

**ГАЛЬВАНОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ СВОЙСТВА  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ  $Cu_{2-x}B^{VI}$  ( $B^{VI} - S, Se, Te$ )**

**Ф.М.МУСТАФАЕВ**

*Мингячевирский Политехнический Институт  
г.Мингячевир, ул. Д.Алиевой 21*

Гальваноэлектрические, электронные и ионные свойства нестехиометрических халькогенидов меди изучены методом кулонометрического титрования. Кулонометрическое титрование было проведено при температурах 363 и 423К ( $Cu_{2-x}S$ ); 373 и 413К ( $Cu_{2-x}Se$ ); 410 и 460К ( $Cu_{2-x}Te$ ).

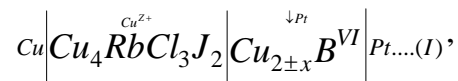
Халькогениды меди ( $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ,  $Cu_2Te$ )-нестехиометрические полупроводниковые фазы переменного состава, характеризующиеся модификационными превращениями, дефектной структурой и смешанной (электронной и ионной) проводимостью [1].

Электрические и физико-химические свойства соединений  $Cu_{2-x}B^{VI}$  ( $B^{VI} - S, Se, Te$ ) широко изучены. Возможность управления их свойствами путем регулируемого отклонения от стехиометрии позволяет считать их перспективными материалами для полупроводниковой электроники. Наличие структурных фазовых переходов меняет физико-химические свойства халькогенидов меди скачкообразно, что позволяет использовать их в качестве различных чувствительных датчиков, переключателей и термисторов [1].

Однако некоторые физико-химические (гальваноэлектрические, электронные и ионные) свойства нестехиометрических халькогенидов меди изучены недостаточно [2,3].

Эти свойства изучены нами методом кулонометрического титрования, разработанным Вагнером [4].

Нами проведено кулонометрическое титрование при постоянной температуре в гальваническом элементе типа:



где  $Cu^{z+}$  -заряд иона меди,  $B^{VI} - S, Se, Te$ ;  $x$ -отклонение от стехиометрии,  $\downarrow Pt$  - платиновый зонд,  $Cu_4RbCl_3J_2$  -суперионный электролит, знак  $\pm$  зависит от полярности приложенного напряжения.

Технология получения твердого электролита  $Cu_4RbCl_3J_2$  и халькогенидов меди  $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ,  $Cu_2Te$  и методика измерения подробно описаны в монографии [5].

В зависимости от полярности приложенного напряжения количество перенесенного вещества по закону Фарадея определяется:

$$m_{Cu} = \frac{A_{Cu} \cdot I \cdot t}{z \cdot F}, \quad (1)$$

где  $A_{Cu}$  -атомная масса меди,  $I$ -сила тока  $t$ -время пропускания тока.

Отклонение от стехиометрии ( $x$ ) меняется на величину  $\Delta x$

$$\Delta x = \frac{I \cdot t}{\frac{m}{\mu} \cdot z \cdot F}, \quad (2)$$

где  $m$  и  $\mu$  - масса и молекулярная масса образца, соответственно.

Согласно Вагнеру [4],  $x$  после пропускания тока определяется выражением:  $x = x_0 + \Delta x$ ; где  $x_0$  -соответствует составу соединения, которое находится в электрохимическом равновесии с чистой медью ( $\mu_{Cu}^0 = \mu_{Cu}$ ), у которого э.д.с. элемента равна нулю ( $E=0$ ), где  $\mu_{Cu}^0$  и  $\mu_{Cu}$  -химические потенциалы чистой меди и соединения, соответственно.

Согласно [6],  $x$  для р-типа полупроводниковых халькогенидов меди определяется по следующему уравнению:

$$x - 2x_g^0 sh(\varepsilon - \varepsilon^0), \quad (3)$$

где  $x_g^0, \varepsilon^0$  - мольная доля дырок и приведенная э.д.с. стехиометрического состава, соответственно,  $\varepsilon^0 = \frac{z \cdot F}{RT} \cdot E^0$ ,  $\varepsilon = \frac{z \cdot F}{RT} \cdot E$  (при  $x=0$ ,  $E=E^0$ ),  $sh$  -гиперболический синус.

Из (3) получается S-образная кривая титрования с точкой перегиба на участке  $x = 0$ ,  $\varepsilon = \varepsilon^0$ ,  $x_g^0$  - определяется экспериментально, а  $\varepsilon^0$  -графически.

Графическим дифференцированием  $E=f(x)$  определяется термодинамический фактор взаимной (химической) диффузии ионов меди

$$F_{Cu} = \frac{z \cdot F}{RT} \cdot \frac{dE}{dx}. \quad (4)$$

В кристаллах халькогенидов меди образуются дефекты Френкеля (по вакансиям). Для стехиометрических кристаллов с подобными дефектами по закону действующих масс справедливо уравнение [7]

$$x_g^o = x_e^o = K_p^{\frac{1}{2}} = A \cdot e^{\frac{\Delta H_F}{2KT}}, \quad (5)$$

где  $A$ -постоянная Маделунга,  $\Delta H_F$  =энтальпия дефектообразования по Френкелю,  $K_p$  -константа равновесия.

Кулонометрической титрование было проведено при температурах 363 и 423К ( $CuS$ ), 373 и 413К ( $Cu_2Se$ ), 410 и 460К ( $Cu_2Te$ ).

В элементе (I) величина приложенного напряжения не должна превышать потенциал разложения твердого электролита  $Cu_4RbCl_3J_2$ . Ток пропускается между медным электродом и платиновым зондом. После каждой прокачки тока фиксировали установившиеся значения э.д.с. Кривые титрования для нестехиометрических халькогенидов меди представлены на Рис.1-3. На кривых  $E=f(x)$  точки изгиба соответствуют стехиометрическому составу. По максимальному наклону кривой определяется стехиометрической состав  $\alpha$  - (низкотемпературных) и  $\beta$  - (высокотемпературных) фаз халькогендов меди. Максимальный наклон отмечался при 260 мВ при в  $\alpha - Cu_2S$  и 290мВ  $\beta - Cu_2S$ ; 75мВ в  $\alpha - Cu_2Se$  и 145мВ  $\beta - Cu_2S$ ; 180мВ в  $\alpha - Cu_2Te$  и 225мВ в  $\beta - Cu_2Te$ .

По формулам (1) и (2) нами было определено количество перемененных веществ ( $m_{Cu}$ ) и нестехиометрия ( $\chi$ ) в обеих модификациях халькогенидов меди. По уравнению (3) найдены концентрации дырок  $\alpha$  -фаз стехиометрических составов ( $p^0$ ) халькогенидов меди, а из уравнения (4) определены  $F_{Cu}\alpha$  -фаз нестехиометрических составов изученных фаз. Из уравнения (5), связывающего электронные и термодинамические свойства, рассчитаны при температуре 373К энтальпии образования дефектов по Френкелю ( $\Delta H_F$ )  $\alpha$ -фаз стехиометрических составов халькогенидов меди.

Полученные результаты по гальваноэлектрическим, электронным и термодинамическим свойствам халькогенидов меди приведены в таблице и сопоставлены с литературными данными.

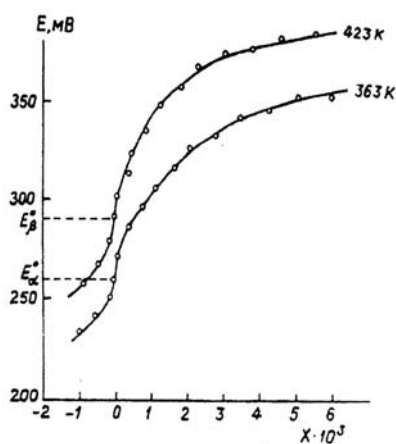


Рис.1.

Кривые титрования сульфида меди ( $Cu_{2-x}S$ ).

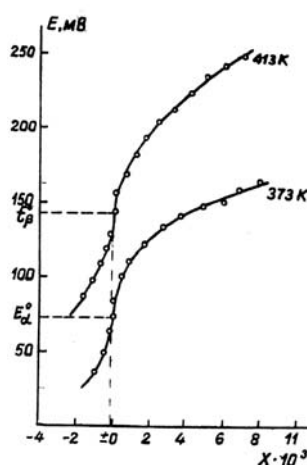


Рис.2.

Кривые титрования селенида меди  $Cu_{2-x}Se$ .

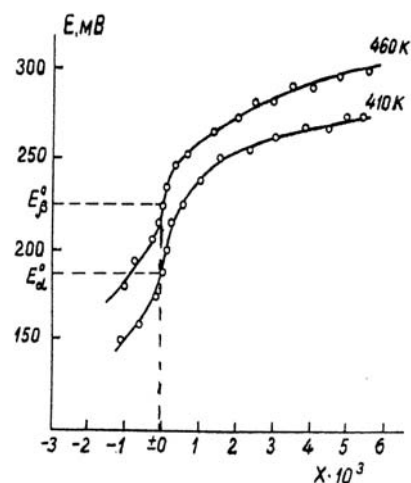


Рис.3.

Кривые титрования теллурида меди  $Cu_{2-x}Te$ .

**Таблица**

Некоторые физико-химические свойства нестехиометрических халькогенидов меди.

Вещество	T, K	$m_{Cu}$ , кг	$x \cdot 10^{-3}$	$p^0, m^{-3} \cdot 10^{24}$	$F_{Cu} \cdot 10^2$	$\Delta H_F$ эВ
$\alpha - Cu_{2-x}S$	363	$3,67 \cdot 10^{-3}$	6,1 4,3	3,1 3,0	4,0	0,58
$\beta - Cu_{2-x}S$	423	$1,5 \cdot 10^{-8}$	5,5			
$\alpha - Cu_{2-x}Se$	373	$4,7 \cdot 10^{-8}$	8,0 6,5	12 8,3	2,3	0,50
$\beta - Cu_{2-x}Se$	413	$7,9 \cdot 10^{-7}$	7,3			
$\alpha - Cu_{2-x}Te$	410	$9,5 \cdot 10^{-7}$	5,4 5,0	6,7 5,0	3,1	0,59
$\beta - Cu_{2-x}Te$	460	$1,2 \cdot 10^{-7}$	5,5			

Из таблицы видно, что экспериментальные результаты, полученные нами, близки к литературным данным.

1. В.В.Горбачев, *Полупроводниковые соединения  $A_2B^{VI}$* , *Металлургия*, (1980) 10517.
2. Р.А.Якшибаев, *Исследование явлений переноса ионов и электронов в халькогенидах меди и серебра в процессе реакционной диффузии*, Автореферат дисс. Канд. Физ-мат. Наук, г.Свердловск, Изд-во Уральского гос. Университета, (1973).
3. С.Г.Мамыко, М.И.Павлюченко, Я.И.Покровский, *Самодиффузия меди в  $Cu_{2-x}Se$* , *Изв. АН БССР серия хим. Наук*, **3** (1973) 14.
4. Т.Wanger, С. Wanger, *J.Chem. Phys.*, **26** (1957) 1602.

5. Ф.М.Муставаев, *Термодинамические, гальваноэлектрические, электронные, ионные свойства и выращивание монокристаллов халькогенидов меди и серебра*, Монография, изд. «Элм», Баку, (ГОД) 95.
6. Ф.Крегер, *Химия несовершенных кристаллов*, Изд-во «Мир», (1970).
7. Р.А.Свелин, *Термодинамика твердого состояния*, «Металлургия», (1968) 263.
8. Г.П.Сорокни, А.П.Парденко, *Изв. вузов «Физика»*, №5 (1966) 91.
9. Г.П.Сорокни, Е.В.Ковтун, *Изв. АН СССР, Неорганические материалы*, **10** (1974) 969.
10. Г.П.Сорокни, С.Н.Мунтян, *Изв. АН СССР, Неорганические материалы*, **3** (1967) 1805.

**KULONOMETRIK TİTR METODU İLƏ  $CuB^{VI}$  ( $B_{VI} - S, Se, Te$ ) TIPLİ QEYRİ STEKHIOMETRIK FAZALI YARIMKEÇİRİJİ BİRLƏŞMƏLƏRİN TƏDQIQI**

**F.M.MUSTAFAYEV**

Kulonometrik titr metodu ilə qeyri stexiometrik fazalı misin xalkoqenidlərinin ( $Cu_{2-x}S, Cu_{2-x}Se, Cu_{2-x} - Te$ ) qalvonoelektrik, elektron və ion xassələri byrənilmişdir. Misin xalkoqenidlərində kulnometrik titr aşağı və yuxarı temperatur fazaları üçün 363 və 423K ( $Cu_{2-x}S$ ); 373 və 413K ( $Cu_{2-x}Se$ ); 410 və 460K, temperaturlarında aparılmışdır.

**INVESTIGATION OF NON-STOICHIOMETRICAL SEMICONDUCTORS COMPOSITIONS  $CuB^{VI}$  ( $B_{VI} - S, Se, Te$ ) BY THE CULNOMETRIK TITRATION METHOD**

**F.M.MUSTAFAYEV**

Galvanoelectrical, electronic and ionic properties of copper chalcogenides ( $Cu_{2-x}S, Cu_{2-x}Se, Cu_{2-x} - Te$ ) have been investigated by the coulometric titration method. Coulometric titration was held in the temperature 363 and 423K ( $Cu_{2-x}S$ ); 373 and 413K ( $Cu_{2-x}Se$ ); 410 and 460K ( $Cu_{2-x}Te$ ).

Редактор: Дж.Абдинов