \cdot 10^{-3}$
	351	2.46	5.76	
	390	2.42	5.43	
	450	2.35	4.22	
	523	2.25	3.45	
CdTe	292	3.59	7.75	$-5,8 \cdot 10^{-3}$
	343	3.27	6.79	
	387	2.95	6.62	
	432	2.66	5.80	
	480	2.37	5.27	
	510	2.25	3.12	
	560	2.03	2.62	

при температурах выше ~ 700 К величина скачка электросопротивления должна стремиться к нулю. Что же касается значения давления начала фазового перехода, то по этому параметру в пределах существования твердой фазы CdTe и CdSe могут быть использованы для калибровки давления. Для выяснения причин резкого уменьшения электросопротивления исследуемых халькогенидов кадмия с ростом температуры была проанализирована зависимость $\lg R = f(1/T)$ для фазы низкого давления при $P=1,3; 1,6; 1,9$ ГПа для CdTe (рис. 3) и при $P=0,8; 1,5; 1,8; 2$ ГПа для CdSe (рис. 4).

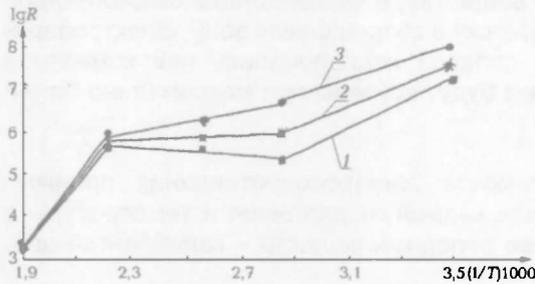


Рис. 3. Зависимость $\lg R = f(1/T)$ для селенида кадмия: 1 – 1,9, 2 – 1,6, 3 – 1,3 ГПа

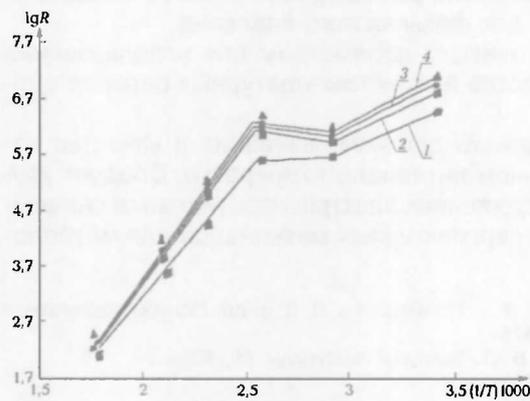


Рис. 4. Зависимость $\lg R = f(1/T)$ для теллурида кадмия: 1 – 2, 2 – 1,8, 3 – 1,5, 4 – 0,8 ГПа

Таблица 2

Зависимость ширины запрещенной зоны от давления халькогенидов кадмия для собственной (E_{g2}) и примесной проводимости (E_{g1})

Вещество	P , ГПа	E_{g1} , эВ	E_{g2} , эВ
CdTe	0,8	0,62	1,70
	1,2	0,65	1,88
	1,5	0,68	1,97
	1,8	0,73	2,00
	2,0	0,75	2,04
CdSe	1,3	1,18	3,08
	1,6	1,00	3,25
	1,9	0,79	3,41

увана упрощенная формула зависимости электросопротивления полупроводников от температуры $R_0 \exp(E_g/2kT)$, где E_g – ширина запрещенной зоны, k – постоянная Больцмана. Был проведен оценочный расчет E_g для областей как собственной (E_{g2}), так и примесной (E_{g1}) проводимости. Результаты представлены в табл. 2.

Для изученных материалов характерны три области зависимости $\lg R = f(1/T)$: в первой и третьей наблюдался линейный рост $\lg R$ с большим углом наклона, во второй – слабая зависимость электросопротивления от температуры. У селенида кадмия граница между первым и вторым участками находится при более высокой температуре, чем у CdTe. Такая сложная зависимость логарифма электросопротивления от обратной температуры характерна для полупроводников: на низкотемпературном участке имеет место несобственная проводимость, на высокотемпературном – начало собственной проводимости, средний участок представляет собой промежуточную область, когда примесные уровни уже в значительной степени ионизованы, а собственные носители тока еще не дают значительного вклада в общую проводимость. При этом на величину электросопротивления оказывает влияние уменьшение подвижности носителей тока с ростом температуры. Начало области собственной проводимости при более высокой температуре у селенида кадмия связано с большей шириной запрещенной зоны, чем у теллурида кадмия.

Для оценки величины запрещенной зоны исследованных соединений и влияния на нее давления была использо-

Зависимости ширины запрещенной зоны от давления хорошо описываются линейными функциями:

$$E_{g1} = 0,11 \cdot P + 0,52; E_{g2} = 0,27 \cdot P + 1,52 \text{ – для CdTe;} \\ E_{g1} = -0,65 \cdot P + 2,03; E_{g2} = 0,55 \cdot P + 2,36 \text{ – для CdSe.}$$

Проведенное исследование показало, что быстрое уменьшение величины электросигнала с увеличением температуры ограничивает возможность применения селенида и теллурида кадмия в качестве высокотемпературных калибраторов давления. На наш взгляд, более перспективными материалами являются беспримесные вещества, а также сплавы халькогенидов кадмия и цинка, имеющие более широкую запрещенную зону. Электробарические свойства некоторых этих сплавов исследовались при комнатной температуре [7, 15] и в дальнейшем будут изучены при максимально более высоких ее значениях.

Таким образом:

1. Проведено изучение зависимости электросопротивления поликристаллических селенида и теллурида кадмия от давления и температуры с целью использования их в качестве реперных веществ – калибраторов давления.

2. Установлено линейное уменьшение величин давления начала фазового перехода и скачка электросопротивления с ростом температуры.

3. Исследован характер проводимости, рассчитана ширина запрещенной зоны, ее зависимость от давления для фазы низкого давления.

4. Был сделан вывод, что критическим параметром для использования исследованных материалов в качестве высокотемпературных реперов давления является электросигнал.

CdTe и CdSe можно рекомендовать для использования в качестве калибраторов давления в исследованном интервале температур. Следует изучить при высоких температурах и давлениях электросопротивление сплавов халькогенидов кадмия и цинка как перспективных материалов для метрологии высоких давлений.

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М., 1975.

2. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Теллур и теллуриды. М., 1964.

3. Они же. Селен и селениды. М., 1964.

4. Оболончик В.А. Селениды. М., 1972.

5. Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений A^2B^6 . Киев, 1982.

6. Халькогениды цинка, кадмия и ртути. М., 1973.

7. Скумс В.Ф., Скоропанов А.С., Валевский Б.Л. и др. // Техника и технология высоких давлений. Мн., 1990. С. 3.

8. Onodera A. // The Review of Physical Chemistry of Japan. 1969. Vol. 39. № 2. P. 65.

9. Руманс К. Структурные исследования некоторых окислов и других халькогенидов при нормальных и высоких давлениях. М., 1969.

10. Mei J.R., Lemos V. // Solid State Comm. 1984. Vol. 52. № 9. P. 785.

11. Jing Zhu Hu // Solid State Comm. 1987. Vol. 63. № 6. P. 471.

12. Щенников В.В. // Расплавы. 1988. Т. 2. Вып. 2. С. 33.

13. Onodera A. // The Review of Physical Chemistry of Japan. 1969. Vol. 39. № 2. P. 79.

14. Альфер С.А., Скумс В.Ф. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2002. № 1. С. 24.

15. Альфер С.А., Скумс В.Ф., Игнатенко О.В. // Там же. 1999. № 2. С. 11.

Поступила в редакцию 21.11.2000.

Сергей Аркадьевич Альфер – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Валентин Федорович Скумс – ведущий инженер НИИ ФХП БГУ.