

УДК 539.216.2; 537.311

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СЕЛЕНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СОДЕРЖАНИЯХ *Na*

М.И. ВЕЛИЕВ, С.И. МЕХТИЕВА, Н.З. ДЖАЛИЛОВ,
Г.К. АКБЕРОВ

Институт Физики АН Азербайджана,
Баку, 370143, пр. Г. Джавида, 33.
(Поступило 03.10.94)

В данной работе исследовано влияние термообработки на электропроводность селена при различных содержаниях натрия.

Установлено, что вероятность спонтанного образования центров кристаллизации в селене при температуре 483 К очень мала, однако, рост линейной скорости центров кристаллизации максимален.

Показано, что для полной кристаллизации селена, содержащего натрий, требуется меньше времени, чем для чистого образца.

Основные этапы технологического процесса изготовления сelenовых приборов - кристаллизация и термическая обработка селена. Кристаллизация, примеси и другие факторы, вызывая внутри селена местные напряжения, меняют физические параметры приборов. Поэтому изучение физических свойств селена как в чистом, так и в примесном виде в зависимости от кристаллизации представляет научный и практический интерес.

Исследованию кристаллизации чистого и примесного селена посвящен ряд работ [1-7]. По современным данным аморфный селен можно представить в виде длинных цепей из атомов, образующих замкнутые кольца. Рентгеновскими методами [1,2] установлено, что примерно 1/3 этих колец состоит из восьми, а остальные - из тысячи атомов селена. При кристаллизации эти кольца распадаются на короткие цепочки со свободными радикалоподобными концами, которые затем полимеризуются в длинные цепи гексагонального селена, образуя высокомолекулярное вещество. Длительность отжига укрупняет зерна, что способствует повышению степени упорядоченности.

Кроме температурного отжига кристаллизацию можно осуществить также и химическим путем. Данные ряда авторов [1,2] показывают, что некоторые элементы и химические соединения даже при комнатной температуре сильно влияют на кристаллизацию селена.

Несмотря на то, что в ряде работ рентгенографически исследовалась кристаллизация селена и влияние на нее различных примесей, работ по изучения электрических свойств селена при кристаллизации и влияния на них примесей в литературе очень мало. Например: влияние натрия почти не изучено. Поэтому целью настоящего исследования являлось изучение кристаллизации с помощью изменения электропроводности селена при термообработке как в чистом, так и в примесном состоянии.

Электропроводность измеряли с помощью моста.

Термообработка селена осуществлялась двумя путями: приготовленные навески закладывались в эвакуированную ампулу из пирекса с предварительно впаянными платиновыми электродами. Затем ампула с навесками селена помещалась в печь, температура которой медленно повышалась до 773 К, и ампула несколько раз перемешивалась. Затем после 6-9 часовой выдержки (гомогенизирующий отжиг) Se, в первом случае, быстро охлаждался до 300 К и затем подогревался до 483, 453 и 423 К в течение 20 минут. При указанных температурах измерялась электропроводность селена в зависимости от времени отжига. Во втором случае, образец охлаждался от 773 К до 483, 453 и 423 К, после чего также измерялась электропроводность в зависимости от времени отжига. Измерения были проведены три раза в одном и том же образце и затем выбраны средние значения.

Результаты измерений представлены на рис. 1,а и 1,б.

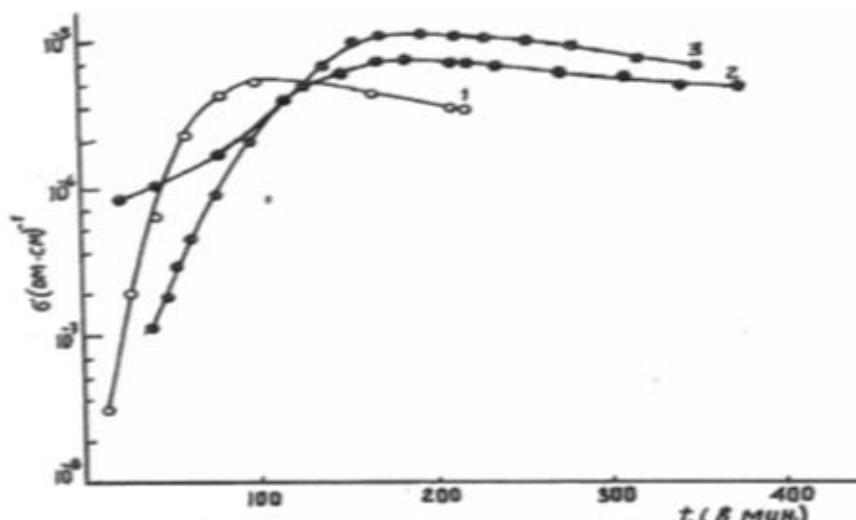


Рис. 1, а Зависимость электропроводности селена от времени отжига приведенном в первом случае (в мин.) 1 - при $T=483$ К; 2 - при $T=453$ К; 3 - при $T=423$ К.

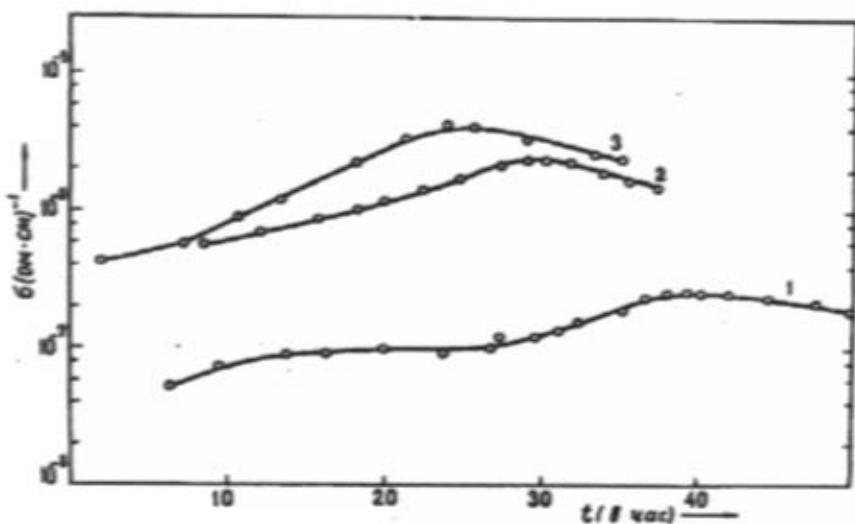


Рис 1. б. Зависимость электропроводности селена от времени отжига приведенном во втором случае: 1- при $T=483$ К; 2 - при $T=453$ К; 3 - при $T=423$ К.

Видно, что с увеличением времени отжига электропроводность селена быстро растет в первом случае и проходит через максимум (рис.1а, кривые 1,2,3), а во втором случае в течение нескольких часов электропроводность мало зависит от времени, затем увеличивается со временем и вновь проходит через максимум (рис. 1,б, кривые 1,2,3).

Добавка посторонних веществ катализитически влияет на скорость превращения аморфного селена в гексагональную фазу. В связи с этим нами было изучено влияние примесей натрия на кристаллизацию селена, для чего были взяты образцы с содержанием примесей 0,034 и 0,170 ат.% Na.

На рис. 2,а представлена электропроводность селена при температуре 483 К, как функция времени кристаллизации (в первом и во втором случае) для различных примесей натрия 0,034 и 0,17 ат.%. Результаты показывают, что при кристаллизации электропроводность чистого и примесного Se быстро растет до максимума (в первом случае) с ростом времени отжига, что можно приписать превращению аморфной фазы в кристаллическую, а затем уменьшается при последующем нагревании. С увеличением концентрации примесей Na время, соответствующее максимуму электропроводности, смещается в сторону более меньших значений. Так, во втором случае время, необходимое для превращения как аморфного, так и селена с примесью 0,034 и 0,17 ат% Na в кристаллический, соответственно составляло 2400, 1800,

1260 мин., а в первом случае 100, 60, 40 мин. при 483 К (рис. 1,а кривая 1, рис. 2,а кривые 1 и 2). Хотя электропроводности с ростом времени отжига носят одинаковый характер как в чистом, так и в примесном образцах, примесь все же активно воздействует на процессы превращения.

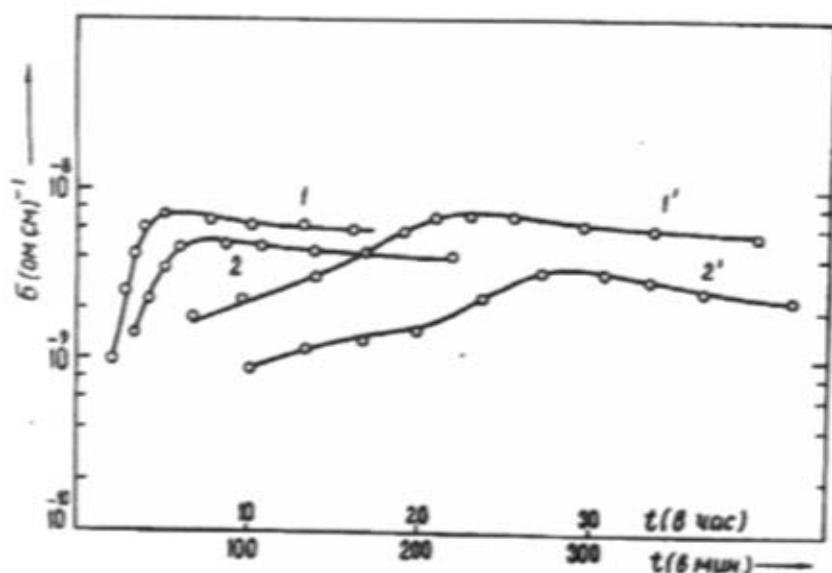


Рис.2, а. Зависимость электропроводности селена от времени отжига с примесью Na при 483 К: 1 - Se+0,170 ат.% Na; 2 - Se+0,034 ат.% Na (первый случай (1 и 2); второй случай (1' и 2')).

Кроме этого проведенный эксперимент показал, что при введении Na в селен, примесь компенсирует в них акцепторные состояния, в результате чего проводимость уменьшается на 3 порядка. Полученные данные позволяют предположить, что в селене акцепторные состояния обусловлены неметаллическими примесями (галогениды, кислород и др.), электроотрицательными по отношению к селену и дефектам решетки; и что ряд металлов, например, Na, электроположительных по отношению к селену, создают локальные донорные примеси, которые захватывают дырки, и тем самым, нейтрализуют имеющиеся в селене акцепторные состояния, что приводит к убыванию концентрации носителей тока.

Аналогичное объяснение может быть дано и для образцов, которые отжигались при 453 К (в первом и втором случаях рис. 2,б).

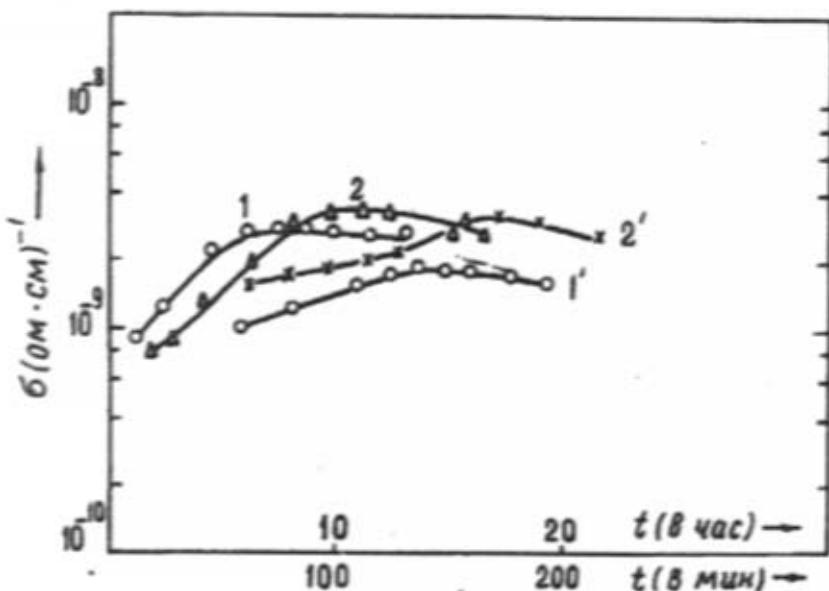


Рис 2. 6. Зависимость электропроводности селена от времени отжига с примесью Na при 483 К: 1 - $Se+0,170$ ат.-% Na ; 2 - $Se+0,034$ ат.-% Na (первый случай (1 и 2); второй случай (1' и 2')).

Известно, что фазовое превращение обычно начинается не в любой точке системы, а в определенном месте, называемом центром зарождения новой фазы и от нее распространяется по всей системе. Зародыши образуются внутри однородных элементов объема старой фазы в соответствии с законами теории вероятности. Максимум для образования центров кристаллизации имеется примерно в интервале температур 363-393 К [6], максимум линейной скорости роста созданных зародышей соответствует интервалу 463-483 К.

По-видимому, причиной резкого возрастания электропроводности чистого селена со временем отжига (в первом случае) при 483, 453 и 423 К является появление спонтанных зародышей (по мере нагрева до 483, 453 и 423 К) и их линейный рост: это ведет к быстрому возрастанию скорости кристаллизации и переходу его в кристаллическое состояние. Во втором случае почти отсутствуют условия образования зародышей и для спонтанного появления их требуется длительное время, при этом кристаллы более однородные и крупнозернистые растут медленнее. Поэтому естественно было ожидать, что максимум кривой $1g\sigma \approx f(T)$, в случае отжига, проведенного при низких температурах, например, 423 К должен быть смешен относительно максимума

кривой в сторону более меньших времен и высоких электропроводностей в случае отжига при 483 К.

И действительно, исследования образцов, отжигавшихся при температурах 483 и 423 К в течение длительного времени, показали, что чем выше температура отжига, тем ближе по шкале времен и выше по шкале электропроводности смещается максимум зависимости $\lg \sigma \approx f(T)$

$$\frac{\sigma_{\max}(423)}{\sigma_{\max}(483)} = 14 \quad (\text{рис. 1,б, кривые 1 и 3})$$

Отсюда получается важный вывод: с возрастанием размеров зерен (D) уменьшается количество структурных дефектов (n) в кристалле, т.е. $D \approx \frac{1}{n}$. Пользуясь последним результатом, можно внести некоторую ясность в вопрос, касающийся причины медленного уменьшения электропроводности со временем термообработки (после максимума).

Если рассматривать проводимость вдоль границ зерен и считать, что дефекты расположены только по границам между зернами (по барьера姆) как в [7], то, согласно нашим результатам и работе [8], с увеличением времени отжига размеры зерен растут и вследствие этого концентрация дефектов уменьшается, что в итоге приводит к уменьшению электропроводности.

Мы приходим к выводу, что, во-первых: уменьшение электропроводности селена со временем отжига (после максимума) связано с уменьшением концентрации носителей тока, во-вторых: заметная зависимость концентрации носителей тока от термообработки позволяет предполагать, что акцепторные центры в селене частично связаны со структурными дефектами.

Литература

1. Krebs H., Zs. Metallk, 1949, 40,29, Z.anorg. Allg/Chem. 1951, 265, 156.
2. Kirk K.E. Encyclopedia of chemical technology N.Y. 1954, v. 2, p.145.
3. Кребс Г. Полупроводниковые материалы. Сборник переводных статей под ред. акад. Тучкович В.М., М. Наука, 1954, с.323.
4. Велиев М.И. Алиев Г.М. Влияние примесей натрия на электропроводность селена. Изв. АН Азерб. ССР, сер.ФТиМН, 1965, №1.
5. Джалилов С.У., Халилов Х.М. Влияние добавок и на скорость кристаллизации селена, Ж. Физ. Хим., 1968, т.42, в.7, с.1798.
6. Hatou A., Fleury G., Viger C. Cinétique de cristallisation de Couches de Selenium amorphe; influencée du traitement du Substrat. Thin Solid Films. 1985, 123, n.1, p.87-92..

7. Kotkata M.F., Kandil K.M. A Study of the electrical Conductivity of amorphous - Cristalline Selenium mixtures. Mater. Sci. and Eng., 1987, 95, p.287-283.
8. Кребс Г. Неорганические полимеры. Сборник переводных статей. Пол. ред. акад. В.И. спишина и к.х.наук И.Д. Колли, М. Наука, 1961.
9. Plessner K.W. Proc. Phys. Soc., 1952, v.65, p.216.
10. Gobrecht and all. Z. angew. Phys., 1963, 15, p.496.

M.I. Veliyev, S.I. Mehdiyeva, N.Z. Cəlilov, H.K. Əkbərov

İSTİLİK İŞLƏNMƏSİNİN TƏRKİBİNDƏ MÜXTƏLİF MİGDARDA NATRİUM AŞGARI OLAN SELENİN ELEKTRİKKEÇİRİMƏSİNƏ TƏ'SİRİ

Bu işdə istilik işlenmesinin temiz və terkibinde müxtəlif migdarda Na aşğarı olan selenin elektrikkeçirməsinə tə'siri tedqiq edilmişdir.

Məlum olmuşdur ki, 483 K temperaturda selende kristallaşma merkezlerinin öz-özüne emele gelme ehtimalı çox azdır, lakin kristallaşma merkezlerinin xətti sürətinin artması böyükdür.

Gösterilmişdir ki, temiz nümunelərə nisbəten terkibinde Na olan selenin tam kristallaşması üçün teleb olunan müddət xeyli azdır.

M.I. Veliyev, S.I. Mekhtieva, N.Z. Dzhalilov, G.K. Akberov

THE INFLUENCE OF THERMAL ON ELECTRIC CONDUCTIVITY OF SELENIUM AT DIFFERENT CONTENTS OF Na

In this paper the influence of thermal treatment on electric conductivity of selenium at different contents of Na is investigated. It is established that the probability of spontaneous forming of centres of crystallization in selenium at 210°C is very little, at the same time the growth of linear speed of centres of crystallisation is maximum.

It is shown that for the full crystallization of selenium containing sodium it takes little time than for the pure samples.