Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. П. ГРАЖДАНКИНА и И. Г. ФАКИДОВ

СОБСТВЕННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СУЛЬФИДОВ ХРОМА

(Представлено академиком И. П. Бардиным 3 XII 1954)

Сульфиды хрома по своим электрическим свойствам ([1], [2]) относятся к классу «полуметаллов», т. е. к классу веществ, электропроводность которых следует рассматривать как следствие аддитивного сложения полупроводникового механизма проводимости с металлическим. Своеобразие электрических свойств этих веществ обусловлено особенностями строения энергетического спектра электронов в кристаллической решетке.

На основании измерений электропроводности при низких температурах можно утверждать, что полуметаллы при низких температурах имеют в зоне проводимости некоторое постоянное число носителей электрического тока. Изменение сопротивления с ростом температуры в этом случае обусловлено, как и в металлах, изменением длины свободного пробега и эффективной массы электрона, т. е. возрастание сопротивления обязано уменьшению подвижности носителей с увеличением тепловых колебаний решетки. При повышении температуры выше некоторого определенного значения, различного для разных полуметаллов, число электронов в зоне проводимости начинает расти, как в полупроводнике.

Относительно «металлической» проводимости полуметаллов, проявляющейся при низких температурах, удалось создать определенное представление, но полупроводниковый механизм проводимости, проявляющийся при высоких температурах, до настоящего времени еще не вполне ясен. Так например, на основании имеющихся исследований электрических свойств даже наиболее полно изученных полуметаллов, таких, как PbS, PbSe и PbTe ([3–5]), не представляется возможным сделать заключение о величине запрещенной полосы энергий, разделяющей нормальную, полностью заполненную полосу от полосы проводимости. Таким образом, до настоящего времени не имеется еще сколько-нибудь определенных данных об одном из основных параметров — ширине запрещенной полосы, определяющей полупроводниковые свойства полуметаллов.

Отсутствие таких данных можно объяснить экспериментальными трудностями, возникающими при измерении электрических свойств при высоких температурах. Однако именно измерения при высоких температурах, при которых проявляется собственная проводимость, могут внести значительную ясность в вопрос строения энергетического спектра электронов в этих веществах.

Для того чтобы решить этот вопрос относительно сульфидов хрома, было предпринято исследование их электрических свойств при высоких температурах.

Как известно, сульфиды, так же как селениды и теллуриды металлов, при высоких температурах сильно диссоциируют. В результате диссоциации происходит изменение состава соединения, которое вызывает изменение концентрации электронов проводимости, что в свою очередь сказывается на величинах электропроводности и эффекте Холла. Атмосфера

инертного газа, в которой обычно производятся такого рода измерения, не может воспрепятствовать разложению вещества, так как равновесное состояние зависит от парциального давления паров компонент соединения и изменяется с изменением температуры. Измеренная температурная зависимость электропроводности в этом случае характеризует не изменение концентрации электронов проводимости, которое осущест-

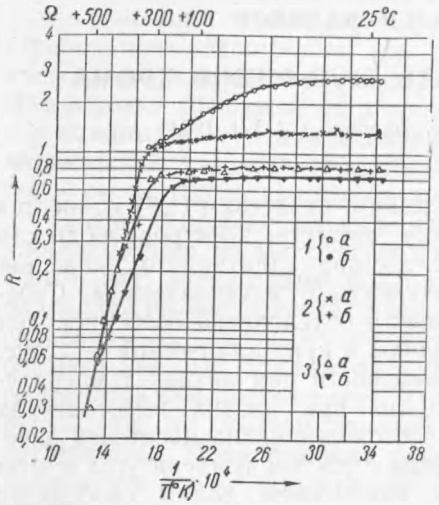


Рис. 1. Изменение электрического сопротивления $CrS_{1,08}$ с температурой. *1* — $t_{max} = 300°$; *2* — $t_{max} = 400°$; *3* — $t_{max} = 500°$. *а* — нагрев, *б* — охлаждение

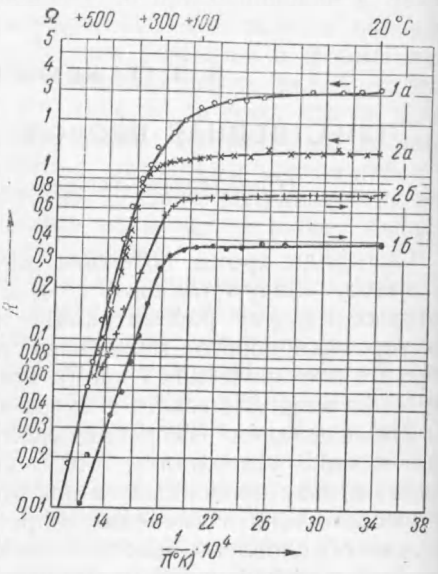


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления от температуры. *1* — CrS; *2* — $CrS_{1,08}$. *а* — нагрев, *б* — охлаждение

вляется за счет термического возбуждения электронов и изменения их подвижности, а изменение электропроводности вещества, происходящее вследствие изменения его состава.

Серия измерений, произведенных при нагреве и охлаждении сульфида хрома, достаточно убедительно доказывает все сказанное. На рис. 1 приведены результаты измерения электрического сопротивления $CrS_{1,08}$ (52 ат.% S), из которых видно, что последовательные нагревы и охлаждения приводят к необратимому изменению сопротивления. При высоких температурах все кривые сливаются в одну прямую; электропроводность при этом может быть описана обычной формулой $\sigma = Ae^{-\Delta E/kT}$. Величина ΔE, определенная по наклону прямой, равна 1,35 эв.

Измерения электрического сопротивления сульфида хрома CrS (50 ат.% S), произведенные также в атмосфере аргона, дали аналогичную картину (рис. 2), т. е. несовпадение кривых, снятых при нагреве и охлаждении; величина ΔE близка к 1,35 эв.

Несмотря на то, что ΔE, определенное в указанных условиях, имеет почти одно и то же численное значение (1,35 эв), независимо от состава сульфида, было бы ошибочным принимать эту величину за истинную ширину запрещенной энергетической полосы, характеризующую исследуемые вещества.

Для получения действительного значения ΔE потребовалось создание таких условий измерения, при которых явление диссоциации было исключено и не могло сказываться на температурном ходе сопротивления. Это было достигнуто путем изготовления специальной ампулы из тугоплавкого стекла пирекс, в которую помещался образец таким образом, что

свободный объем над образцом в предварительно эвакуированной отпаянной ампуле был минимальным. В стеклянную ампулу через специальные отростки вводились потенциальные и токовые электроды, а также спай термопары. Только после принятия этих предосторожностей удалось получить воспроизводимые, обратимые кривые температурного хода электрического сопротивления.

Измерения электропроводности сульфидов хрома одного и того же состава производились на нескольких образцах, полученных при разных плавках. Эти измерения показали, что при высоких температурах (выше 150—350° С) наклоны кривых $\sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 3) для различных образцов сульфидов одного и того же состава почти совпадают, что говорит о том, что выше этих температур начинает проявляться собственная проводимость вещества.

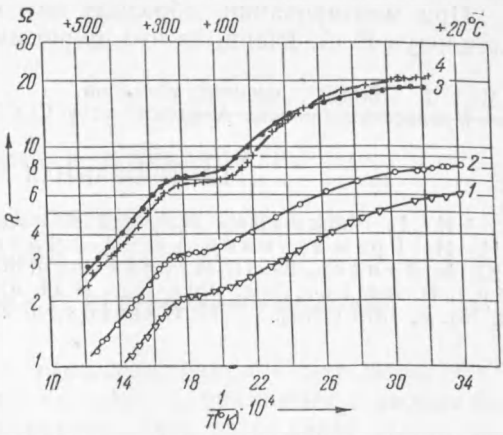


Рис. 3. Изменение электрического сопротивления с температурой для различных образцов $CrS_{1,08}$

При более низких температурах, в области примесной проводимости, имеется разница в энергиях активации примесей, определенных по наклону кривых температурного хода электропроводности, что, вероятно, обусловлено разным характером примесей, содержащихся в этих веществах. Подтверждением наступления собственной проводимости при высоких температурах могли бы явиться измерения эффекта Холла.

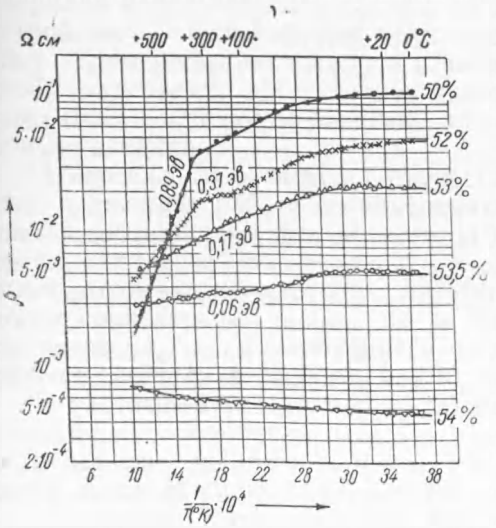


Рис. 4. Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры для сульфидов хрома различного химического состава

Однако, как уже было показано авторами ранее (2), сульфиды хрома относятся к веществам, гальваномагнитные эффекты в которых неизмеримо малы, что может быть обусловлено малой подвижностью носителей электрического тока в них.

Исследование собственной проводимости сульфидов хрома с различным содержанием серы (50; 52; 53,5 и 54 ат.%) показало, что с изменением состава соединения происходит уменьшение ширины запрещенной полосы энергий от 0,9 эв для CrS (50 ат.% S) до полного перекрытия полос в соединении $CrS_{1,17}$ (54 ат.% S), обладающем ферромагнетизмом (см. рис. 4). В связи с этим температура, при которой начинает проявляться собственная проводимость, также различна для сульфидов разного состава.

Проведенное исследование, как нам кажется, подтверждает показанное в (6) рентгенографическим путем существование ряда непрерывных

твердых растворов Cr—S и дает некоторое доказательство определяющего значения структуры в отношении электрических свойств вещества.

Авторы весьма признательны чл.-корр. АН СССР С. В. Вонсовскому за постоянный интерес к настоящей работе.

При монтировании образцов нам оказал большую помощь мастер-стеклодув В. А. Шеин, за что приносим ему свою благодарность.

Институт физики металлов
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
2 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Г. Факидов, Н. П. Гражданкина, ДАН, **63**, № 1, 27 (1948). [2] Н. И. Гражданкина, И. Г. Факидов, ДАН, **93**, № 3, 429 (1953). [3] Ю. А. Дунаев, Ю. П. Маслаковец, ЖЭТФ (10), **17**, 901 (1947). [4] E. H. Putley, I. B. Arthur, Proc. Phys. Soc., B **14**, 616 (1951). [5] W. Scanlon, Phys. Rev., **92**, No. 6, 1573 (1953). [6] H. Haraldsen, Zs. anorg. u. allg. Chem., 234, 372 (1937).