

**ГАЛЬВАНОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ СЕРЕБРА**

**МУСТАФАЕВ Ф.М.**

**Мингечаурский Политехнический Институт  
г. Мингечаур, ул. Д.Алиевой, 21.**

*Гальваноэлектрические свойства (количество перенесенного вещества и отклонение от стехиометрии) халькогенидов серебра изучены методом кулонометрического титрования. Кулонометрическое титрование было проведено при температурах 423 и 463 K (Ag<sub>2</sub>S); 373 и 423 K (Ag<sub>2</sub>Se); 373 и 433 K (Ag<sub>2</sub>Te).*

*Электронные и ионные тит халькогенидов серебра в зависимости от нестехиометрии при постоянной температуре изучены методом электрохимической ячейки.*

*Определены отношения подвижности дефектов ионов низкотемпературных фаз халькогенидов серебра.*

Халькогениды серебра (Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>Se и Ag<sub>2</sub>Te) являются перспективными полупроводниковыми материалами в электронной технике и характеризуются полиморфизмом, дефектной структурой, высокой концентрацией носителей заряда и обладают смешанной (электронной и ионной) проводимостью. Ag<sub>2</sub>Se и Ag<sub>2</sub>Te относятся к узкозонным полупроводникам, а Ag<sub>2</sub>Te характерен еще и высокой подвижностью носителей тока. В связи с этим многие их физические и физико-химические свойства изучались довольно широко.

Однако гальваноэлектрические, электронные и ионные свойства халькогенидов серебра изучены недостаточно. Имеющиеся же в литературе данные крайне ограничены [1-3]. Настоящая работа посвящена изучению гальваноэлектрических, электронных и ионных свойств халькогенидов серебра методами кулонометрического титрования и электрохимической ячейки [4,5].

Кулонометрическое титрование было проведено при постоянной температуре в электрохимическом элементе типа:



где Ag<sup>+</sup> - ион металла Ag; B-S, Se и Te;

В качестве твердого электролита был использован KAg<sub>4</sub>J<sub>5</sub>, технология получения которого описана в [6]. KAg<sub>4</sub>J<sub>5</sub> является суперионным электролитом.

Кулонометрическое титрование было проведено при температурах 423 и 463 (Ag<sub>2</sub>S); 373 и 423 K (Ag<sub>2</sub>Se); 373 и 433 K (Ag<sub>2</sub>Te).

Используя формулы метода кулонометрического титрования [4], нами определены количество перенесенного вещества (m<sub>Ag</sub>) и отклонение от стехиометрии (x) в обеих фазах халькогенидов серебра. Согласно [1] нестехиометрия (x) определяется для n-типа полупроводниковых кристаллов (халькогениды серебра) по следующему уравнению:

$$X = 2X_0^0 \text{sh}[-(\epsilon - \epsilon^0)] \quad (1)$$

где X<sub>0</sub><sup>0</sup> - мольная доля электронов стехиометрического состава;

$$\epsilon = \frac{z \cdot F}{RT} E \quad ; \quad \epsilon^0 = \frac{z \cdot F}{RT} E^0 \quad ; \quad E^0 - \text{э.д.с. элемента для}$$

случая, когда образец характеризуется стехиометрическим составом (E=E<sup>0</sup> при x=0); где sh - гиперболический синус. X<sub>0</sub><sup>0</sup> определяется экспериментально, а ε<sup>0</sup> - графически.

Автор [7] предполагает в халькогенидах серебра следующее соотношение между концентрацией электронов (n) и отклонением от стехиометрии:

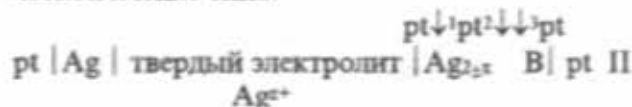
$$n = \frac{2N_A}{V_n} - \frac{2+X}{V_n} \cdot N_A \quad (2)$$

Методом кулонометрического титрования, используя уравнения (1) и (2) нами определены концентрации электронов стехиометрических составов (n<sup>0</sup>), вычислены концентрации собственных дефектов (n<sub>с.д.</sub>) и нестехиометрических составов (n), а также отношение эффективной

массы электронов  $\left(\frac{m_n^{**}}{m_0}\right) \alpha$  - фаз халькогенидов серебра.

Основные результаты приведены в таблицах 1 и 2 сопоставлены с имеющимися в литературе данными.

Измерение электронной и ионной проводимости халькогенидов серебра было проведено при постоянной температуре в электрохимической ячейке типа:



При измерении электронной проводимости постоянный ток пропусклся между зондами I и правым платиновым электродом, а

разность потенциалов измерялась между 2 и 3 зондами.

Для измерения общей проводимости ячейки П как и в случае халькогенидов меди нами был использован низкочастотный переменный ток (20-400 Гц).

На основе определения термодинамического фактора взаимной диффузии ионов металла  $Ag(F_{Ag})$  и измерений ионной проводимости ( $\sigma_i$ ) нами рассчитаны коэффициенты самодиффузии ( $D$ ) и взаимной диффузии ( $\bar{D}$ ) ионов серебра и халькогенидах серебра.

Согласно теории Телтова [12], зависимость относительной ионной проводимости

$\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$  для n - типа полупроводниковых кристаллов (халькогениды серебра) выражается по следующему уравнению:

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0} = \sqrt{\left(\frac{X \cdot N_A}{2n_i^0 V_\mu}\right)^2 + 1} + \frac{X \cdot N_A}{2n_i^0 V_\mu} \cdot \frac{b-1}{b+1} \quad (3)$$

где  $b = \frac{\mu_i}{\mu_v}$ ;  $n_i^0$  - концентрация дефектов междузельных ионов стехиометрического состава.

По этой теории,  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)_{\text{теор}} = \frac{2\sqrt{b}}{b+1} \quad (4)$

На рис.1-3 представлены относительная ионная  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$  проводимость нестехиометрических составов халькогенидов серебра от нестехиометрии ( $x$  (кривые изотермы).

Экспериментальные значения  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$  в

зависимости  $x$  согласуются с теоретическими [12]. Из рис.1-3 видно, что с увеличением  $x$  ионная проводимость, которая обусловлена образованием дефектов междузельных ионов серебра для  $Ag_{2-x}V$  возрастает и связана с возникновением дополнительных носителей заряда.

Из экспериментальных кривых, используя уравнение (4), определены отношение подвижности ионов (b) халькогенидов серебра.

Подставляя значения  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$ ,  $x$  и  $b$  в уравнение

(3) нами также вычислены концентрации дефектов по Френкелю междузельных ионов стехиометрического состава ( $n_i^0$ ) халькогенидов серебра.

Экспериментально полученные результаты для  $\alpha$ -фаз халькогенидов серебра приведены в таблице 3 и сопоставлены с имеющимся в литературе данными.

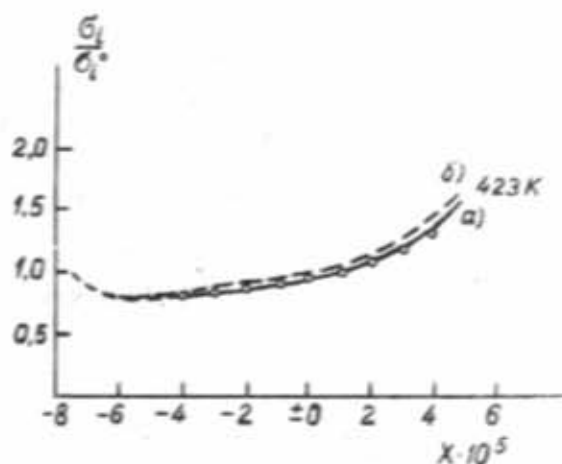


Рис. 1. Зависимость относительной ионной проводимости  $Ag_{2-x}S$  от нестехиометрии. а) экспериментальное б) теоретическое

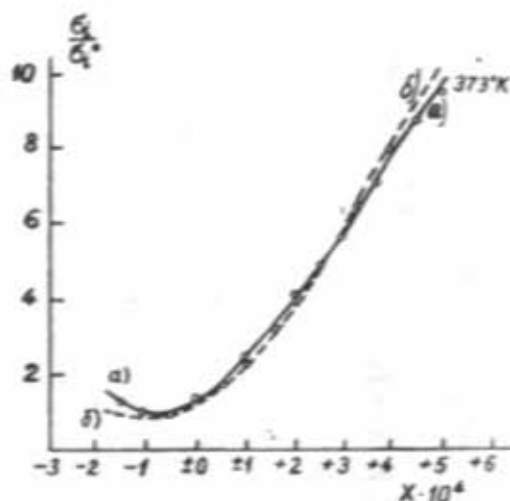


Рис.2. Зависимость относительной ионной проводимости  $Ag_{2-x}Se$  от нестехиометрии. а) экспериментальное б) теоретическое

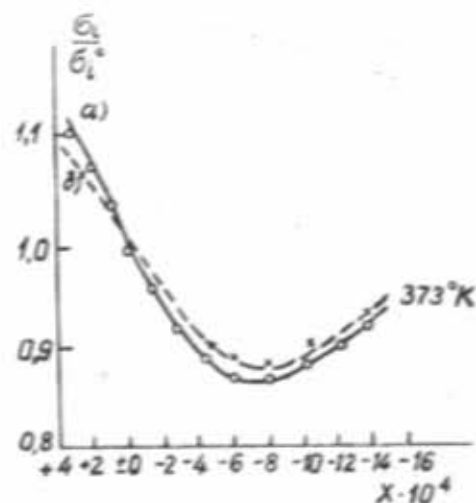


Рис.3. Зависимость относительной ионной проводимости  $Ag_{2-x}Te$  от нестехиометрии. а) экспериментальное б) теоретическое

Таблица 2  
Электронные свойства халькогенидов серебра

Вещество	T, K	$n^0, \text{м}^{-3}$	$P_{\text{сд}}, \text{м}^{-3}$	$n, \text{м}^{-3}$	$m_e^*/m_0$
$\text{Ag}_{2+x}\text{S}$	423	$8,7 \cdot 10^{22}$	$3,3 \cdot 10^{28}$	$4,0 \cdot 10^{23}$	0,21
$x=4,0 \cdot 10^{-5}$		$6,0 \cdot 10^{22}$ [8]			0,24 [9]
$\text{Ag}_{2+x}\text{Se}$	373	$4,7 \cdot 10^{23}$	$3,2 \cdot 10^{28}$	$1,3 \cdot 10^{25}$	0,05
$x=4,0 \cdot 10^{-4}$		$5,6 \cdot 10^{24}$ [10]			0,067 [8]
$\text{Ag}_{2+x}\text{Te}$	373	$1,26 \cdot 10^{24}$	$2,9 \cdot 10^{28}$	$4,4 \cdot 10^{25}$	0,03
$x=2,0 \cdot 10^{-4}$		$1,0 \cdot 10^{24}$ [8]			0,07 [11]

Таблица 1.  
Гальваноэлектрические свойства халькогенидов серебра.

Вещество	T, K	$m_{\text{Ag}}, \text{кг}$	$x$
$\alpha\text{-Ag}_{2+x}\text{S}$	423	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$ $3,5 \cdot 10^{-5}$ [1]
$\beta\text{-Ag}_{2+x}\text{S}$	463	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$ $5,3 \cdot 10^{-5}$ [1]
$\alpha\text{-Ag}_{2+x}\text{Se}$	373	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$ $5,1 \cdot 10^{-4}$ [2]
$\beta\text{-Ag}_{2+x}\text{Se}$	423	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$ $7,0 \cdot 10^{-4}$ [1]
$\alpha\text{-Ag}_{2+x}\text{Te}$	373	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$ $3,0 \cdot 10^{-4}$ [2]
$\beta\text{-}\alpha\text{-Ag}_{2+x}\text{Te}$	433	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3.  
Ионные свойства халькогенидов серебра.

Вещество	T, K	$F_{\text{Ag}}$	$\sigma_i, \text{см/м}$	$D, \text{м}^2/\text{сек}$	$\tilde{D}, \text{м}^2/\text{сек}$	$b$	$n^0, \text{м}^{-3}$
$\text{Ag}_{2+x}\text{S}$	423	$1,3 \cdot 10^5$	$5,3 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	2,9	$2,1 \cdot 10^{23}$
$x=4,0 \cdot 10^{-5}$				$2,5 \cdot 10^{-3}$ [1]		2,5 [1]	
$\text{Ag}_{2+x}\text{Se}$	373	$1,7 \cdot 10^4$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$	4,6	$6,5 \cdot 10^{23}$
$x=4,0 \cdot 10^{-4}$				$3,0 \cdot 10^{-9}$ [1]		4,5 [2]	$3,5 \cdot 10^{23}$ [2]
$\text{Ag}_{2+x}\text{Te}$	373	$6,2 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$	3,2	$1,1 \cdot 10^{23}$
$x=2,0 \cdot 10^{-4}$				$4,3 \cdot 10^{-9}$ [1]		3,1 [2]	$9,7 \cdot 10^{22}$ [2]

#### ЛИТЕРАТУРА

1. N.Valverde. Zeit.Für Physik Chem. Neul Folge, 1970, Bd.10, p.113-127.
2. T.Takahashi and O.Yamamoto. Y.Electrochem. Soc. 1971, N 7, p.1051-1057.
3. Р.А.Якшибасв. Автореферат дисс. канд. физ.-мат. наук, г.Свдлювск, Изд.-во Уральского гос. Университета, 1973.
4. C.Wagner. Y.of chem. Phys. 1952, v.20, N 1, p.185-189.
5. K.Kjukkola, J.Wagner. Y.Electrochem. Soc. 1957, v.104, N 6, p.379-387.
6. B.B.Owens, G.R.Arque. Sciens, 1967, v.157, p.30.
7. T.Takahashi, O.Yamamoto. Y.Electrochem. Soc. 1972, v.119. N 12, p.1735.
8. В.В.Горбачев. Полупроводниковые соединения  $\text{A}_2\text{B}^{\text{VI}}$  М. Изд. "Металлургия", 1980, ст.53-58.
9. О.П.Астахов, В.П.Гольшев, И.В.Сгибнев. Подвижность и эффективная масса электронов в  $\text{Ag}_2\text{S}$  и сплаве  $\text{Ag}_2\text{S}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ .
10. G.Bonnecazet, A.Lichanot. Y.Phys. and Chem. Solids, 1981, v.42, N 11, p.967-970.
11. S.Miyatani. Y.of Phys. Soc. of Japan, 1958, v.13, p.341-345.
12. J.Teltow, O.Stasiv. Ann. Phys. 1947, v.6, N 1, p.201.

F.M.MUSTAFAYEV

GÜMÜŞÜN XALKOQENİDLƏRİNİN QALVANOELEKTRİK,  
ELEKTRON VƏ İON XASSƏLƏRİ

Məqalədə kulonometrik titr metodu ilə gümüşün xalkoqenidlərinin ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  və  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) qalvanoelektrik xassələri öyrənilmişdir.

Elektrokimyəvi özək metodu ilə gümüşün xalkoqenidlərinin elektron və ion xassələrinin sabit temperaturda stexiometriyadan kənara çıxmadañ asılılığı öyrənilmişdir.

Gümüşün xalkoqenidlərinin aşağı temperatur fazasında ionların yürüklüyünün nisbəti təyin olunmuşdur.

F.M.MUSTAFAYEV

GALVANO-ELECTRIC, ELECTRONIC AND IONIC  
PROPERTIES OF SILVER HALCOGENYDES

Galvanoelectrical properties (the quantity of transferring bodies and the deviation from the ideal stoichiometric composition) of silver halcogenydes were investigated by the culonometric titration method.

Electronic and ionic properties of silver halcogenydes depending on the deviation from the ideal stoichiometric composition were investigated by the electrochemical cele method with in the constant temperature.

The mobility ratia of ion defects by Frenkel were determined.