

Э.И. Перов, Н.В. Мощенская

Термоокислительные и электрофизические свойства нестехиометрических халькогенидов молибдена и вольфрама

Известно, что практически все полупроводниковые сульфиды и селениды представляют собой фазы переменного состава с узкими областями гомогенности и отчетливо прослеживающейся связью между их электрофизическими свойствами и нестехиометрией. В то же время существует проблема управляемого синтеза халькогенидов и получения соединений строго определенного состава в силу высокой упругости давления пара халькогена при температурах кристаллизации и термической диссоциации соединений [1, 2].

Нами предложен новый способ получения нестехиометрических халькогенидов переходных металлов фиксированного состава в среде *n*-алканов с использованием в качестве исходных реагентов оксосолей соответствующих элементов [3, 4].

Халькогениды молибдена и вольфрама, полученные в жидких предельных углеводородах по разработанным методикам, являются нестехиометрическими соединениями с пониженным содержанием халькогена. Их состав описывается общими формулами $\text{MeS}_{2,80}$ и $\text{MeSe}_{2,50}$ (табл. 1). В отличие от них халькогениды, синтезированные в водной среде осаждением тиацетамидом и селеносульфатом натрия [5], характеризуются сверхстехиометрией по сере и селену.

В связи с тем, что халькогениды молибдена и вольфрама, полученные в различных средах, существенно отличаются по составу и стехиометрии, проведен термический анализ образцов на Q-дериwаtографе системы F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey фирмы MOM (Венгрия) со скоростью нагрева 10 град/мин., ДТА = 1/3 и изучены кривые термоокисления этих соединений (табл. 2). Термограммы халькогенидов, полученных в водной среде, характеризуются дополнительным эндоэффектом, соответствующим уда-

лению избыточной серы и селена. Заметные колебания температуры возгонки оксидов молибдена и вольфрама связаны как с различной дисперсностью образцов халькогенидов, так и с возгонкой образующихся на более ранней стадии оксохалькогенидов этих металлов.

Процесс термоокисления халькогенидов молибдена и вольфрама с достаточной точностью можно описать известным кинетическим уравнением [6]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A_0 e^{-E/RT} (1-\alpha)^n, \quad (1)$$

где α – степень превращения халькогенида металла в оксид; n – порядок реакции; E – энергия активации.

После некоторых преобразований получаем уравнения 2, 3 и 4, которые позволяют рассчитать энергию активации окисления по кривым дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) соответственно (рис. 1, табл. 3).

$$\ln \Delta t = C - \frac{E}{RT}, \quad (2)$$

$$\ln m - 2 \ln T = A_0 - \frac{E}{RT}, \quad (3)$$

$$\ln V_m = B - \frac{E}{RT}, \quad (4)$$

где V_m – скорость потери массы исходного вещества [7].

Относительно низкие значения энергии активации термоокисления халькогенидов молибдена и вольфрама свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией этого процесса является внешняя диффузия кислорода к поверхности халькогенида через слой продукта.

Таблица 1

Содержание металла и халькогена в продуктах синтеза в неводных и водных средах

Халькогенид	Содержание элемента, % мас. неводный/водный		Формула соединения неводный/водный
	металл	халькоген	
Сульфид молибдена	53,18±0,03 / 46,79±0,02	46,82±0,05 / 53,19±0,05	$\text{MoS}_{2,80} / \text{MoS}_{3,40}$
Сульфид вольфрама	67,37±0,03 / 63,51±0,03	31,94±0,05 / 36,48±0,06	$\text{WS}_{2,81} / \text{WS}_{3,30}$
Селенид молибдена	33,60±0,02 / 28,81±0,03	66,38±0,07 / 71,18±0,05	$\text{MoSe}_{2,47} / \text{MoSe}_{3,04}$
Селенид вольфрама	48,60±0,03 / 43,69±0,03	51,21±0,05 / 56,30±0,05	$\text{WSe}_{2,41} / \text{WSe}_{3,02}$

Таблица 2

Термическое поведение халькогенидов
молибдена и вольфрама,
полученных в различных средах

Продукт	Экзотермический эффект, °С	Эндотермический эффект, °С	Процесс
MoS _{2,80}	170–225	–	MoS _{2,80} → MoO ₃
	–	760–850	полная возгонка
MoS _{3,40}	–	173–280	MoS _{3,40} → MoS _{3,04}
	375–415	–	MoS _{3,04} → MoO ₃
	–	612–630	полная возгонка
MoSe _{2,47}	160–208	–	MoSe _{2,47} → MoO ₃ Se _{0,47}
	370–402	–	MoO ₃ Se _{0,47} → MoO ₃
	–	750–962,5	полная возгонка
WS _{2,81}	–	160–250	WS _{2,81} → WS _{2,66}
	503–568	–	WS _{2,66} → WO ₃
	–	525–562,5	частичная возгонка
WS _{3,30}	–	150–175	WS _{3,30} → WS _{2,46}
	340–375	–	WS _{2,46} → WO ₃
	–	437,5–487,5	частичная возгонка
WSe _{2,41}	285–325	–	WSe _{2,41} → WO ₃
	–	850–910	полная возгонка

Таблица 3

Энергии активации окисления халькогенидов
молибдена и вольфрама

Халькогенид	Ea, кДж					
	Образец, полученный в среде н-алкана			Образец, полученный в водной среде		
	ДТА*	ДТГ**	ТГ***	ДТА*	ДТГ**	ТГ***
Сульфид молибдена	51,19	52,35	49,03	74,96	75,87	68,39
Сульфид вольфрама	123,68	128,74	118,86	78,70	81,94	74,13
Селенид молибдена	98,20	103,33	98,82	–	–	–
Селенид вольфрама	148,45	149,96	143,62	–	–	–

Примечания: * – энергия активации, определенная по кривой ДТА; ** – энергия активации, определенная по кривой ДТГ; *** – энергия активации, определенная по кривой ТГ.

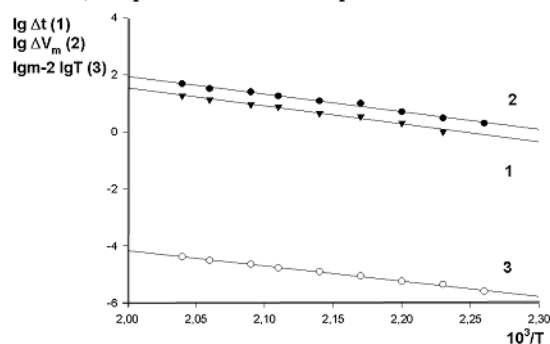


Рис. 1. Анализ термограммы «неводного» сульфида молибдена

Носителями тока в твердых веществах в зависимости от типа химической связи являются ионные дефекты (междоузельные ионы или вакансии, поверхности) или электроны и дырки. В соответствии с этим различают ионную и электронную проводимость [8]. При смешанном типе связей в твердых веществах проводимость смешанная:

$$\sigma = \sigma_k + \sigma_a + \sigma_e + \sigma_h, \quad (5)$$

где σ_k – катионная проводимость; σ_a – анионная проводимость; σ_e – электронная проводимость; σ_h – дырочная проводимость.

Так как для халькогенидов металлов характерна ковалентная связь с малой долей ионности, ионной проводимостью можно пренебречь. Заметный вклад в общую проводимость она будет давать при температурах выше 300 °С. При этих температурах значительно возрастает концентрация собственных дефектов.

Сравнительное измерение электропроводности халькогенидов металлов, проведенное прямым методом в интервале температур 25–150 °С, показало, что все исследованные соединения по значениям удельной электропроводности занимают промежуточное положение между диэлектриками и металлами. С повышением температуры их электропроводность растет, что объясняется резким увеличением концентрации носителей заряда, перекрывающего эффект уменьшения подвижности носителей вследствие их рассеяния решеткой:

$$\sigma = n \cdot z \cdot e \cdot \mu, \quad (6)$$

где σ – удельная электропроводность вещества (Ом⁻¹·см⁻¹); n – концентрация носителей заряда (шт/см³); z – заряд частиц (Кул); e – заряд электрона; μ – подвижность, отражающая среднюю скорость носителей заряда, приобретенную ими в электрическом поле 1 В/см (см²·В⁻¹·см⁻¹).

Более высокие значения электропроводности нестехиометрических халькогенидов молибдена и вольфрама состава MoS_{2,80}, WS_{2,81}, MoSe_{2,47}, WSe_{2,41} по сравнению с соответствующими «водными» образцами можно объяснить значительной концентрацией дефектов в их ка-

Таблица 4

Электропроводность халькогенидов молибдена и вольфрама

Халькогенид	Образец, полученный в среде н-алкана		Образец, полученный в водной среде	
	$\sigma_{298}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_{373}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_{298}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_{373}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
Сульфид молибдена	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$
Сульфид вольфрама	$0,6 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$
Селенид молибдена	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Селенид вольфрама	$0,1 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$

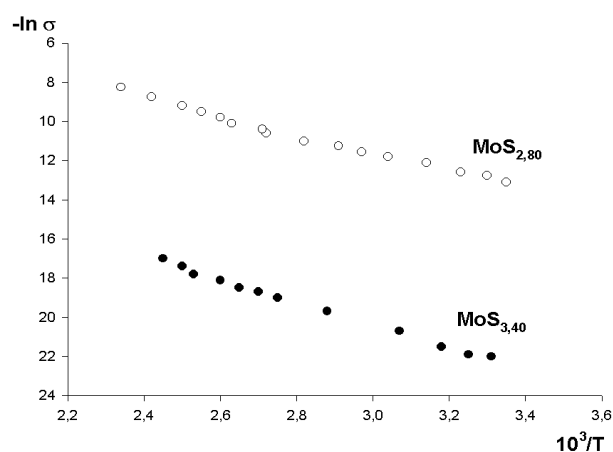


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности сульфида молибдена, полученного в водной среде (●) и в среде н-ундекана (○)

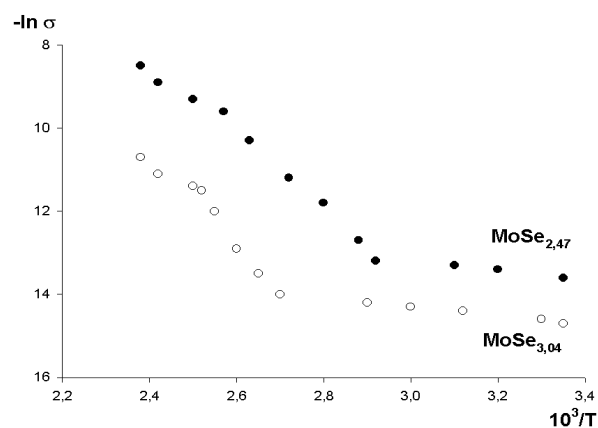


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности селенида молибдена, полученного в водной среде (○) и в среде н-ундекана (●)

Таблица 5

Сравнительный анализ энергии активации электропроводности халькогенидов молибдена и вольфрама

Сульфид	Справочные данные*	Образец, полученный в среде н-алкана		Образец, полученный в водной среде	
	ΔE , эВ	T , °C	E , эВ	T , °C	E , эВ
MoS _{2,80}	—	25–40 40–150	0,93±0,07 2,61±0,04	—	—
MoS _{3,40}	—	—	—	25–124 124–150	2,82±0,09 2,55±0,07
MoS ₂	0,92–1,31	—	—	—	—
WS _{2,81}	—	25–87 87–150	2,64±0,08 1,32±0,05	—	—
WS _{3,30}	—	—	—	25–64 64–80 104–150	2,86±0,08 0,59±0,03 1,54±0,01
WS ₂	0,69–0,86	—	—	—	—
MoSe _{2,47}	—	25–69 69–119 119–150	0,73±0,08 2,57±0,05 1,56±0,04	—	—
MoSe _{3,04}	—	—	—	25–87 87–119 119–150	0,91±0,08 2,86±0,03 0,55±0,03
MoSe ₂	0,18	—	—	—	—
WSe _{2,41}	—	25–56 58–93 93–150	1,42±0,07 2,73±0,07 1,21±0,05	—	—
WSe _{3,02}	—	—	—	25–72 72–135 135–150	1,26±0,03 1,99±0,03 1,46±0,02
WSe ₂	0,13	—	—	—	—

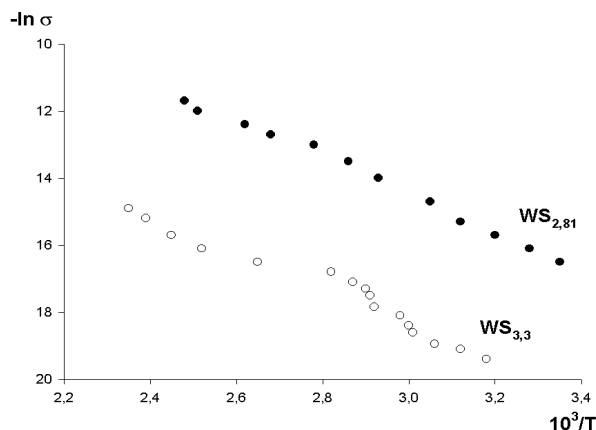


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности селенида молибдена, полученного в водной среде (°) и в среде н-ундекана (•)

тионной и анионной подрешетках (табл. 4). При этом можно ожидать появления дефектов типа: \square_s , \square_{se} , $Mo^{+5}(Mo^{+4})$, $W^{+5}(W^{+4})$. Компенсация электронных дефектов в металлической подрешетке происходит за счет эстафетного перемещения валентных электронов. При наложении электрического поля их движение становится упорядоченным.

Зависимость электронной проводимости халькогенидов металлов от температуры можно записать в следующем виде:

$$\sigma = C \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (12)$$

где C – константа; E_a – энергия активации электропроводности; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Эта зависимость в графической форме представлена на рисунках 2–5.

Область низких температур на этих рисунках соответствует поверхностной проводимос-

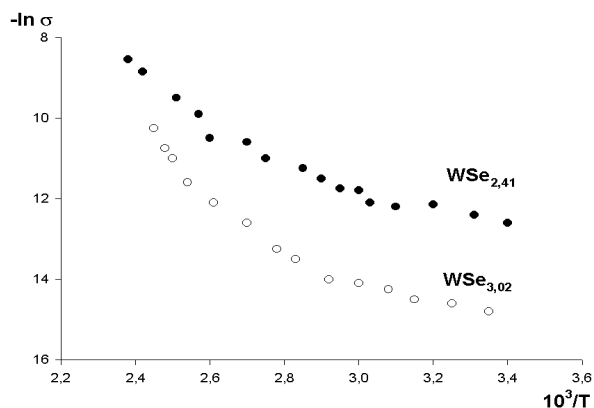


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности сульфида вольфрама, полученного в водной среде (°) и в среде н-ундекана (•)

ти, возникающей за счет компенсации электронных дефектов на поверхности вещества. Вторая область (при более высоких температурах) соответствует примесной проводимости, которая осуществляется за счет ионизации донорных и акцепторных примесей. Энергия активации в собственной области (90–150 °C) соответствует прямым переходам электронов из валентной зоны в зону проводимости.

Энергии активации электропроводности халькогенидов металлов определены в различных температурных областях (табл. 5). Экспериментально определенные значения согласуются с литературными данными. Можно отметить, что сульфиды и селениды молибдена и вольфрама, полученные в неводной среде, по своим электрофизическим свойствам не уступают «водным» образцам и содержат меньше примесей (в большинстве случаев отсутствует область, соответствующая примесной проводимости).

Литература

1. Электрохимическое измерение состава и свойств нестехиометрических сульфидов и оксидов с помощью сульфидпроводящих твердых электролитов / Л.А. Калинина, Е.Г. Фоминых, Л.С. Циренова, Ю.Н. Ушакова, Г.И. Широкова, И.В. Мурин // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 75. Вып. 6.
2. Федин В.П. Синтез, строение и химические свойства тимо- и селенокомплексов молибдена и вольфрама: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1994.
3. Синтез халькогенидов молибдена, вольфрама и ванадия в среде жидких н-алканов / Н.В. Мощенская, И.В. Дерябина, Э.И. Перов // Известия АГУ. 2000. №3.
4. Решение о выдаче патента РФ на изобретение по заявке №2000115766/12 (016581), МКИ 7 С 01 G 39/08, 41/00 от 16.06.00 Способ получения сульфида молибдена или вольфрама / Э.И. Перов, Н.В. Мощенская.
5. Китаев Г.Н., Хворенкова А.Ж. Анализ условий получения селенидов металлов в водных растворах селеносульфата натрия // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. №8.
6. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М., 1988.
7. Бурмистрова Н.П. Комплексный термический анализ. Казань, 1984.
8. Фистуль В.И. Введение в физику полупроводников. М., 1984.