

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОВЕЛЛИНА (CuS)

**А.С. АББАСОВ, Э.Н. ЗАМАНОВА, С.О. ИСКЕНДЕРОВ,
К.А. АСКЕРОВА, М.И. АГАЕВ, Э.М. ИСЛАМЗАДЕ**

*Институт Физики
Национальной Академии Наук Азербайджана
AZ-1143, г. Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Сульфид двухвалентной меди CuS получен химическим и термическим способами, проведен рентгеноструктурный анализ, измерены электропроводность (σ), термоэдс (α), эффект Холла (R_H) на этих образцах. Анализ экспериментальных данных и теоретически рассчитанных параметров в интервале температур 20÷300⁰C показал, что образцы, полученные обоими способами соответствуют составу соединения CuS – ковеллина, узкозонного сильно вырожденного полупроводника, который является перспективным материалом для полупроводниковой электроники.

Sulfide of bivalent copper CuS is reported to have been synthesized both chemically and thermally. X- ray structural analysis was made as well as conductance (σ), thermo-electromotive force (e.m.f., α) and the Hall effect were measured for samples. The analysis of both experimental data and the theoretically calculated parameters within temperature range of 20÷300⁰C showed, that the samples synthesized by both methods are identical to the composition of CuS – covellina – a narrow- gap highly degenerated semiconductor believed to be a promising material for semiconductor electronics.

ВВЕДЕНИЕ

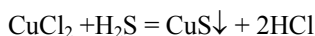
Физические свойства полупроводниковых материалов в значительной степени определяются особенностями методики их получения. От технологических получения материалов сильно зависят такие свойства, как тип проводимости, концентрация, подвижность носителей тока.

Известно, что в системе Cu-S образуется ряд фаз, которые устойчивы при различных температурах от 25 до 1250⁰C [1,2]. Сульфид двухвалентной меди CuS существует в природе как минерал ковеллин и встречается реже по сравнению с другими фазами системы Cu-S. Согласно [3,4] CuS устойчиво до температуры 507⁰C, но при более высоких температурах происходит диссоциация на Cu₂S и S₂↑ [5]. Электронографические исследования тонких слоев CuS показали, что при термообработке возможен переход CuS в Cu₂S, который происходит поэтапно: сначала испаряются атомы серы, а затем происходит диффузия атомов меди и сдвиг слоев серы в структуре CuS [6].

Методы получения сульфида двухвалентной меди описаны в работах [4,7]. Анализ литературных данных по исследованию структурных, электрофизических, контактных и др. свойств CuS показывает, что они значительно отличаются друг от друга в зависимости от способа получения. В отдельных работах значение электрического сопротивления сульфида и селенида двухвалентной меди отличаются примерно на 50%, а значения концентрации носителей тока разнятся почти на порядок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

CuS получался двумя методами: химическим осаждением и термосинтезом. В первом методе.- путем действия сероводорода на раствор хлористой меди (CuCl₂ в виде порошкообразного осадка в соответствии с химической реакцией:



Порошок промывался дистиллированной водой, помещался в ампулу, которую нагревали до 100⁰C в вакуу-

ме с целью обезгаживания и обезвоживания. Образцы CuS получали прессованием порошка при различных давлениях и температурах.

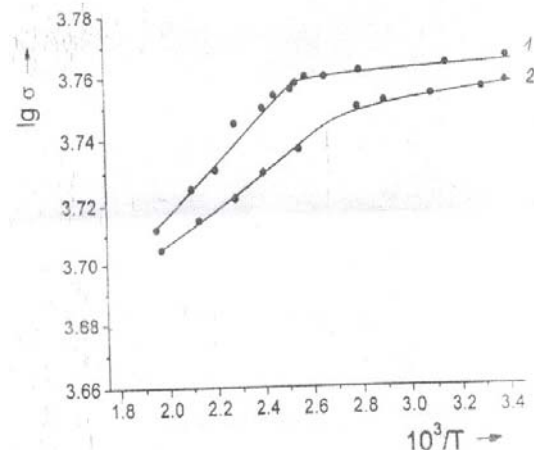


Рис. 1 Температурная зависимость электропроводности образцов CuS, полученных: 1) химическим осаждением; 2) термосинтезом.

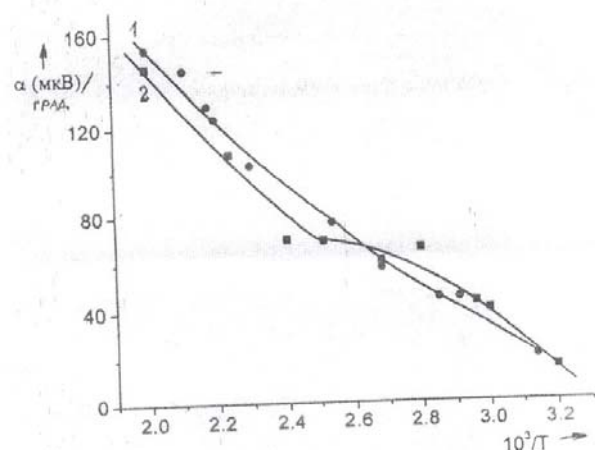


Рис. 2 Температурная зависимость термо-эд.с. (α) образцов CuS, полученных: 1) химическим осаждением; 2) термосинтезом.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОВЕЛЛИНА (CuS)

Экспериментальным путем, многократными измерениями различных параметров, таких как α , σ и R_x , определены оптимальные условия прессования: давление 50 ат и температура 100°C.

Для получения образцов CuS термическим методом в предварительно очищенную кварцевую ампулу загрузились медь (марка В-3) и сера (марка В-5) в стехиометрическом соотношении, а затем ампула откачивалась до остаточного давления 10^{-4} мм. рт. ст., запаивалась и помещалась в печь. Температуру печи повышали до 300°C со скоростью 10 градусов в час и выдерживали при этой температуре два часа во избежание взрыва ампулы. В этом температурном интервале образование халькогенидов меди протекает с выделением большого количества тепла, а упругость паров серы резко возрастает. Затем температуру печи в течение четырех часов довели до значения 500°C и выдерживали ампулу при этой температуре 48 часов, после чего электропечь отключали. Образцы охлаждались вместе с печью до комнатной температуры.

Полученные двумя методами образцы CuS были подвергнуты рентгеноструктурному анализу, который показал хорошее совпадение результатов с литературными данными работы [8] для стехиометрического состава.

Исследование электрофизических параметров проводилось на образцах прямоугольной формы размером $10 \times 2 \times 6$ мм³. Электропроводность и термо-э.д.с. измеряли в температурном интервале 20÷300°C при остаточном давлении 10^{-3} мм. рт. ст. Как видно из рисунков 1 и 2, значение электропроводности с ростом температуры уменьшается, а α - растет, также как и в работе [9]

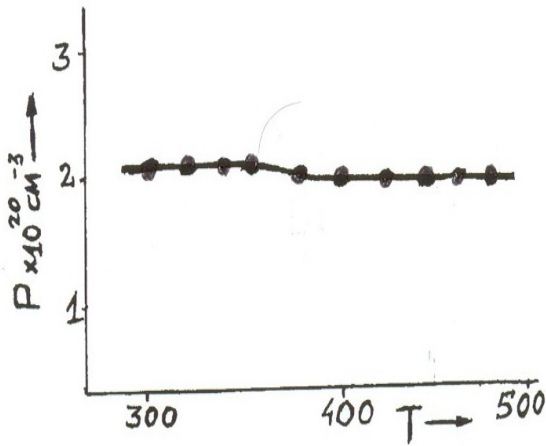


Рис.3 Температурная зависимость концентрации носителей тока в CuS

Концентрация носителей тока в CuS, которая во всем температурном интервале исследований не зависит от температуры, представлена на рис.3. Вычисления концентрации (ρ) и подвижности (μ) были проведены по формулам для вырожденных образцов [10]. Уменьшение значений электропроводности с ростом температуры и независимость концентрации носителей тока от температуры указывает на металлический характер проводимости в CuS. Узкая ширина запрещенной зоны ($\Delta E = 0,25$ эВ), высокая концентрация дырок ($\rho = 3,9 \cdot 10^{21}$ см⁻³) обеспечивает почти металлическую проводимость CuS. В различных температурных интервалах коэффициент темпе-

ратурной зависимости электропроводности имеет различные значения: $k_1 = -0,11$ в интервале температур 20÷150°C и $k_1 = -0,25$ в интервале температур 150÷300°C. По-видимому, причина такого поведения электропроводности связана с тем, что увеличение температуры сопровождается испарением серы из CuS. Это предположение подтверждает работа [6] и проведенные нами термографические исследования образцов CuS [11]. На рис.4 приведена дериватограмма CuS с одновременной регистрацией потери веса от температуры - ТГ. Испарение начинается со 150°C и изменению веса соответствует значениям 20÷40 мг при начальном весе образца 10-12 грамм. Нужно отметить, что испарение в образцах CuS после 150°C происходит интенсивно, вплоть до температуры плавления. Анализ термограмм и дериватограмм (ДТА и ДТГ) однозначно показал, что в CuS структурные фазовые переходы не происходят, что подтверждает и ход температурных зависимостей σ , α и ρ .

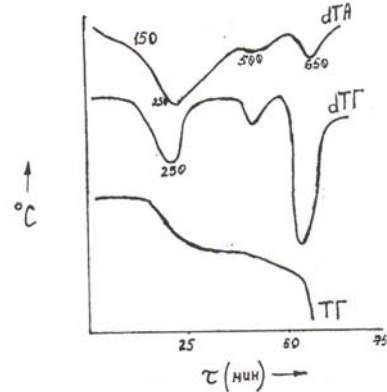


Рис. 4 Дериватограмма CuS.

Температурная зависимость подвижности носителей тока для образцов CuS приведена на рис. 5. Как видно из рисунка, температурная зависимость подвижности $\ln \mu$ от $\ln T$ имеет температурный коэффициент $n = -1,53$. Исходя из теории явлений переноса в полупроводниках, можно сделать вывод о том, что в CuS рассеяние носителей тока происходит в основном на акустических колебаниях решетки, механизм проводимости является электронным, а тип химической связи преобладает ковалентный.

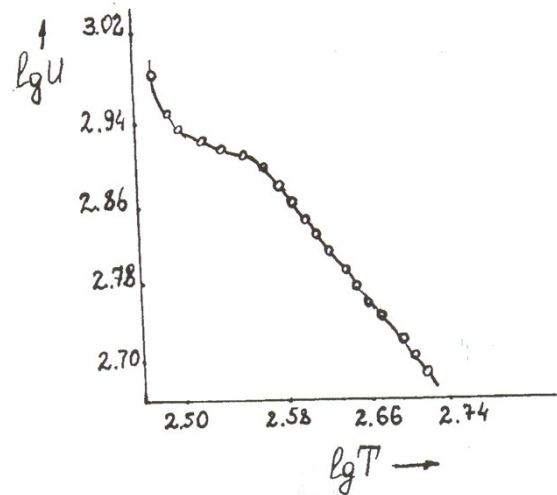


Рис. 5. Температурная зависимость подвижности носителей тока в CuS.

Термо-э.д.с. для вырожденных, а также сильновырожденных полупроводников, вычисляется по формуле [12]:

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} (r+1) \frac{\kappa}{e} \left(\frac{\kappa T}{\mu} \right) \quad (1)$$

где r – параметр рассеяния, μ – энергия Ферми, e – заряд электрона. Отсюда, после некоторых простых математических [9,10,12] преобразований, получается:

$$\mu^* = \frac{\mu}{\kappa T} = \frac{\pi^2}{3\alpha} \cdot \frac{\kappa}{e} (r+1) \quad (2)$$

Подставляя экспериментально найденное значение α в (2), получим значение приведенного химического потенциала $\mu^* = 19$ ($\mu = 0,49$ ЭВ), где $r = 0$ в случае, если рассеивающими центрами являются акустические колебания решётки.

Эффективная масса носителей тока m^* определялась по формуле:

$$m^* = \frac{h^2}{2\kappa T} \left(\frac{3p}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{1}{\mu^*} \quad (3)$$

где p – концентрация дырок, μ^* – приведенный химический потенциал. Подставляя экспериментально найденные значения p в (3) получим значение эффективной массы носителей тока $m^* = 0,53m_0$, где $m_0 = 9,11 \cdot 10^{-28}$ г – масса свободного электрона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате разработки технологически простых, дешевых и надежных способов химического осаждения и термического синтеза сульфида двухвалентной меди, получены порошкообразные, прессованные при различных давлениях и кристаллические образцы CuS. Экспериментальные измерения и теоретические расчеты электрофизических параметров показали, что обеими способами получают образцы соединения CuS – ковеллина, сильновырожденного полупроводника с почти металлической проводимостью. Высокая концентрация носителей тока $P = 3,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и устойчивость соединения до 150°C позволяет использовать образцы CuS всех видов в полупроводниковом приборостроении для повышения сильноточности [13–15] и увеличения радиационной стойкости.

-
- [1]. *М. Хансен, К.Андерко* «Структура двойных сплавов», т.1, Москва, 1962.
- [2]. «Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе», Москва, Наука, 1975.
- [3]. *В. Djurle* «An x-ray study on the system Cu-S», Acta chem.-scand, 1958, v.12, №7, p.1465
- [4]. *Т. Nihama, М. Jsino, Е. Kanda* «Periods of long period superlattice in alloys», Soc. Jap, 1970, v. 28(2).
- [5]. *Д.М.Чижиков* «Гидрометаллургия сульфидных сплавов и штейнов», Москва, 1962.
- [6]. *Г.А.Эфендиев, М.М.Казинец*. «Электрофизическое исследование кинетики фазового превращения $\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_{2-x}\text{S}$ », ДАН Азерб.ССР, 1969, т.25, №3, с.12.
- [7]. *Г.С.Френц* «Окисление сульфидов металлов», Москва, 1964.
- [8]. *В.И.Михеев* «Рентгенографический определитель минералов», Москва, 1962.
- [9]. *Э.Н.Заманова*. «Технология получения и электрофизические свойства материалов типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ », Баку, «Элм», 2002, с.127
- [10]. *А.И.Ансельм* Введение в теорию полупроводников. М. Наука, 1978, 615с.
- [11]. *К.П.Мамедов, З.И.Сулейманов, Э.Н. Заманова, С.О.Искендеров* Термографические исследования сульфидов меди. Изв. АН СССР, Неорган. Материалы, 1979, том 15, №7, с.1165-1167.
- [12]. *Б.М.Аскеров* «Кинетические эффекты в полупроводниках», Ленинград, 1970
- [13]. *Г.Б.Абдуллаев, З.А.Алиyarова, Э.Н.Заманова, Г.А.Асадов* Электрические свойства некоторых халькогенидов в контакте с металлом. УФН, 1969, том 99, вып.3, с.505.
- [14]. *А.Г.Абдуллаев, Э.Н.Заманова, С.О.Искендеров, З.М.Абдуллаев, С.М.Багирова* Переходные характеристики переключающих МОП структур $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-CuS-Me}$. Изв. АН Азерб. ССР сер. физ. техн. и мат. наук, 1984, №3
- [15]. *Э.Н.Заманова, А.Г.Абдуллаев, С.О.Искендеров, З.М.Абдуллаев* Исследование статических, динамических и переходных характеристик пленочных и твердотельных приборов на основе полупроводниковых материалов систем Cu-S , Cu-Ge Всесоюзный семинар «Приборы с отрицательным сопротивлением», ЦП НТО радиотехники, электроники и связи им. А.С. Попова. Павильон «Физика» АН СССР на ВДНХ, Москва, 1985, февраль, с.13.

Received: 10.02.2007