

УДК 541.158

О.З. Калущ

Луцький державний технічний університет

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ МОНОКРИСТАЛІВ ДИЙОДИДУ СВИНЦЮ В ПОЛЯРИЗАЦІЙНІЙ КОМІРЦІ ВАГНЕРА

© Калущ О.З., 2001

O. Kalouch

THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF LEAD IODINE SINGLE CRYSTALS THE WAGNER POLARIZATION CELL

Досліджено електропровідність монокристалів PbJ_2 у постійному електричному полі за методом поляризаційної комірки Вагнера. Показано, що при значеннях менших від 0,9 В поляризаційної напруги, прикладеної до комірки (-) $Pb/PbJ_2/C(+)$, може бути використана теорія Вагнера.

Знайдено повну і електронно-діркову складові провідності монокристалів діюдиду свинцю в області температур 293 – 623 К.

The conductivity characteristics PbJ_2 single crystals were investigated using the Wagner cell polarization technique. It was found that when the (-) $Pb/PbJ_2/C(+)$, cell polarization potential less 0,9 V obeyed the Wagner equation.

The determine total and electron-hole conductivity component of lead iodine single crystals in 293-623 K temperature region.

Вступ. Дійодид свинцю є в основному іонним провідником, що має електронну провідність, зумовлену дірками [1, 2]. Це – перспективний матеріал, який може отримати широке застосування в оптоелектроніці і в сенсорах для реєстрації електромагнітного, а також іонізуючого випромінювання. Для практичного застосування монокристалів PbJ_2 необхідно мати матеріал зі заздалегідь заданими і відтворюваними властивостями. Важливою є інформація про електрофізичні властивості монокристалів PbJ_2 . Дані про характер і параметри електронно-діркової складової провідності дозволяють сформулювати уявлення про структуру енергетичних рівнів у забороненій зоні.

Метою роботи було апробувати метод поляризаційної комірки Вагнера для дослідження типу, значення електронної складової провідності і визначення максимального потенціалу, за якого переважає іонна провідність PbJ_2 над електронною.

Методика експерименту. Об'єктом дослідження були монокристали діюдиду свинцю, які одержували модифікованим методом Бріджмена-Стокбаргера із попередньо очищених компонентів (свинцю і йоду). Зразки PbJ_2 сколювали по площині, що перпендикулярна осі \bar{C} , із монокристалічних зливок у вигляді пластинчастих дисків завтовшки 0,2 – 2 мм і діаметром до 10 мм. Монокристалічні зливки діюдиду свинцю одержували за методикою, описаною в роботі [3].

Електропровідність монокристалічних зразків досліджували на постійному струмі на спеціально сконструйованій установці. Вимірювальну комірку із досліджувальним зразком і електродами у вигляді “сендвіча” розміщували під ковпаком вакуумного поста ВУП-4М. Вимірювання провадили у вакуумі за залишкового тиску $10^{-2} - 10^{-3}$ Па або в атмосфері очищеного аргону за оптимального тиску $P_{Ar}=(0,2 \pm 0,8) \cdot 10^5$ Па. У зв'язку з можливістю сублимації PbJ_2 експерименти у вакуумі обмежувалися максимальною температурою 526 К. Вимірювання в атмосфері аргону здійснювали в інтервалі температур 293 – 630 К.

Всі вимірювання електропровідності монокристалів були зроблені в напрямку, паралельному осі \bar{C} .

Поляризаційна комірка (ПК) складається з досліджуваного зразка PbJ_2 , який має значення твердого електроліта і двох електродів

$$(+)\ C, J_{2(газ)} / PbJ_2 / C\ або\ Pt\ (-) \quad (1)$$

$$(+)\ C / PbJ_2 / Pb\ (-). \quad (2)$$

Використання для дослідження комірки (1) вимагає щільної герметизації анода, щоб уникнути проникнення йоду за межі зовнішньої поверхні його електрода. У зв'язку з певними труднощами в забезпеченні цієї умови в конструкції комірки, дослідження здійснювали з використанням ПК з вугільним анодом (комірка 2) [4].

Струм i , що протікав через зразок, реєстрували за допомогою нановольтамперметра Р-341 і електрометра В7-29.

Зразок із монокристала дийодиду свинцю поляризувався в комірці (+) $C / PbJ_2 / Pb$ (-) за вибраної сталої температури і потенціалі на графітовому електроді, меншому потенціалу U_c до досягнення незмінного в часі значення струму. Такі цикли поляризації провадили в інтервалі потенціалів на графітовому електроді від 0,1 до 1,2 В.

За стаціонарними значеннями струму будували струм-потенціал залежності за різних сталих температур в інтервалі 293 – 526 К. Сталу температуру зразка підтримували системою терморегулювання на основі ВРТ-3М з точністю ± 1 К.

Теорія процесу і результати дослідження. Іонний струм блокується згідно з рис.1 і описується виразом

$$I_i = \frac{\sigma_i}{F} \frac{d\eta_i}{dx} = -\frac{\sigma_i}{F} \left(\frac{d\mu_i}{dx} + F \frac{d\varphi}{dx} \right) = 0, \quad (3)$$

де σ_i – питома іонна провідність, F – число Фарадея, а $\frac{d\eta_i}{dx}$, $\frac{d\mu_i}{dx}$, $\frac{d\varphi}{dx}$ – градієнти електрохімічного, електростатичного і хімічного потенціалів відповідно, згідно з моделлю Вагнера

$$\frac{d\mu_i}{dx} \approx 0; \quad \frac{d\varphi}{dx} \approx 0. \quad (4)$$

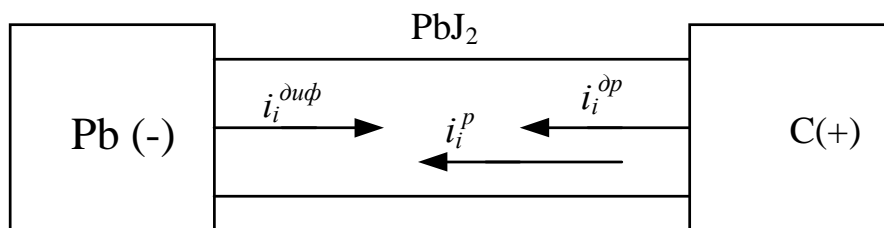


Рис. 1. Схема блокування іонного струму в поляризаційній комірці (ПК)

Електронно-діркова провідність PbJ_2 визначається зі струм-потенціал залежностей, знятих в ізотермічних умовах на ПК (2). Для визначення невеликої частини електронно-діркової провідності на фоні великого значення іонного струмоперенесення використовували наведену вище методику

Загальне значення електронного струму дорівнює:

$$i = \frac{RTS}{LF} \left\{ \sigma_p^0 \left[1 - \exp\left(-\frac{UF}{RT}\right) \right] + \sigma_e^0 \left[\exp\left(\frac{UF}{RT}\right) - 1 \right] \right\}, \quad (5)$$

де σ_p^0, σ_e^0 – питома діркова і електронна складові провідності за $U=0$, T – абсолютна температура; R – універсальна газова стала.

За умови, що PbJ_2 – провідник p -типу за цих умов і $\sigma_p^0 \gg \sigma_e^0$, і за $UF \gg RT$ рівняння (5) набуде вигляду

$$i = i_p = \frac{RTS}{LF} \sigma_p^0 \exp\left(\frac{UF}{RT}\right). \quad (6)$$

Залежність струму від потенціалу в координатах $\lg \frac{iLF}{RTS}$ від $\frac{UF}{2,3RT}$ описується прямою лінією, тангенс нахилу якої дорівнює теоретичному значенню за рівнянням Вагнера, а відрізок, що відсікається цією лінією від осі ординат, дорівнює σ_p^0 .

Обробка одержаних нами результатів з поляризації показала, що експериментальна ВАХ для PbJ_2 не зовсім описується рівнянням Вагнера (5) (рис. 2).

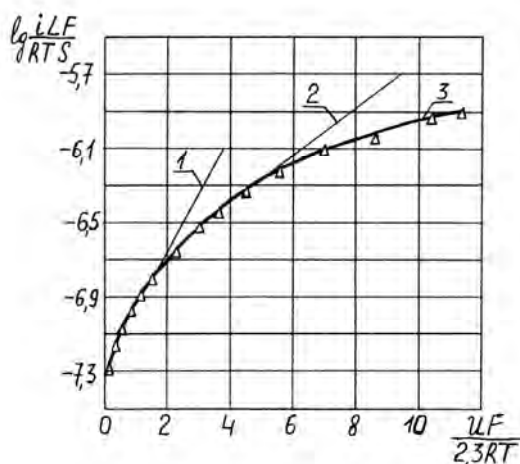


Рис. 2. Графічні різновидності ВАХ PbJ_2 за 473 К:
 Δ – експериментальні точки. Суцільні лінії: 1 – опис за Вагнером (5);
 2 – опис за Такахасі і Ямамото (7); 3 – опис за виразом (9)

Точнішого опису i - U -залежностей досягаємо за використання для розрахунків виразу, що запропонований Такахасі і Ямамото [5], який був одержаний за умови $\frac{d\mu_i}{dx} = KF \frac{d\phi}{dx}$, тобто вважаємо, що частина прикладеної напруги не спричиняє перенесення струму через зразок, а це зв'язується з побічними процесами на електроді. І тоді залежність струму від напруги набуде вигляду

$$\frac{iLF}{RTS} = \frac{\sigma_p^0}{K} \left[\exp\left(\frac{KUF}{RT}\right) - 1 \right]. \quad (7)$$

На рис. 2 пряма 2 описується формулою (7). Розрахункова ВАХ 1 відповідає експериментальним точкам тільки в невеликій області напруг (на початку координат).

Подібне відхилення від рівняння Вагнера було отримано і в роботі Такахасі і Ямамото [5] при дослідженні струм-потенціальних залежностей для йодиду міді.

В умовах поляризації за термічного розкладання (ТР) зразка PbJ_2 в області формування градієнтів відповідно зі схемою ТР повинна існувати нерівність швидкостей процесів у підешітках, що призводить до прояву нестехіометрії в зразку. Надлишковий заряд катіонних

вузлів біля границі $PbJ_2/C (+)$ буде компенсуватись збільшенням концентрації електронних носіїв, а це в свою чергу призведе до зменшення в цій області концентрації додаткових дірок. І з іншого боку, за динамічної рівноваги неможливе постійне нагромадження в деякій області зразка катіонних вузлів. Це справедливо для збирання надлишкового заряду як в катіонній, так і в аніонній підрешітках.

Концентрація дірок на границі $PbJ_2/C (+)$ визначається рівнянням

$$C_p = C_p^0 \exp\left(\frac{UF}{RT}\right), \quad (8)$$

де C_p^0 – концентрація дірок на границі Pb/PbJ_2 . Рівняння (8) показує, що C_p експоненційно зростає при збільшенні потенціалу, а оскільки рухливість не залежить від концентрації, то також повинна змінюватись провідність із зростанням потенціалу. За умови, коли C_p менша (дорівнює) об'ємній концентрації дірок, вираз для ВАХ діркової провідності можна представити у вигляді [6]

$$\frac{iLF}{RTS} = \frac{\sigma_p^0}{K} \frac{P}{C_p^0} \ln \frac{1 + \sigma_p^0 \exp\left(\frac{KUF}{RT}\right)}{1 + \frac{C_p}{P}}. \quad (9)$$

Це рівняння задовільно описує одержану експериментально і зображену на рис. 2 криву 3.

У домішковій області провідності (у низькотемпературних областях) концентрація власних дефектів, що утворюються термічно, набагато нижча від концентрації існуючих дефектів. Тому за низьких температур електропровідність зумовлена переміщенням власних дефектів і енергія активації електропровідності дорівнює енергії переміщення дефектів.

Температурна залежність електропровідності зображена на рис. 3.

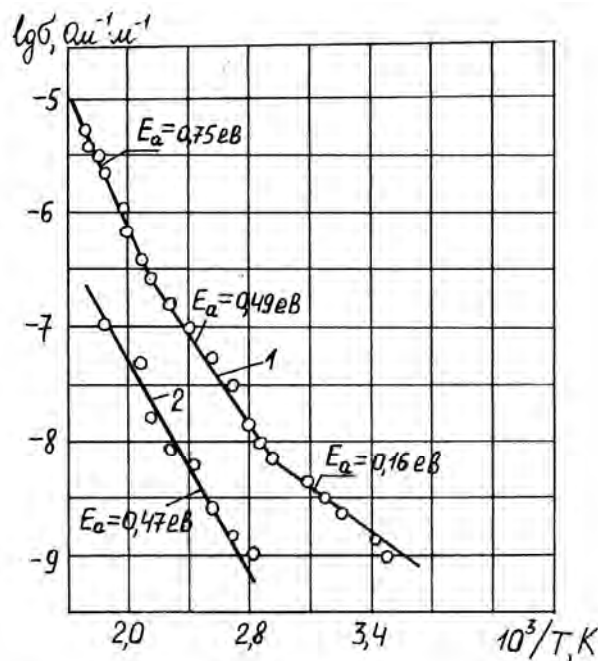


Рис. 3. Температурна залежність електропровідності (на постійному струмі) монокристала PbJ_2 :
1 – загальна електропровідність $Pb/PbJ_2/Pb$ ($U=2V$);
2 – діркова електропровідність PbJ_2

На рис. 4 показані струм-потенціал залежності за різних температур для комірки $(-)$ $Pb/PbJ_2/C (+)$. Видно, що за порівняно низьких потенціалів, поляризація дійсно описується рівнянням Вагнера. Але за вищих потенціалів, які проте менші від потенціалу розкладання, теоретичні нахили не реалізуються.

Монокристали дийодиду свинцю проявляють іонну провідність за умови

$$\sigma_i \gg \sigma_p^0. \quad (10)$$

Коли потенціал поляризації досягає таких значень, що умова (10) не виконується, рівняння (5, 6) не виконуються, а теоретичний нахил не буде реалізований, що на експериментальних залежностях $\lg i = f(u)$ рис. 4 відображено ділянкою 2. Потрібно пам'ятати, що верхня межа потенціалу визначає необхідну умову теорії поляризації Вагнера.

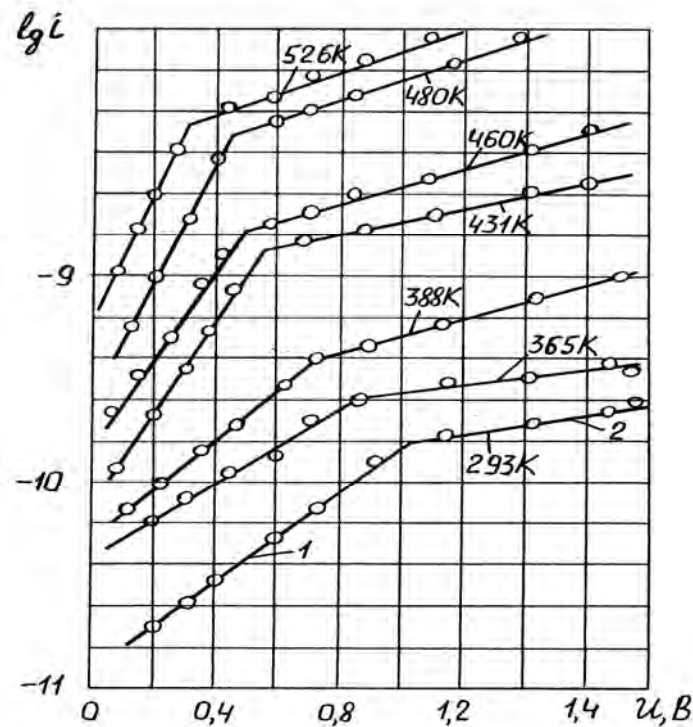


Рис. 4. Рівноважний струм як функція поляризаційного потенціалу в комірці $(-)$ $Pb/PbJ_2/C (+)$

Потенціал, нижче якого теорія Вагнера справедлива, може бути значно нижчим, ніж верхня межа, і залежить від характеристики провідності і блокуючого електрода.

Пам'ятаючи, що концентрація дірок на границі $PbJ_2/C (+)$ найвища, умову (10) можна записати у вигляді

$$\sigma_i \gg \sigma_p^0 \exp \frac{UF}{RT} \quad \text{чи} \quad U \ll -\frac{2,303RT}{F} \lg \left(\frac{\sigma_p^0}{\sigma_i} \right). \quad (11)$$

Критичний потенціал U_c визначимо із виразу

$$U_c = -\frac{2,303RT}{F} \lg \left(\frac{\sigma_p^0}{\sigma_i} \right). \quad (12)$$

Теорія поляризації на постійному струмі не справджується, коли $U \geq U_c$.

На рис. 3 зображена залежність діркової провідності від температури за напруги 2В. PbJ_2 має значну іонну провідність, а значення загальної провідності σ_i використовуємо для обчислення U_c за формулою (12).

Із перетину ліній 1 і 2 рис. 4 оцінюють максимальні потенціали U_i , за яких переважає іонна провідність над електронною ($\sigma_i \gg \sigma_p^0$), U_c – потенціал при якому $\sigma_i = \sigma_p^0$ на блокуючому електроді. За низьких температур спостерігали менші відмінності між U_c і U_i , але в будь-якому випадку U_i не може дорівнювати U_c .

Висновки. Встановлено межі використання теорії Вагнера для поляризованої комірки з монокристалом PbJ_2 .

1. Одержано температурні залежності повної та електронно-діркової складової провідності.
2. Експериментально встановлено критичні поляризаційні потенціали для області температур 293 – 526 К.

Висловлюю щирю подяку кандидату хімічних наук, доцентові Гасьмаєву Віктору Корнійовичу за цінні поради.

1. Lingras A.P., Simkovich G. // *J. Phys. Chem. Solids* 1978. 39. P. 1225 – 1229.
2. Obersehmidt J., Lazarus D. // *Physical Review B*. 1979. 21. № 12. P. 5813 – 5822.
3. Калуш А.З., Воронин В.А., Гасьмаєв В.К. Установка для получения монокристаллов дийодида свинца. *Деп. В УкрНИИНТИ* 9. 12. 91. № 1547-Ук91.
4. Wagner C. // *Z. Electrochem.* 1956. 60. P. 4.
5. Takahasi T., Jamamoto O. // *Denki Kagaku*. 1963. 31. № 9. P. 678 – 682.
6. Баклыков С.П. Изучение дырочной ионной проводимости в поляризационной ячейке Вагнера. В кн.: *Химия твердого состояния. Кемерово. 1980. С. 14 – 21.*