

УДК: 389.151

МЕЖДУНАРОДНАЯ СИСТЕМА ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН И ЕЕ ВОЗМОЖНАЯ МОДЕРНИЗАЦИЯ В БУДУЩЕМ

Н.П. Ахмадуллина, ст. преп.; Уральская ГСХА

Аннотация

Излагается информация о Международной системе физических величин (СИ) и о перспективах ее возможных изменений в будущем.

Ключевые слова: измерительная система, СИ, международная система, килограмм, фундаментальные физические константы.

Keywords: International System of Units, SI, measuring system, fundamental physical constants.

Научно-технический прогресс неостановим и необратим. Знание достижений науки современного общества является неотъемлемой частью образованного специалиста и преподавателя. Здесь пойдет речь о фундаменте науки и, как можно убедиться из последующего содержания, краеугольном камне науки – вопросе который стал предметом обсуждения большого числа специалистов, прежде всего метрологов. Так как система единиц – это инструмент и основа, базис и «измерительная линейка» науки, то изменения инструментария и фундамента научного знания не могут оставить равнодушными всех тех, кто связан с ней творческими, производственными, педагогически-преподавательскими и прочими узами.

В данной статье в кратком виде, на основе небольшого объема информационной базы делается попытка разобраться в сути предстоящих изменений в святой святыни науки, в ее основе и фундаменте. Имеется в виду предстоящее изменение международной системы физических величин.

Первой измерительной системой физических величин была СГС – система мер, основанная на сантиметре, грамме и секунде. Она была предложена немецким ученым Гауссом в 1832 г. В 1874 г. Максвелл и Томсон усовершенствовали систему, добавив в нее электромагнитные единицы измерения. Впоследствии величины многих единиц системы СГС были признаны неудобными для практического использования, и вскоре она была заменена системой, основанной на метре, килограмме и секунде (МКС). СГС продолжали использовать параллельно с МКС в основном в научных исследованиях. Однако после принятия в 1960 г. системы СИ, СГС и МКС вышли из широкого научно-технического употребления.

Отправной, опорной точкой является следующее замечание Д.К. Максвелла, сделанное еще в 1870 г. по поводу определений секунды, метра и килограмма, опирающихся на размеры Земли и период ее вращения. Максвелл писал, что эти «инварианты природы» не являются настоящими инвариантами, поскольку «параметры нашей планеты могут измениться и она при этом не перестанет быть нашей планетой, но если характеристики атома изменились бы, он стал бы уже другим атомом».

Однако существовавшая в то время технология и научные познания не позволили внедрить принципы Максвелла, и, таким образом, Метрическая конвенция 1875 г. отдала предпочтение учреждению новых эталонов или прототипов-артефактов метра и килограмма, которые должны были храниться в Международном бюро мер и весов (МБМВ). Первая Генеральная конференция по мерам и весам (ГКМВ) в 1889 г. официально утвердила новые прототипы в качестве определений этих единиц.

По мере развития техники, ее широкого применения в различных странах человечество пришло к необходимости введения и использования легко воспроизводимых единиц измерения,

которые были бы по возможности долговечными. Такая система измерения долго разрабатывалась и была реализована на тех неизменных взаимосвязях, которые уже существуют в природе и к которым стремились свести единицы измерения. При этом сыграли свою роль познания в атомной области, где были обнаружены такие неизменные меры. [1]

Международная система единиц (СИ – Система Интернациональная) была утверждена в 1960 г. на XI Генеральной конференции по мерам и весам. Она основывается на базисных (основных) и дополнительных единицах. Эти базисные единицы вместе с дополнительными единицами и связанными с ними производными единицами называются единицами СИ. Роль системы СИ определяется целым рядом ее свойств, которые делают эту систему особенно удобной для применения в теории и на практике.

1. Единицы СИ универсальны и применимы во всех областях физики и техники, так как не имеют никакого отношения к свойствам конкретного материала.

2. Эти единицы могут быть реализованы с достаточной степенью точности в соответствии со своими определениями или эквивалентными им соотношениями.

3. Система СИ абсолютна: сила или энергия любой природы может быть выражена в действующих в этой системе механических единицах (соответственно силы или энергии).

4. В случае электродинамики здесь действует когерентная система четырех единиц с электрической базисной единицей (система МКСА – метр, килограмм, секунда, ампер).

5. Система СИ принята в международных масштабах и вводится во всех странах в законодательном порядке. В СССР СИ была принята к употреблению с 1963 г.

Таблица 1

Основные единицы СИ

Величина	Единица, символ: определение единицы
длина	метр, м (m): Метр – это длина пути, проходимого светом в вакууме за промежуток времени $1/299\,792\,458$ доли секунды. <i>Из определения следует, что скорость света в вакууме, c_0, равна $299\,792\,458$ м/с точно.</i>
масса	килограмм, кг (kg): Килограмм – это единица массы, равная массе международного прототипа килограмма. <i>Из определения следует, что масса международного прототипа килограмма, m, всегда точно равна 1 кг.</i>
время	секунда, с (s): Секунда – это интервал времени, равный $9\,192\,631\,770$ периодам излучения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния атома цезия-133. <i>Из определения следует, что величина сверхтонкого расщепления основного состояния атома цезия-133, ν, равна $9\,192\,631\,770$ Гц точно.</i>
электрический ток (сила электрического тока)	ампер, А (A): Ампер – это сила постоянного тока, который при прохождении по двум параллельным проводникам бесконечной длины и пренебрежимо малого кругового сечения, расположенным в вакууме на расстоянии 1 м один от другого, вызывает силу, равную 2×10^{-7} ньютонов, на каждом участке проводника длиной в 1 м. <i>Из определения следует, что магнитная постоянная (вакуума), μ_0, также известная как магнитная проницаемость вакуума, равна $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м точно.</i>
термодинамическая температура	кельвин, К (K): Кельвин – это единица термодинамической температуры, равная $1/273,16$ части термодинамической температуры тройной точки воды. <i>Из определения следует, что термодинамическая температура тройной точки воды, $T_{\text{трв}}$, равна $273,16$ К точно.</i>
количество вещества	моль, моль (mol): 1. Моль – это количество вещества системы, которая содержит столько же частиц, сколько атомов содержится в $0,012$ кг углерода-12. 2. При использовании моля частицы должны быть указаны; это могут быть атомы, молекулы, ионы, электроны и другие частицы или определенные группы таких частиц. <i>Из определения следует, что молярная масса углерода-12, M, равна 12 г/моль точно.</i>
сила света	кандела, кд (cd): Кандела – это сила света в заданном направлении от источника, испускающего монохроматическое излучение частотой 540×10^{12} герц, энергетическая сила которого в этом направлении составляет $1/683$ ватт на стерadian. <i>Из определения следует, что спектральная эффективность свечения K, монохроматического излучения частотой 540×10^{12} Гц равна 683 лм/Вт точно.</i>

Семь основных единиц СИ, приведенных в табл. 1, создают основу для определения всех остальных единиц измерений Международной системы единиц. По мере развития науки и совершенствования измерительной техники определения единиц пересматриваются. Чем выше точность измерений, тем более тщательно должны быть реализованы единицы измерений.

Появление новых материалов с улучшенными свойствами, исследования по микро- и наноструктурам, более глубокое осмысление и использование химических, биологических и атомных структур открыли путь к созданию ряда современных измерительных эталонов и методов, а они, в свою очередь, приведут к дальнейшим инновациям в различных областях. Научно-технические достижения сделают в скором времени возможным переопределение почти всех основных единиц Международной системы единиц (СИ) на основе естественных фундаментальных констант, которые предположительно являются точными точками привязки с долговременной стабильностью.

До настоящего времени мировой эталон массы – это артефакт, реализованный в международный прототип килограмма, поддерживаемый МБМВ, расположенном в Севре (Франция). Несмотря на долгий срок службы (118 лет), эталон очень чувствителен к разного рода повреждениям, кроме того, существует риск его разрушения, в связи с чем использование артефакта должно быть крайне ограничено, что позволит свести к минимуму воздействие загрязнений, попадающих из окружающей среды. Из-за опасений износа он не может использоваться повседневно и, более того, может быть доступен только в МБМВ.

На основании результатов сличений большого количества эталонов массы в 1 кг из Pt-Ir сплава, проведенных в МБМВ, было установлено, что масса международного прототипа не остается постоянной во времени, как это предполагается в определении килограмма. Современные оценки указывают на относительное смещение порядка $5 \cdot 10^{-8}$ за 50–100 лет. Таким образом, возникла необходимость создания более стабильной во времени измерительной системы. Это может быть достигнуто при переопределении единицы массы килограмма на основе либо постоянной Планка, либо числа Авогадро [5, 6].

Новое определение килограмма, предпринятое в этом направлении, будет иметь также непосредственное значение для переопределения базовой единицы электричества, ампера, и единицы количества вещества, моля, на основе фундаментальных естественных констант. Возможно также, что одновременно с новым определением килограмма, моля и ампера получит новое определение и кельвин на основе фиксированного значения постоянной Больцмана.

Фундаментальная и практическая системы единиц СИ, выбор основных единиц которой был мотивирован потребностями практических измерений в технике и торговле, была подвергнута серьезной критике физиками вскоре после ее введения [2]. Одной из причин такой критики было и остается чрезмерное, по мнению оппонентов, количество основных единиц, тогда как, по меньшей мере со времен Гаусса, известно, что для представления размерности любой физической величины достаточно трех основных единиц – длины, времени и массы.

Введение «лишних» единиц в качестве основных неизбежно приводит к появлению в выражениях физических законов размерных коэффициентов, не имеющих самостоятельного физического смысла. Так, введение ампера как основной единицы (в дополнение к метру, килограмму и секунде) приводит к появлению в формулах электростатики и электромагнетизма размерных электрической и магнитной проницаемостей вакуума, которые просто равны единице в гауссовой системе. Это, в свою очередь, приводит к потере симметрии уравнений Максвелла и к невозможности их записи в стандартном для теории относительности четырехмерном виде.

Как отмечено в работе [2]: «СИ-форма уравнений Максвелла скрывает их красоту и главный физический смысл, столь очевидные в единицах СГС. Такие особенности системы СИ неизбежно приводят к потере понимания специальной теории относительности и к утрате общей культуры в сообществе физиков и инженеров, что недопустимо в обществе, основанном на знаниях».

При этом уравнения в системе СИ записываются в несимметричной форме. В них появляются размерные коэффициенты – магнитная и электрическая проницаемости, не имеющие физического смысла. Известно, что симметрия уравнений не является просто красивым математическим фактом, а имеет глубокий физический смысл, отражая законы сохранения той или иной физической величины. Не менее важна форма записи уравнений Максвелла и для понимания сущности рассматриваемых величин и взаимосвязей между ними. Но если ученые чаще всего пользуются в своих исследованиях более удобными для них системами единиц – СГС или естественной, основанной на определенной совокупности заданных констант, то в области образования это законодательно не разрешено, что затрудняет восприятие современных научных теорий и требует гораздо большего времени для их освоения. А некоторые аспекты физических явлений вообще могут оказаться недоступными для понимания.

Дальнейшим естественным развитием системы единиц является фиксация точных значений некоторого набора фундаментальных физических постоянных – ФФК. Например, некоторые ученые предлагают задать точные значения набора констант c_0 , h , e , k , N_A и сказать, что основные единицы СИ определяются следующими точными значениями констант:

- 1) скорость света в вакууме $c_0 = 299792458$ м/с;
- 2) постоянная Планка $h = 6,6260693 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;
- 3) элементарный заряд $e = 1,60217653 \cdot 10^{-19}$ Кл;
- 4) постоянная Больцмана $k = 1,3806505 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;
- 5) постоянная Авогадро $N_A = 6,0221415 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Эти пять фундаментальных констант дают возможность определить пять основных единиц СИ, такие как: метр, килограмм, ампер, кельвин и моль. Для определения единицы времени необходима фиксация еще какой-нибудь фундаментальной константы, в качестве которой предлагается [2] постоянная Ридберга:

- 6) постоянная Ридберга $R = 10973731,568525$ м⁻¹.

В свете данных преобразования определения физических единиц могут в будущем выглядеть, по мнению некоторых ученых [4], примерно так:

- секунда, единица времени, такова, что частота перехода между сверхтонкими уровнями основного состояния атома цезия 133 равна точно 9 192 631 770 герц, (с⁻¹);
- кандела, единица силы света в заданном направлении, такова, что спектральная световая эффективность монохроматического излучения частотой 540,1012 герц точно равна 683 люменам на ватт;
- килограмм, единица массы, таков, что постоянная Планка точно равна $6,6260693 \cdot 10^{-34}$ джоуль на секунду;
- ампер, единица электрического тока, таков, что элементарный заряд точно равен $1,60217653 \cdot 10^{-19}$ кулона;
- кельвин, единица термодинамической температуры, таков, что постоянная Больцмана точно равна $1,3806505 \cdot 10^{-23}$ джоуль на кельвин;
- моль, единица количества вещества специфицированного структурного элемента, которым могут быть атом, молекула, ион, электрон, любая другая частица или специфицированная группа таких частиц, таков, что постоянная Авогадро точно равна $6,0221415 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Хотя большинство этих переопределений не повлияет на ежедневные измерения в торговле и обществе, они будут иметь особо весомое значение для исследований в области атомной энергии, гравитации, астрономии, космоса, в теоретических и прикладных науках. Другим преимуществом является то, что килограмм как эталон мог бы быть реализован многими лабораториями в мире. Более того, целый ряд других единиц СИ мог бы быть реализован непосредственно, исходя из их определения, что позволяет достичь более высокой точности конкретных измерений в конкретных лабораториях.

Также, помимо фиксированных значений для постоянной Планка, постоянной Больцмана и электрического заряда, новое определение моля, на основе точно известного значения постоянной Авогадро, позволит с большей точностью определить и другие константы. Например, такие как число Фарадея, молярная газовая постоянная, постоянная Стефана-Больцмана и молярный объем идеального газа, то есть величины, имеющие первостепенное значение в ряде областей физики и химии.

Предложения по новым определениям не ожидаются ранее 2011 г. Тем временем к НМИ (национальным метрическим институтам) обращены со стороны МКМВ (международного комитета по мерам и весам) просьбы о выполнении экспериментов для получения согласованных наилучших значений соответствующих фундаментальных констант [6]. В международном научном мире активно ведутся обсуждения данной проблемы и поиски наилучшей модернизации системы физических величин согласно потребностям современного развитого научно-технического общества и потребностям современной науки [2, 3, 4, 7].

В качестве общего заключения можно подвести итоги и сделать следующие выводы. Система СИ будет модернизирована. Эта модернизация необходима и соответствует потребностям времени, науки и производства. Для современной модернизации существует ряд научно-технических условий и достижений, разработаны новые методы высокоточных измерений. Переход от килограмма в виде фиксированного эталона массы, или артефакта, необходим и соответствует потребностям времени и прогресса. Переход от фиксированных единиц к фундаментальным физическим константам, связанным с характеристиками нашего материального мира, на уровне основ

мирознания, атомов, возможно, позволит ученым изменить представления о физическом мире, внесет в научную базу новые важные корректировки и дополнения.

Изменения системы СИ не окажут большого влияния на изменения программы базисного курса физики, но дальнейшие изменения в структуре научного познания, вызванные изменениями системы СИ, тем не менее, найдут свое отражение в науке как форме познания окружающего мира. В данных изменениях также прослеживается общенаучная, мировоззренческая корректировка системы взглядов и подходов, они уже сложились в научном мире идей и теперь находят свое реальное воплощение, чтобы послужить, в свою очередь, поводом и основой для новых научных открытий.

Литература

1. Власов А.Д., Мурин Б.П. Единицы физических величин в науке и технике: Справочник. – М., Энергоатомиздат, 1990. – 176 с.
2. Кононогов С.А. Метрология и фундаментальные физические константы. – М., 2008. – 268 с.
3. Кононогов С.А. Фундаментальные физические константы и системы единиц физических величин // Измерительная техника. 2007. – № 1. – С. 3–7.
4. Брянский Л.Н. Некоторые аспекты истории основных метрических мер и единиц // КИПиС. – 2009. – № 4. – С. 23–24.
5. Об утверждении стратегии обеспечения единства измерений в России до 2015 года / Мин-во пром-ти и торговли РФ: Приказ № 529. 17 июня 2009 г. – НДП «Альянс Медиа». docs.cntd.ru/document/902163374 (проверено 06.02.10).
6. Каарлас Р. Развитие потребностей в области метрологии для торговли, промышленности и общества. Роль МВМВ: Доклад секретаря МКМВ для XXIII генеральной конференции по мерам и весам / Пер. с фр. / Межд. комитет мер и весов, Межд. бюро мер и весов, Межправ. орг-я метрич. конвенции, 2007. – 63 с. www.temperatures.ru/pdf/CIPM-report2007.pdf (проверено 04.02.10).
7. Трунов Г.М. О предстоящем в 2011 году переопределении килограмма, ампера, кельвина и моля // Физич. образ-е в вузах. – Т. 14. – 2008. – № 2. – С. 25–35.

УДК 557.5: 541.154.4

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $A_{2-x}B^{VI}$

В.А. Скорняков, к. ф.-м. н., проф.; **Н.П. Ахмадуллина**, ст. преп.;
Уральская ГСХА

Аннотация

Обсуждаются результаты экспериментальных исследований термо-ЭДС соединений $A_{2-x}B^{VI}$ (халькогениды серебра). Рассмотрены механизмы ее зависимости от температуры и стехиометрии, а также от содержания легирующих добавок.

Ключевые слова: термо-ЭДС, коэффициент Зеебека, вырожденный полупроводник, стехиометрия, подвижность носителей заряда, эффективная масса, легирование.

Keywords: thermo-emf, the Seebeck coefficient, degenerate semiconductor, stoichiometry, carrier mobility, effective mass, doping.

Экспериментальные исследования термо-ЭДС соединений $A_{2-x}B^{VI}$ ($A - Ag$; $B - S, Se, Te$) свидетельствуют о том, что она для $Ag_{2-x}S$ и $Ag_{2-x}Se$ имеет отрицательный знак. Наряду с характером изменения электропроводности этот факт указывает на наличие n-типа проводимости. Для $Ag_{2-x}Te$ наблюдалось изменение знака термо-ЭДС при увеличении температуры и при отклонении от стехиометрии [1, 2]. Поэтому в данном соединении возможна инверсия типа проводимости.

Соединения $Ag_{2-x}S$ имеют самые высокие значения термо-ЭДС среди всех $Ag_{2-x}B^{VI}$ (до – 1000 мкВ/К при комнатной температуре). С ростом температуры термо-ЭДС по абсолютному значению увеличивается. Поведение термо-ЭДС в высокотемпературной фазе свидетельствует о том, что β - $Ag_{2-x}S$ является вырожденным полупроводником с донорной проводимостью n-типа, обу-

словленной собственными дефектами при диффузии атомов серебра. Термоэлектродвижущая сила резко уменьшается даже при небольших отклонениях от стехиометрии [1, 3].

Величина термо-ЭДС при комнатной температуре составляет -150 мкВ/К. Характер ее изменения в зависимости от температуры и состава аналогичен соединениям Ag_2S . При отклонении от стехиометрии термо-ЭДС уменьшается [4, 5]. Избыток атомов серебра вплоть до стехиометрического состава определяет отрицательный знак термо-ЭДС так же, как и для всех $\text{A}_{1-x}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$ n-типа проводимости. Недостаток атомов серебра обуславливает положительный знак термо-ЭДС и p-тип проводимости.

Корреляция данных исследования температурной зависимости термо-ЭДС для Ag_{2-x}Te разного состава с результатами измерения эффекта Холла и электропроводности показывает, что в процессах переноса участвуют носители заряда обоих знаков, причем подвижность электронов значительно выше, чем подвижность дырок. По одним данным, это различие составляет 10 раз

$$\left(\frac{\mu_n}{\mu_p} = 10 \right) [2], \text{ по другим} - 100 \text{ раз} \left(\frac{\mu_n}{\mu_p} = 100 \right) [6].$$

При низких температурах изменение термо-ЭДС в $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{Te}$ хорошо коррелирует с изменениями электропроводности и объясняется фоновым увлечением электронов [7]. Характер изменения коэффициента Зеебека α при температурах выше 150°C свидетельствует о том, что $\beta\text{-Ag}_{2-x}\text{Te}$ является примесным полупроводником, собственная проводимость которого наступает при 400°C.

Таким образом, для термо-ЭДС $\text{A}_{1-x}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$ в твердой фазе характерны общие черты соединений $\text{A}_{1-x}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$; когда температурная зависимость определяется стехиометрией состава, термо-ЭДС чувствительна к полиморфным превращениям и уменьшается при отклонении от стехиометрии.

Температурная зависимость эффективной массы m^* определена только для $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ ($m^* \sim T^{0,36}$) [8]. Небольшое увеличение m^* с ростом температуры наблюдалось также для $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$. Таким образом, приведенные данные должны рассматриваться как оценочные.

При плавлении Ag_{2-x}Te термо-ЭДС меняет знак. Однако характер изменения ее в жидкой фазе свидетельствует о том, что структура ближнего порядка сохраняется и, несмотря на вклад в полную термо-ЭДС «металлической доли», связанной с движением ионов серебра, основную роль будут играть носители заряда. Это позволяет считать теллурид серебра в жидком состоянии полупроводником [9], сохраняющим преимущественно ковалентный характер связи. Незначительные изменения для α -фаз всех соединений $\text{A}_{1-x}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$ при плавлении свидетельствуют о сохранении в них общего характера химической связи. В целом наблюдается уменьшение термо-ЭДС при переходе от Ag_2S к Ag_2Se и к Ag_2Te .

Легирование полупроводников позволяет изменять концентрацию носителей заряда и тем самым влиять на их кинетические свойства. Однако легирование полупроводниковых соединений нестехиометрического состава имеет свои особенности, связанные с принципом возмущения подрешеток. Если предположить, что электроны перемещаются по катионной подрешетке, а дырки – по анионной, то «возмущение» подрешеток при легировании может снижать подвижность соответствующих носителей заряда. В соответствии с уменьшением концентрации возрастает термо-ЭДС и уменьшается электропроводность. Однако характер зависимости термо-ЭДС от содержания примеси не всегда коррелирует с аналогичной зависимостью электропроводности. Такое anomalous поведение термо-ЭДС в Ag_{2-x}Se , легированном переходными металлами, может быть связано с изменением эффективной массы в зависимости от концентрации носителей [11].

Таким образом, введение легирующих добавок в соединения $\text{A}_{1-x}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$ позволяет влиять на их термоэлектрические и электрокинетические характеристики.

Литература

1. Скорняков В.А., Конев В.Н., Боюр С.Д. Некоторые электрофизические свойства теллурида серебра при повышенных температурах // Уч. зап. УрГУ. – Свердловск, 1973. Вып. 1. – 6 с.
2. Doug N.V., Tung P.N., Phys. Stat. Sol., 1968, v. 30, № 3, p. 557–562.
3. Mijatani S. // J.Phys.Soc.Japan., 1968, v. 23, № 2, p. 328–336.
4. Mijatani S., Toyota X., Yanagihara T., Jida K.Y. // J.Phys.Soc.Japan., 1967, v. 23, № 1, p. 35–43.
5. Скорняков В.А., Антропов В.М. // Исследование разупорядочения в ионной и электронной подсистемах халькогенидов серебра и их твердых растворов: Юб. сб. науч. тр. УрГСХА. – Екатеринбург, 2000. – С. 191.
6. Jzumi Y., Mijatani S. // J.Phys.Soc.Japan., 1973, v. 35, № 1, p. 312.

7. Астахов О.П., Голышев В.Д. //Изв. АН СССР Неорганические материалы. – 1974. – Т. 10. – № 9. – С. 1614–1618.
8. Дитман А.В., Куликова И.Н. // ФТТ. – 1977. – Т. 19. – № 8. – С. 1397–1400.
9. Регель А.Р. Теория и процессы в полупроводниках и металлах. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – С. 12–21.
10. Абдуллаев Г.Б. и др. Изв. АН АзССР, Физика, техника. – 1973. – № 1. – С. 59–62.
11. Горбачев В.В., Путилин И.М. Тез. доклада на 5-й науч.-техн. конф. – М.: МИСиС, 1972. – С. 286–287.

УДК 541.134.4

ВЛИЯНИЕ ОТКЛОНЕНИЙ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СЕРЕБРА $A_{2-x}^{I}B^{VI}$

В.А. Скорняков, к. ф.-м. н., проф.; **Н.П. Ахмадуллина**, ст. преп.;
Уральская ГСХА

Аннотация

Обсуждается зависимость электропроводности соединений $A_{2-x}^{I}B^{VI}$ (халькогениды серебра) от температуры и степени отклонения от стехиометрии состава.

Ключевые слова: фазовый переход, отклонение от стехиометрии, вырождение полупроводника, электрохимическая ячейка, «металлическая» проводимость.

Keywords: phase transition, the deviation from stoichiometry, degeneration of the semiconductor, electrochemical cell, "metallic" conductivity.

Сульфид серебра обладает электропроводностью σ , изменяющейся в широких пределах $10^{-1} \div 10^5$ [Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$] [1-3]. С ростом температуры σ увеличивается вплоть до температуры фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$, после чего наблюдается ее уменьшение. Согласно данным Юко и Хэбба [1, 4], в α -фазе имеет место смешанная (электронная и ионная) проводимость, а в β -фазе существует только электронная проводимость.

Отклонения от стехиометрии также влияют на температурную зависимость электропроводности σ . С ростом отклонения от стехиометрии [2, 5, 6] электропроводность увеличивается.

Изменение электропроводности $Ag_{2-x}Se$ в зависимости от температуры аналогично поведению σ для соединений $Ag_{2-x}S$: увеличение до температуры фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$, после чего наступает вырождение с характерным металлическим ходом проводимости [5, 6, 7, 8].

Наличие ионного тока и, следовательно, зависимости полной электропроводности от стехиометрии было выявлено и исследовано в работах Миятани и Валверде [2, 9] методом массопереноса в твердой фазе с помощью электрохимической ячейки: $Ag | AgJ | Ag_{2-x}Se | Pt$. С ростом отклонений от стехиометрии электронная проводимость увеличивается. Характер зависимости электронной проводимости различен для разных фаз $Ag_{2-x}Se$.

Электропроводность теллурида серебра составляет $10^4 \div 10^5$ [Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$] [5, 9, 10, 11]. Изменение электропроводности в зависимости от температуры и отклонения от стехиометрии носит характер, аналогичный соединениям $Ag_{2-x}S$ и $Ag_{2-x}Se$.

Отклонения от стехиометрии влияют на поведение σ . Уже при $x < 0,1$ наступает вырождение и появляется металлическая проводимость. Такая зависимость электропроводности указывает на образование электронного фазового перехода полупроводник – полуметалл в $Ag_{2-x}Te$. С ростом отклонения от стехиометрии [2] электронная проводимость растет.

Таким образом, существуют общие закономерности, характерные для всей группы соединений $A_{2-x}^{I}B^{VI}$: сильное влияние отклонений от стехиометрии на характер электропроводности σ , быстрое наступление вырождения при небольших отклонениях от стехиометрии ($x < 0,1$), возможность образования электронных переходов полупроводник – полуметалл и возникновение при отклонении от стехиометрии примесного (вакансионного) механизма электропроводности.

Литература

1. Hebb M.H. J.Phys.Chem., 1994, v. 20, p. 105-120.
2. Valverde N. Z.Phys.Chem., 1970, Bd. 70, p. 128-138.
3. Астахов О.П., Голышев А.Д., Стибнев И.В. // Изв. АН СССР Неорганические материалы, 1973. – Т. 9. – № 5. – С. 841.
4. Junod P. Helv. Phys.Acta, 1959, v. 32, № 6/7, p. 601-614.
5. Скорняков В.А., Барабанова Е.А., Ахмадуллина Н.П., Дунаева Н.Ф. Мат. науч.-метод. конф. – Екатеринбург: УрГСХА, 2007. – С. 5.
6. Скорняков В.А., Комарова Л.К., Ахмадуллина Н.П. Мат. Всеросс. науч.-практ. конф. – Екатеринбург: УрГСХА, 2005. – С. 16–19.
7. Cohn J.B., Taylor R.C. J.Electrochem. Soc., 1960, v. 107, p. 977.
8. Mijatani S. J.Phys.Soc.Japan, 1968, v. 24, № 2, p. 128–138.
9. Jzumi Y., Mijatani S. J.Phys.Soc.Japan, 1973, v. 35, № 1, p. 312.
10. Астахов О.П., Голышев А.Д., Стибнев И.В. // Изв. АН СССР Неорганические материалы, 1974. – Т. 10. – № 9. – С. 1614–1618.
11. Mijatani S., Toyota X., Yanagihara T., Jida K.Y. J.Phys.Soc.Japan, 1967, v. 23, № 1, p. 35–43.

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ $A^I_2B^{VI}$

В.А. Скорняков, к. ф.-м. н., проф.; **Н.П. Ахмадуллина**, ст. преп.;
Уральская ГСХА

В работах [1–10] были проведены исследования зависимости электропроводности, термо-ЭДС, концентрации носителей заряда и их подвижностей от температуры и степени отклонения от стехиометрии, что позволяет установить некоторые общие закономерности явлений переноса в соединениях $A^I_{2-x}B^{VI}$ ($A - Ag$; $B - S, Se, Te$). Следует отметить, что кинетические свойства определяются числом и природой собственных дефектов. Наличие межузельных ионов увеличивает их концентрации при отклонении от стехиометрии, приводит к необходимости учитывать движение и взаимодействие этих дефектов в процессах электро- и теплопереноса.

Дефектность структуры $A^I_{2-x}B^{VI}$ является причиной максимально низкой теплопроводности этих соединений. При этом нельзя считать, что основная составляющая теплопроводности фоновая, так как с ростом температуры усиливается перемещение ионов металла и дефектов.

Можно предположить, что отклонение от стехиометрии сильнее действует на носители заряда, чем на фононы. Малые значения фоновой теплопроводности дают основания предполагать «прыжковый» механизм фононного теплопереноса при низких температурах, а при увеличении температуры – такой же механизм передачи тепла, связанный с «перескоком» носителей заряда по вакансиям.

При концентрации дефектов, большей, чем концентрация носителей заряда, возникает «прыжковая» электропроводность. Она наблюдается при очень малом отклонении от стехиометрии ($x < 0,001$) и с увеличением этого отклонения обуславливает металлический характер электропроводности. Таким образом, при отклонении от стехиометрии необходимо учитывать движение как основных носителей заряда в разрешенных зонах, так и движение носителей заряда по вакансиям. Следовательно, в соединениях $A^I_{2-x}B^{VI}$ возможен вакансионный механизм электро- и теплопереноса. Малая энергия активации и большая концентрация дефектов в соединениях $A^I_{2-x}B^{VI}$ ($N_i \sim 10^{20} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $N_d \sim 10^{18} \div 10^{19}$) оказывают решающее влияние на изменение концентрации носителей заряда при отклонении от стехиометрии. До высоких температур, когда создаются условия для вклада в электропроводность основных носителей заряда, изменение концентрации почти целиком определяется ионизацией собственных дефектов.

Изменение термо-ЭДС хорошо коррелирует с ростом концентрации носителей заряда, а изменение электропроводности определяется концентрацией и подвижностью при отклонении от стехиометрии [11].

Снижение подвижности при отклонении от стехиометрии связано с увеличением эффективных масс носителей заряда [12]. Температурные зависимости подвижности свидетельствуют о наличии действующих одновременно нескольких механизмов рассеяния: на нейтральных и иони-

зированных дефектах, а также на фонах. При низких температурах преобладает первый механизм рассеяния, с увеличением температуры возрастает роль последних. При высоких температурах основной механизм рассеяния – рассеяние на акустических фонах. Резкое увеличение концентрации носителей заряда с ростом числа дефектов приводит к изменению положения уровня Ферми и вырождению. Эффективная масса увеличивается в зависимости от концентрации при отклонении от стехиометрии.

Уменьшение подвижности носителей заряда с отклонением от стехиометрии подтверждает предположение о наличии сложной энергетической структуры. Об этом свидетельствуют также температурные и концентрационные зависимости термо-ЭДС и теплопроводности.

Таким образом, изменение кинетических свойств при отклонениях от стехиометрии хорошо согласуются между собой и объясняются образованием и поведением собственных дефектов. Определяющим будут наступления вырождения и высокая концентрация носителей заряда. Последняя в ряде случаев маскирует наступление собственной проводимости и в значительной мере определяет физические свойства собственно дефектных соединений $A_{1-x}^{VI}B^V$.

Следует отметить, что практически во всех указанных соединениях при отклонении от стехиометрии реализуется электронный фазовый переход. Зависимости кинетических свойств от состава при отклонении от стехиометрии наблюдаются, по данным других авторов [13, 14], и в жидкой фазе для всех соединений $A_{1-x}^{VI}B^V$. Этот факт, а также небольшие изменения термо-ЭДС, электро- и теплопроводности при плавлении свидетельствуют о сохранении полупроводниковых свойств $A_{1-x}^{VI}B^V$ и в жидкой фазе. Неупорядоченность и дефектность структур исследуемых соединений тесно связаны с кинетическими свойствами и обуславливают их специфические особенности.

Литература

1. Скорняков В.А. и др. Некоторые электрофизические свойства халькогенидов серебра и их твердых растворов // Деп. ВИНТИ. № 6728-73 от 05.09.1973. – С. 12–13.
2. Скорняков В.А., Конев В.Н., Боюр С.Д. Некоторые электрические свойства теллурида серебра при повышенных температурах // Уч. зап. УрГУ. – Свердловск, 1973. – Вып. 1. – С. 6–8.
3. Скорняков В.А., Боюр С.Д. Кристаллохимические и электрофизические свойства теллурида серебра, легированного серой или селеном // Уч. зап. УрГУ. – Свердловск, 1973. – Вып. 1. – С. 6–7.
4. Скорняков В.А. и др. Исследование ионной проводимости в халькогенидах серебра и его сплавах // Сб. Физика металлов и их соединений. – Свердловск: УрГУ, 1978. – С. 6–7.
5. Скорняков В.А., Антропов В.М. Электрические свойства интерколлатного соединения $Ag_x Ti Se_2$ // Тр. науч. конф. УрГСХА, 1995. – С. 7–9.
6. Скорняков В.А., Антропов В.М. Некоторые электрофизические характеристики халькогенидов серебра и их твердых растворов в квазибинарных системах типа $A_2 (S + Se)$, $Ag_2 (S + Te)$ и $Ag_2 (Se + Te)$ // Юб. сб. тр. ССХИ. – Свердловск, 1990. – С. 13–14.
7. Глазов В.М. и др. Халькогениды меди и серебра. – М.: ЦНИИЭ, 1977. – 66 с.
8. Ishikawa T., Mijatani S. J.Phys.Soc/Japan, 1977, v. 42, № 1, p. 159-167.
9. Mijatani S. J.Phys.Soc/Japan, 1968, v. 24, № 2, p. 328–336.
10. Горбачёв В.В. Полупроводниковые соединения $A_2^{VI}B^V$. – М.: Металлургия, 1980. – 131 с.
11. Скорняков В.А. и др. Исследование зависимости электропроводности и термо-ЭДС от состава по металлу в теллуриде серебра и его сплавах с серой и селеном // Мат. науч.-метод. конф. – Екатеринбург: УрГСХА, 2007. – С. 5–7.
12. Скорняков В.А., Комарова Л.К., Ахмадуллина Н.П. Исследование явлений электронного переноса в сульфиде и селениде серебра и их твердых растворах // Мат. Всеросс. науч.-практ. конф. «Наука и образование – аграрному производству». – Екатеринбург, 2005. – С. 16–19.
13. Охотин А.С., Ковалева Э.П., Ипатьев Г.Е. Космическое материаловедение и технология – М.: Наука, 1977. – С. 78–85.
14. Горбачев В.В. и др. Тез. Всесоюз. конф. по исследованию и применению термоэлектрических материалов. – Кишинев: Картя Молдавенеску, 1971. – 45 с.