

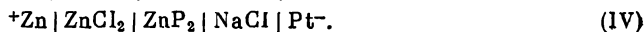
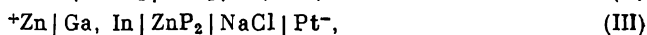
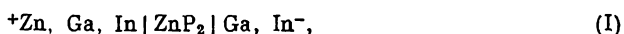
ОСОБЕННОСТИ ИОННОГО ПЕРЕНОСА  
В ДИФОСФИДЕ ЦИНКА ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ

В. П. Новиков, А. У. Шелег, В. А. Филлимонов

Дифосфид цинка известен как широкозонный полупроводник [1]. В то же время он обладает рядом особенностей структуры и химической связи, что позволило нам предположить и обнаружить в нем высокую ионную подвижность [2].

Однако в [3] получены результаты, не согласующиеся с этим выводом. Существенным является различие в измеренных на постоянном токе числах переноса ионов  $Zn^{2+}$  ( $t_i$ ), составляющих 1 в [2] и 0 по данным работы [3]. Однако, как в [2], так и в [3] не учитывалось то обстоятельство, что результаты измерений в значительной мере зависят от свойств границы раздела материал—электрод и от величин прикладываемых к ним напряжений [4].

Целью данной работы является выяснение причин отмеченных выше расхождений и исследования особенностей ионной проводимости  $ZnP_2$ . Предварительные измерения показали, что исследуемые кристаллы можно разделить на две группы, отличающиеся электрическими свойствами. Кристаллы I группы являются высокоомными ( $\rho = 10^8 \div 10^{12}$  Ом·см). II группа была представлена кристаллами с удельным сопротивлением  $\rho = 10^3 \div 10^6$  Ом·см. Для них характерна длительная релаксация тока ( $\tau = 100 \div 1000$  с), т. е. при заданном напряжении величина проходящего через образец тока изменялась со временем от десятков процентов до десятков раз от первоначального значения. Кристаллы I группы отличаются от кристаллов II группы более насыщенным темно-красным цветом. Возможной причиной различия в свойствах этих двух групп может быть наличие дефектов упаковки и политипизма, недавно установленных в этих кристаллах методами электронной микроскопии [5]. Для исследования электропереноса цинка нами были использованы кристаллы II группы, помещенные в ячейки следующих схем

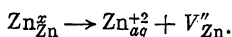


Используемые в ячейках электроды различались по способности к инжекции электронов и ионов цинка. Ячейки, аналогичные I, использовались в [3], а аналогичные III, — в [2]. Перенос осуществлялся путем приложения напряжений указанной на схеме полярности составляющих 1—15 В. Время электролиза выбиралось таким образом, чтобы количество перенесенного цинка при числе переноса I составило 10 мг. Цинк, попавший в катодную часть ячейки типа III и IV, определялся весовым методом [6]. Определение Zn в прикатодном пространстве ячеек I и II проводилось на эмиссионном спектрофотометре. Анализ содержимого катодной области ячеек типов I и II (In—Ga катод) показал, что содержание цинка составляет 0.1 % от рассчитанного по закону Фарадея. В то же время в ячейках типов III и IV при напряжениях меньше 3 В выход Zn по току был близок к 100 %. При напряжениях больших 5 В наблюдался заметный рост электронной составляющей проводимости. Появление электронной проводимости проявлялось в образовании осадка цинка на анодной поверхности кристалла и уменьшении выхода цинка по току до 70 %. Обе поверхности кристалла не претерпевали заметной эрозии, однако в объеме образца образовались области сильного потемнения. Результаты исследования электропереноса представлены в таблице.

Вид ячейки	U, В	I, А	Время электропереноса, с	Количество Zn, мг	Выход по току
I	20	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^5$	0.13	0.001
II	12	$3 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^5$	0.10	0.010
III	2.5	$4 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^5$	8.00	$0.9 \pm 0.2$
IV	2.7	$7 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^5$	7.30	$0.9 \pm 0.2$
IV	5.5	$6 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^5$	15.00	$0.75 \pm 0.1$

Рентгенографическое исследование поверхности выявило появление дополнительных линий вблизи основных рефлексов ZnP<sub>2</sub>. Их появление может быть связано со сверхструктурным упорядочением в поверхностных слоях, насыщенных вакансиями.

Основное предположение, объясняющее результаты данной работы, состоит в том, что носителями ионного тока являются вакансии цинка ( $V_{Zn}''$ ). При включении ячейки в цепь вакансии цинка двигаются к аноду, а вблизи катода возникает слой, обедненный носителями ионного тока, и положительный объемный заряд, поле которого направлено противоположно полю, создаваемому электродами. При использовании металлических электродов инжектируемые из катода электроны нейтрализуют возникший объемный заряд и химически стабилизируют обедненный вакансиями слой. В тех случаях, когда катодной границей раздела служит электролит, инжекция электронов невозможна и нейтрализация объемного заряда осуществляется вакансиями цинка, рождающимися на границе кристалла за счет ухода цинка в раствор



Инжекция вакансий под действием поля приводит к наблюдаемому нами возрастанию проводимости кристалла от времени электролиза и формированию новых фаз. Таким образом, предположение о вакансионном механизме ионного переноса удовлетворительно объясняет разницу в числах переноса Zn в ячейках с различными по природе электродами.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Лазарев В. Б., Шевченко В. Я., Маренкин С. Ф. Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 1979, т. 15, № 10, с. 1701—1709.
- [2] Новиков В. П., Шелег А. У., Филимонов В. А. ФТТ, 1984, т. 26, № 1, с. 132—137.
- [3] Силлявичус З. В., Янушкявичус З. В., Кеженис А. П., Орлюкас А. С. ФТТ, 1985, т. 27, № 10, с. 3159—3161.
- [4] Гуревич Я. Ю., Иванов-Шуц А. К. Электрохимия, 1980, т. 16, № 1, с. 3—22.
- [5] Manolikas C., van Tendeloo J., Amelinckx S. Phys. St. Sol. (a), 1986, vol. 97, N 2, p. 87—93.
- [6] Гиллебранд В., Пендель Г., Брайт Г., Гюфман Д. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966. 1112 с.

Институт физики твердого тела  
и полупроводников АН БССР  
Минск

Поступило в Редакцию  
14 апреля 1987 г.  
В окончательной редакции  
23 июля 1987 г.