Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 2

ФИЗИКА

МАРИЯ МОЛДОВАНОВА

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКИСЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ СИСТЕМЫ ЗАКИСЬ МЕДИ — МЕДЬ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 21 III 1955)

Задачей настоящей работы было исследовать влияние температуры окисления меди на электрические свойства системы закись меди — медь, которая используется в фотоэлементах и выпрямителях (без дополнительной обработки).

Электрическая проводимость закиси меди подчиняется известной для полупроводников температурной зависимости $\sigma = Ae^{-u/kT}$, где u — энергия диссоциации носителей тока; k — постоянная Больтцмана; T — абсолютная температура. Эта зависимость удовлетворяется и для системы закись меди — медь в обычном интервале температур. Выпрямительный эффект запорного слоя между закисью и материнской медью в исследованных нами образцах слаб. Образцы были приготовлены следующим образом: диски электролитной меди диаметром 17 мм и толщиной 1 мм окислялись при различной температуре от 980 до 1040°. Окисление происходило в продолжение 10 мин. при свободном доступе воздуха, после чего следовало быстрое охлаждение холодной водой. Поверхностный слой, в котором содержится окись меди, удаляется. Для электродов используется материнская медь и медицинский активированный уголь. Диски располагались стопкой между контактными медными шайбами, состаривались выдержкой в продолжение 10 час. при 50° и еще через 10 час. выдержки при обыкновенной температуре мы наблюдали температурный ход проводимости приблизительно от 30 до 60°. Проводимость измеряется по току при постоянном напряжении на каждый диск в 100 мв. По температурному ходу проводимости строятся графики $\ln = f\ (1/T)$, имеющие вид прямых линий, и по их наклону определяется величина u.

Таблица 1

Серия	№	t окисл., °С	u, эв	σ, 10^4 ом$^{-1}$	A, ом$^{-1}$
I	140	980	0,231	14	6
	141		0,224	20	7
	143		0,224	19	7
II	155		0,235	10	5
	158		0,231	21	10
I	144	1000	0,203	12	2
	145		0,210	13	3
	146		0,210	18	4
	147		0,210	12	3
	149		0,210	13	3
II	159		0,216	17	3
	160		0,215	15	4
	161		0,216	14	4
	162		0,218	12	3
I	150	1020	0,224	14	5
	151		0,224	10	4
	152		0,214	12	3
	153		0,224	11	4
II	163		0,230	9	4
	164		0,231	17	8
II	166	1040	0,238	15	10
	168		0,238	14	6
	169		0,236	9	5

В табл. 1 представлены результаты измеряемой проводимости (не удельной), ее соответствующий коэффициент A и энергия диссоциации. С довольно большим трудом нам удалось обеспечить достаточно одинаковые условия получения отдельных образцов, которые показали бы одинаковые электрические свойства. В действительности это нам удалось только по отношению к энергии диссоциации. Коэффициент A, а следовательно и проводимость все еще остаются довольно различными для разных образцов.

На основании средних значений удельной проводимости при 41° построен график ее зависимости от температуры окисления (см. рис. 1). Толщина закиси меди меняется от 0,094 мм при окислении при 980° до 0,135 мм при 1040°. Меньше всего удельная проводимость при окислении меди при 1000—1020°. Окисление при 1000° образцы имеют наименьшую энергию диссоциации (см. табл. 1), так же как и наименьшее значение коэффициента А. Зависимость средних значений последнего от темпера-

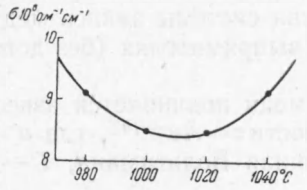


Рис. 1

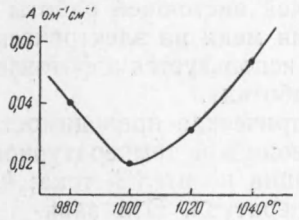


Рис. 2

туры окисления представлена на рис. 2. На значение величины σ, A, u оказывает влияние не только закись меди, но и контакты при электродах, особенно контакт между закисью и материнской медью из-за его (хотя и очень слабых) выпрямительных свойств. Вследствие этого мы относим результаты исследования системе закись меди — медь, а не только закиси меди.

Одну из причин наблюдаемой зависимости электрических величин σ, A, u от температуры окисления меди можно искать в различном содержании избыточного кислорода, так как установлено, что кислород меняет эти величины ([1–4]). При проведении химического анализа с точностью до 0,01% наличие куприионов не было установлено. Анализ был сделан при помощи иодометрического метода, использованного Жузе и Курчатовым ([1]). Не было установлено наличие куприионов и на основании одного лишь индикатора (крахмального раствора) без титрования.

Сравнивая наблюдавшиеся нами изменения в электрических свойствах и в особенности энергии диссоциации системы закись меди — медь с результатами наблюдений Жузе и Курчатова, нельзя, очевидно, объяснить их разным содержанием куприионов ниже 0,01% в нашем случае. Вероятнее, что причина этих изменений кроется в различных структурных изменениях, которыми богата поликристаллическая закись меди рассматриваемой системы. Последняя получается в результате быстрого окисления лишь одной части меди и быстрого охлаждения после окисления. Конечно, при наличии полупроводников с гетерополярной решеткой, каким является закись меди, стехиометрические нарушения ведут и к структурным дефектам, но в рассматриваемом нами случае речь идет о структурных дефектах, значительно бо́льших, чем дефекты, вызванные отклонениями в стехиометрическом соотношении.

Подобный случай теоретически рассмотрен Ф. Ф. Волькенштейном ([5]), пришедшим к выводу, что энергия диссоциации, которая является мерой расположения примесных уровней над нормальной зоной в энергетической схеме полупроводника, должна уменьшаться с увеличением степени структурных дефектов. Количественная зависимость Волькенштей-

на относится к равномерному распределению структурных нарушений во всем объеме полупроводника. В системе закись меди — медь распределение нарушений вглубь закиси неравномерно, о чем мы могли судить по поверхностной проводимости, измеренной каждый раз после уменьшения толщины закиси меди в результате удаления с поверхности слоя в 10—15 μ.

Так как закись меди имеет дырочную проводимость, причиной которой являются локальные акцепторные уровни, мы предполагаем, что в закиси меди в фотоэлементах и выпрямителях эти уровни создаются прежде всего в результате структурных, а не стехиометрических нарушений.

Софийский государственный университет
София, Болгария

Поступило
7 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. P. Jusé, B. W. Kurtschatow, Phys. Zs. d. Sow. Un., **2**, 453 (1932). [2] M. le Blanc, H. Sachse, H. Schöpel, Ann. d. Phys., (5), **17**, 334 (1933). [3] E. Engelhard, Ann. d. Phys., (5) **17**, 501 (1933). [4] L. Dubar, Ann. de Phys., **9**, 5 (1938). [5] Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, 1947, стр. 58.