

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА  $Ag_{2-x}B^{VI}$  ( $B^{VI}$ -S,Se,Te) МЕТОДОМ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

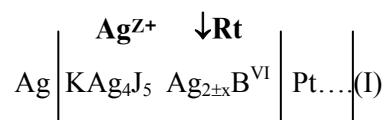
**Ф.М. МУСТАФАЕВ, М.Р.АЛЛАЗОВ**

*Гальваноэлектрические, электронные и ионные свойства нестехиометрических соединений халькогенидов серебра изучены методом кулонометрического титрования. Кулонометрическое титрование было проведено при температурах 423 и 463 К ( $Ag_{2-x}S$ ); 373 и 423 К ( $Ag_{2-x}Se$ ); 373 и 433 К ( $Ag_{2-x}Te$ ).*

Халькогениды серебра ( $Ag_2S$ ,  $Ag_2Se$ ,  $Ag_2Te$ ) являются нестехиометрическими полупроводниками, обладающими полиморфизмом, дефектной структурой и смешанной (электронной и ионной) проводимостью.

В связи с этим, многие их физические и физико-химические свойства изучались довольно широко [1]. Халькогениды серебра, как перспективные полупроводниковые материалы, широко используются в фотоэлементах и фотосопротивлениях.

Однако гальваноэлектрические, электронные и ионные свойства халькогенидов серебра изучены недостаточно. Имеющиеся в литературе данные крайне ограничены [2,3]. В настоящей работе кулонометрическое титрование было проведено при постоянной температуре в электрохимическом элементе типа:



где  $Ag^{Z+}$ -ион серебра;  $B^{VI}$ -S,Se,Te;  $x$ -отклонение от стехиометрии. В качестве твердого электролита был использован  $KAg_4J_5$ .  $KAg_4J_5$  является супер-ионным твердым электролитом.

Технология получения  $KAg_4J_5$ ,  $Ag_2S$ ,  $Ag_2Se$ ,  $Ag_2Te$  и методика измерения методом кулонометрического титрования описана в монографии [4].

Кулонометрическое титрование было проведено при 423 и 463 К ( $Ag_{2-x}S$ ); 373 и 423 К ( $Ag_{2-x}Se$ ); 373 и 433 К ( $Ag_{2-x}Te$ ).

Постоянный ток пропускаться между серебряным электродом и платиновым зондом и при этом измерялась э.д.с. элемента (I). При исследовании использовались постоянные токи в интервале 10 мкА-100 мкА в зависимости от внутренних сопротивлений элемента (I).

Кривые титрования  $E=f(x)$  приведены на рис. 1-3, где точки изгиба соответствуют стехиометрическому составу, который для низкотемпературных ( $\alpha$ ) и высокотемпературных ( $\beta$ ) фаз халькогенидов серебра определяется по максимальному наклону: 80 мВ в  $\alpha$ - $Ag_2S$  и 125 мВ  $\beta$ - $Ag_2S$ ; 185 мВ в  $\alpha$ - $Ag_2Se$  и 270 мВ в  $\beta$ - $Ag_2Se$ ; 37 мВ в  $\alpha$ - $Ag_2Te$ .

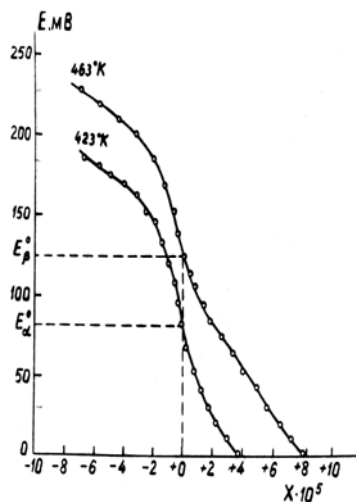


Рис. 1. Кривые титрования сульфида серебра ( $Ag_{2\pm x}S$ )

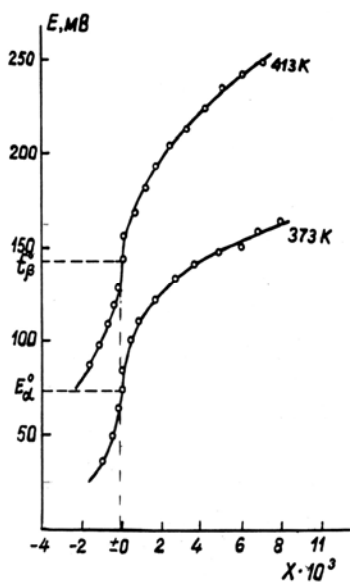


Рис. 2. Кривые титрования селенида меди ( $Cu_{2-x}Se$ )

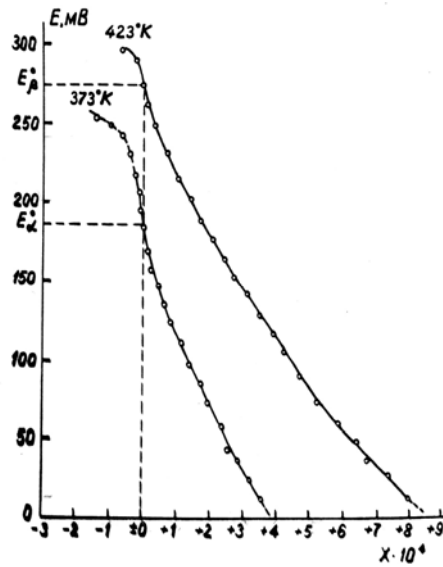


Рис. 3. Кривые титрования селенида серебра ( $Ag_{2+x}Se$ )

Используя формулы метода кулонометрического титрования [4], нами определены количество перенесенного вещества ( $m_{Ag}$ ) и отклонение от стехиометрии ( $x$ ), в обеих  $\alpha$ - $\beta$  фазах халькогенидов серебра.

Согласно [2] нестехиометрия (отклонение от стехиометрии)  $x$  для  $n$ -типа полупроводниковых кристаллов (халькогенидов серебра) определяется по следующему уравнению:

$$x = 2x_e^0 sh[-(\varepsilon - \varepsilon^0)] \dots \dots \quad (1)$$

где  $x_e^0$  - мольная доля электронов стехиометрического состава;

$\varepsilon = \frac{z \cdot F}{RT} \cdot E$   $\varepsilon^0 = \frac{z \cdot F}{RT} \cdot E^0$ ;  $E^0$  - э.д.с. элемента (I) для случая, когда образец характеризуется стехиометрическим составом ( $E=E^0$ ; при  $x=0$ );  $x_e^0$  определяется экспериментально, а  $\varepsilon^0$  - графически.

По формуле (1) нами вычислены концентрации электронов  $\alpha$ -фаз стехиометрических составов ( $n^0$ ), и графическим дифференцированием зависимости э.д.с. элемента от нестехиометрии  $E=f(x)$  определены термодинамический фактор взаимной диффузии ионов серебра ( $F_{Cu}$ )  $\alpha$ -фаз нестехиометрических составов халькогенидов серебра. Используя формулу [5] мы рассчитали также энтальпию образования дефектов междуузлового иона по Френкелю ( $\Delta H_F$ )  $\alpha$ -фаз стехиометрических составов халькогенидов серебра.

Полученные результаты по халькогенидам серебра приведены в таблице и сопоставлены с имеющимися литературными данными.

Таблица

**Некоторые физико-химические свойства  
нестехиометрических халькогенидов серебра**

Вещество	T, K	$m_{Ag}$ , кг	x	$n^0$ , м <sup>-3</sup>	$F_{Ag}$	$\Delta H_F$ , эВ
$\alpha$ -Ag <sub>2-x</sub> S	423	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$ $3,5 \cdot 10^{-5}$ [2]	$8,7 \cdot 10^{22}$	$1,3 \cdot 10^5$	0,92
$\beta$ -Ag <sub>2-x</sub> S	463	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$ $5,3 \cdot 10^{-5}$ [2]	$6,0 \cdot 10^{22}$		
$\alpha$ -Ag <sub>2-x</sub> Se	373	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$ $5,1 \cdot 10^{-4}$ [3]	$4,7 \cdot 10^{23}$	$1,7 \cdot 10^4$	0,70
$\beta$ -Ag <sub>2-x</sub> Se	423	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$ $7,6 \cdot 10^{-4}$ [2]	$5,6 \cdot 10^{24}$		
$\alpha$ -Ag <sub>2-x</sub> Te	373	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$ $3,0 \cdot 10^{-4}$ [3]	$1,3 \cdot 10^{24}$	$6,2 \cdot 10^4$	0,62
$\beta$ -Ag <sub>2-x</sub> Te	433	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{24}$		

Из таблицы видно, что полученные нами экспериментальные результаты по отклонению от стехиометрии для халькогенидов серебра подтверждают литературные данные.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения  $A_2B^{VI}$ . М.: Metallurgy. 1980, с.53-58.
2. Valverde N. Coulmerische titrationen Zur Bestimmung des Homogenituts bereiches non festem silber sulfid, silber selenid and silber tellurid zet fur Physik //Chem. Neul Folga, 1970, Bd 10, p. 113-127.
3. Takahashi T. Solid state ionics-coulmetric titrations and measuements of the ionic conductivity of  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S and  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te use electroch. Analog. compounds.// J. Electro Soc. 1971, v. 118, №7, p. 1051-1057.
4. Мустафаев Ф.М. Термодинамические, гальваноэлектрические, электронные, ионные свойства и выращивание монокристаллов халькогенидов меди и серебра. Баку. Элм. с. 95-108.
5. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния.М.: Metallurgy. 1968. 263 с.

**KULONOMETRİK TİTR METODU İLƏ Ag<sub>2-x</sub>B<sup>VI</sup>(B<sup>VI</sup>-S, Se, Te)  
TİPLİ QEYRİ-STEXİOMETRİK FAZALI YARIMKEÇİRİCİ  
BİRLƏŞMƏLƏRİN TƏDQIQI**

**F.M.MUSTAFAYEV, M.R.ALLAZOV**

**XÜLASƏ**

Kulonometrik titr metodu ilə qeyri-stexiometrik fazalı gümüşün xalkoqenidlərinin (Ag<sub>2-x</sub>S, Ag<sub>2-x</sub>Se, Ag<sub>2-x</sub>Te) qalvanoelektrik, elektron və ion xassələri öyrənilmişdir. Gümüşün xalkoqenidlərində kulonometrik titr aşığı və yuxarı temperatur fazaları üçün 423 və 463 K (Ag<sub>2-x</sub>S); 373 və 423 K (Ag<sub>2-x</sub>Se); 373 və 433 K (Ag<sub>2-x</sub>Te) temperaturlarında aparılmışdır.

**INVESTIGATION OF NON-STOICHIOMETRICAL SEMICONDUCTORS  
COMPOSITIONS  $\text{Ag}_{2-x}\text{B}^{\text{VI}}$  ( $\text{B}^{\text{VI}}$ -S,Se,Te) BY THE CULONOMETRIK  
TITRATION METHOD**

**F.M.MUSTAFAYEV, M.R.ALLAZOV**

**SUMMARY**

Galvanoelectrical, electronic and ionic properties of silver halcogenydes were investigated by the culonometric titration method.

Kulonometric titration was held in the temperature 423 and 463 K ( $\text{Ag}_{2-x}\text{S}$ ); 373 and 423 K ( $\text{Ag}_{2-x}\text{Se}$ ); 373 and 433 K ( $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ ).