

## ГАЛЬВАНОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ

МУСТАФАЕВ Ф.М.

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

*Гальваноэлектрические свойства (количество перенесенного вещества и отклонение от стехиометрии) халькогенидов меди изучены методом кулонометрического титрования. Кулонометрическое титрование было проведено при температурах 363 и 423 К ( $Cu_2S$ ); 373 и 413 К ( $Cu_2Se$ ); 410 и 460 К ( $Cu_2Te$ ).*

*Электронные и ионные свойства халькогенидов меди в зависимости от отклонения от стехиометрии при постоянной температуре изучены методом электрохимической ячейки.*

*Определены отношение подвижности дефектов ионов низкотемпературных модификаций халькогенидов меди.*

Халькогениды меди ( $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$  и  $Cu_2Te$ ) являются нестехиометрическими полупроводниковыми фазами переменного состава и характеризуются полиморфизмом, высокой концентрацией носителей заряда, большим количеством собственных дефектов и смешанной (электронной и ионной) проводимостью.

Широко изучены электрические свойства халькогенидов меди как перспективных полупроводников.

Однако гальваноэлектрические, электронные и ионные свойства халькогенидов меди изучены крайне недостаточно [1-3].

Эти свойства изучены нами методом кулонометрического титрования и электрохимической ячейки, разработанным Вагнером [4,5].

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



где  $Cu^{2+}$  - ион металла  $Cu$ ;  $B-S$ ,  $Se$  и  $Te$ ;  $x$  - отклонение от стехиометрии;  $Pt$  - платиновый электрод. Знак  $\pm$  зависит от полярности элемента. В качестве твердого электролита служил  $Cu_4RbCl_3J_2$ , способ получения которого описан в [6].  $Cu_4RbCl_3J_2$  является суперионным.

Кулонометрическое титрование было проведено нами при температурах 363 и 423 К ( $Cu_2S$ ); 373 и 413 К ( $Cu_2Se$ ); 410 и 460 К ( $Cu_2Te$ ). После каждой прокачки тока фиксировали установившееся значение э.д.с. ( $E$ ) элемента I.

На кривых  $E=f(x)$  точка изгиба появляется при идеальном стехиометрическом составе. По максимальному наклону кривой определяется стехиометрический состав  $\alpha$  - (низкотемпературных) и  $\beta$  - (высокотемпературных) фаз халькогенидов меди.

На основе формулы методом кулонометрического титрования [4] нами определены количество перенесенного вещества ( $m_{cu}$ ), откло-

нение от стехиометрии ( $X$ ), концентрации носителей (дырок) стехиометрических составов ( $P^0$ ) и

отношение эффективной массы дырок  $\left(\frac{m_p^*}{m_0}\right)$

халькогенидов меди.

Для халькогенидов меди автор [7] предполагает следующее соотношение между концентрацией носителей и отклонением от стехиометрии:

$$p = \frac{2N_A}{V_\mu} - \frac{2-X}{V_\mu} \cdot N_A \quad (1)$$

где  $N_A$  - число Авагадро;  $V_\mu$  - молярный объем образца.

Здесь первый член определяет концентрацию собственных дефектов ( $P_{с.д.}$ ).

Нами также вычислены концентрации собственных дефектов ( $P_{с.д.}$ ) и носителей нестехиометрических составов ( $P$ )  $\alpha$  - фаз халькогенидов меди.

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

Измерение электронной и ионной проводимости халькогенидов меди были проведены при постоянной температуре в электрохимической ячейке типа:



где 1,2 и 3 - платиновые электронные зонды, которые при измерении на постоянном токе пропускают лишь электроны.

Методом Вагнера [5] (измерение переменным током) измеряют общую проводимость ( $\sigma_{общ}$ ) электрохимической ячейки II, используя электронные зонды 1,2 и 3 измеряют электронную проводимость ( $\sigma_e$ ) образца  $Cu_{2-x}B$ . Тогда ионная проводимость ( $\sigma_i$ ) образца равна разности общей и электронной проводимости, а со-

став изменяется кулонометрическим титрованием.

Термодинамический фактор взаимной (химической) диффузии металла Cu ( $F_{Cu}$ ), определенный кулонометрическим титрованием, используется при вычислении коэффициента взаимной диффузии ( $\bar{D}$ ) из данных самодиффузии ( $D$ ) согласно уравнению:

$$\bar{D} = F_{Cu} \cdot D = \frac{zF}{RT} \frac{dE}{dx} \cdot D \quad (2)$$

где  $F$  - число Фарадея;  $R$  - универсальная газовая постоянная.

На основе измерений ионной проводимости ( $\sigma_i$ ) коэффициенты самодиффузии ( $D$ ) меди в халькогенидах меди вычислены по соотношению Нернста-Эйнштейна.

Нами вычислены  $F_{Cu}$ ,  $D$  и  $\bar{D}$  низкотемпературных модификаций ( $\alpha$ ) нестехиометрических кристаллов халькогенидов меди.

Зависимость относительной ионной проводимости  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$  кристаллов от нестехиометрии ( $X$ ) изучается с помощью теории Телтова [9]. Согласно этой теории, зависимость для р-типа полупроводниковых кристаллов (халькогениды меди) выражается по следующему уравнению:

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0} = \sqrt{\left(\frac{XN_A}{2n_v^0 \cdot V_p}\right)^2 + 1} + \frac{XN_A}{2n_v^0 \cdot V_p} \cdot \frac{b-1}{b+1} \quad (3)$$

где  $b = \frac{\mu_v}{\mu_i}$ ;  $\mu_v$  и  $\mu_i$  подвижность дефектов ионов

по вакансиям и межузельных;  $\sigma_i^0$  и  $n_v^0$  ионная проводимость и концентрация дефектов ионов по вакансиям стехиометрического состава соответственно. По этой теории для зависимости

$\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0} = f(b)$  справедливо следующее уравнение:

$$\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)_{\max} = \frac{2\sqrt{b}}{b+1} \quad (4)$$

На рис. 1-3 представлены относительная ионная проводимость  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$  нестехиометрических составов халькогенидов меди от нестехиометрии ( $X$ ) (кривые изотермы). Для халькогенидов меди экспериментальные значения  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$  в зависимости от нестехиометрии ( $X$ ) согласуются с теоретическими [9]. В случае  $Cu_{2-x}Te$  уменьшения  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$  с ростом  $X$  в  $Cu_{2-x}Te$  возможно связано с образованием комп-

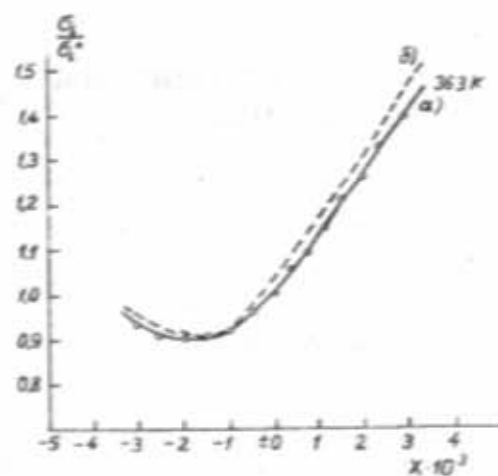


Рис. 1. Зависимость относительной ионной проводимости  $Cu_{2-x}S$  от нестехиометрии. а) экспериментальное б) теоретическое

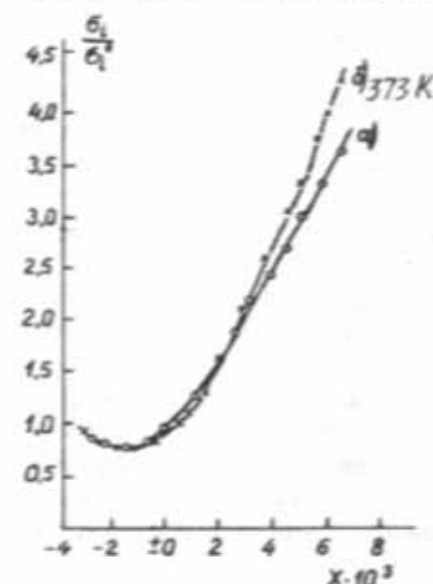


Рис. 2. Зависимость относительной ионной проводимости  $Cu_{2-x}Se$  от нестехиометрии. а) экспериментальное б) теоретическое

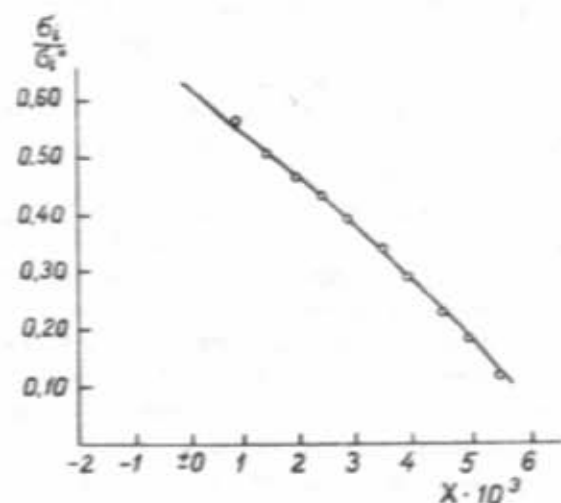


Рис. 3. Зависимость относительной ионной проводимости  $Cu_{2-x}Te$  от нестехиометрии. а) экспериментальное б) теоретическое

лекса дефектов, соответствующего неионизированным вакансиям в отличие от  $Cu_{2-x}S$  и  $Cu_{2-x}Se$ , где все вакансии ионизированы.

Экспериментально из зависимостей  $\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0} = f(x)$ , используя уравнение (4), определили  $b$ .

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

уравнение (3) вычисляется  $n_i^0$ .

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

Таблица 1.

Гальваноэлектрические свойства халькогенидов меди.

Вещество	T, K	$m_{Cu}$ , кг	X
$\alpha-Cu_{2-x}S$	363	$3,67 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$ $4,3 \cdot 10^{-3}$ [8]
$\beta-Cu_{2-x}S$	423	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
$\alpha-Cu_{2-x}Se$	373	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$ $6,5 \cdot 10^{-3}$ [8]
$\beta-Cu_{2-x}Se$	413	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$
$\alpha-Cu_{2-x}Te$	410	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$ $5,0 \cdot 10^{-3}$ [8]
$\beta-Cu_{2-x}Te$	460	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2.

Электронные свойства халькогенидов меди.

Вещество	T, K	$P^0$ , $m^{-3}$	$P_{сд}$ , $m^{-3}$	$P$ , $m^{-3}$	$m_p^*/m_0$
$Cu_{2-x}S$	363	$3,1 \cdot 10^{24}$	$4,3 \cdot 10^{24}$	$1,2 \cdot 10^{26}$	1,29
$x=6,1 \cdot 10^{-3}$		$3,0 \cdot 10^{24}$			1,28 [8]
		При 673 К [4]			
$Cu_{2-x}Se$	373	$1,2 \cdot 10^{25}$	$4,0 \cdot 10^{24}$	$1,6 \cdot 10^{26}$	0,83
$x=8,0 \cdot 10^{-3}$		$8,3 \cdot 10^{24}$			1,18 [8]
		При 673 К [5]			0,07 [11]
$Cu_{2-x}Te$	410	$6,7 \cdot 10^{24}$	$3,5 \cdot 10^{24}$	$9,5 \cdot 10^{26}$	1,51
$x=5,4 \cdot 10^{-3}$		$5,0 \cdot 10^{25}$			1,29 [5]
		При 673 К [3]			

Таблица 3.

Ионные свойства халькогенидов серебра.

Вещество	T, K	$F_{Cu}$	$\sigma_i$ , см/м	D, $m^2/сек$	$\bar{D}$ , $m^2/сек$	b	$n_i^0$ , $m^{-3}$
$Cu_{2-x}S$	363	$4 \cdot 10^2$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	2,4	$3,8 \cdot 10^{25}$
$x=6,1 \cdot 10^{-3}$				$6,0 \cdot 10^{-10}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$		$4,4 \cdot 10^{25}$
				При 673 К [2]	При 673 К [2]		
$Cu_{2-x}Se$	373	$2,3 \cdot 10^2$	$7,0 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$	3,6	$2,2 \cdot 10^{25}$
$x=8,0 \cdot 10^{-3}$				$1,0 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^{-10}$		
				При 673 К [3]	При 673 К [3]		
$Cu_{2-x}Te$	410	$3,1 \cdot 10^2$	$9,3 \cdot 10^{-1}$	$5,7 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	1,1	$4,1 \cdot 10^{25}$
$x=5,4 \cdot 10^{-3}$							

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р.А.Якшибаев. Автореферат дисс. канд. физ.-мат. наук, г.Сverdловск, Изд-во Уральского гос. Университета, 1973.
2. М.И.Павлюченко, Я.И.Покровский, А.С.Тихонов. Доклады АН БССР, 1965, том 9, № 4, с.255.
3. С.Г.Мамыко, М.И.Павлюченко, Я.И.Покровский. Изв. АН БССР серия хим. наук, 1973, № 3, с.14-15.
4. J.Wagner, C.Wagner. Y. Chem. Phys. 1957, v.26, N 6, p.1602-1606.
5. J.Loren, C.Wagner. Y.Chem. Phys. 1957, v.26, N 6, p.1607-1608.
6. S.Geller, J.Axridge, S.Wilber. Phys. Rev. (B), 1979, v.19, N 10, p.5396-5402.
7. B.Mestnik, Z.Ogoreles, Z.Ambrozic. Phys.Stat Sol.(a), 1972, v.10, N2, p.359-364.
8. T.Jchikawa, S.Miyatani. J. of Phys. Soc. of Japan, 1977, v.42, N 1, p.159-167.
9. J.Teltow, O.Stasiv. Ann. Phys. 1947, v.6, N 1, p.201.

F.M.MUSTAFAYEV

**MİS XALKOQENİDLƏRİNİN QALVANOELEKTRİK,  
ELEKTRON VƏ İON XASSƏLƏRİ**

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

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

Mis xalkoqenidlərinin aşağı temperatur fazasında ionların defekt yürüklüyünün nisbəti təyin olunmuşdur.

F.M.MUSTAFAYEV

**GALVANO-ELECTRIC, ELECTRONIC AND IONIC  
PROPERTIES OF COPPER HALCOGENYDES**

Galvano-electrical properties (the quantity of transferring bodies and the deviation from the ideal stoichiometric composition) of copper halcogenydes were investigated by the culonometric titration method.

Electronic and ionic properties of copper halcogenydes depending on the deviation from the ideal stoichiometric composition were investigated by the electrochemical cell method loy constant temperature.

The mobility ratio for ion defects by Frenkel were defermined.