

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ НАТРИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СЕЛЕНА ПРИ ПЛАВЛЕНИИ

М.И. ВЕЛИЕВ, Н.З. ДЖАЛИЛОВ, В.З. ЗЕЙНАЛОВ

Институт Физики АН Азербайджана

Баку, 370143, пр. Г. Джавида, 33

В работе представлены результаты изучения изменения электропроводности σ селена с примесью натрия в твердом и в жидким состояниях, а также при плавлении. При плавлении поликристаллического селена его электропроводность σ скачкообразно в 500 раз уменьшается, и в жидким состоянии проявляется полупроводниковый ход σ с энергией активации $\Delta E = 2,01$ эВ.

Показано, что при введении в селен примеси Na (0,034 ат.-%), проводимость при температуре 300 К уменьшается приблизительно на 4 порядка, а скачок σ при плавлении почти исчезает. Собственная проводимость наблюдается уже в твердом состоянии.

Исследования электропроводности σ аморфного и жидкого селена показали [1, 2], что электронная и дырочная проводимости сохраняются и в жидким состоянии.

В работе [3] на основе анализа экспериментальных результатов предположено, что "блочный порядок" играет решающую роль в электрических свойствах твердых тел: определяет структуру уровней и ширину запрещенной зоны, и, следовательно, концентрацию свободных электронов и дырок.

В теоретических работах [4, 5] эти представления в значительной мере количественно обосновываются. В них рассматриваются свойства аморфных и жидких тел, и устанавливается, что энергетический спектр и волновые функции электронов в жидкости, в первом приближении, носит тот же характер, что и в кристалле со сходным блочным порядком, т.е. при плавлении кристалла энергетический спектр электронов сохраняет зонную структуру. Структура энергетического спектра и другие особенности определяются не дальним, а блочным порядком в расположении атомов.

В полупроводниках с малой подвижностью при переходе в жидкое состояние σ изменяется, главным образом, из-за изменения концентрации носителей тока, а в полупроводниках с собственной проводимостью изменение σ связано с изменением ширины запрещенной зоны [4]. Сложнее обстоит дело в случае примесной проводимости. Поэтому исследования электропроводности чистого селена и селена с примесью в твердом и жидком состояниях представляют большой интерес.

Нами в качестве примеси к селену был выбран натрий, который является электроположительным по отношению к селену и обуславливает появление локальных донорных состояний в запрещенной зоне и не исключает возможности их взаимной компенсации в решете.

Образцы для исследований были получены путем совместного сплавления и последующего охлаждения селена чистоты 99,9999 % и натрия в кварцевых ампулах с предварительно взвешенными платиновыми электродами в вакууме порядка 10^{-4} мм.рт.ст. Примесь Na в селене составила 0,017; 0,034; 0,170; 0,340 ат.-%. Образцы подвергались кристаллизации при температуре 488 К в течение 30 часов и термообработке в одинаковых условиях. Электропроводность измерялась на образцах цилиндрической формы диаметром 6-7 и высотой 7-8 мм в интервале температур 300-570 К.

Результаты измерения электропроводности приведены на рис. 1. Видно, что σ чистого поликристаллического селена до температуры плавления слабо зависит от температуры (кривая 1), а при плавлении резко уменьшается в 500 раз. В жидким состоянии проявляется полупроводниковый ход собственной проводимости с энергией активации 2,01 эВ. При введении натрия в селен проводимость уменьшается на 3-4 порядка, термозада, вследствие ее малости, не было обнаружена. Перед плавлением наблюдается область собственной проводимости (кривая 2). Электропроводность селена с примесью Na при переходе из твердого состояния в жидкое меняется незначительно, а обеих состояниях наблюдается ярко выраженный полупроводниковый ход.

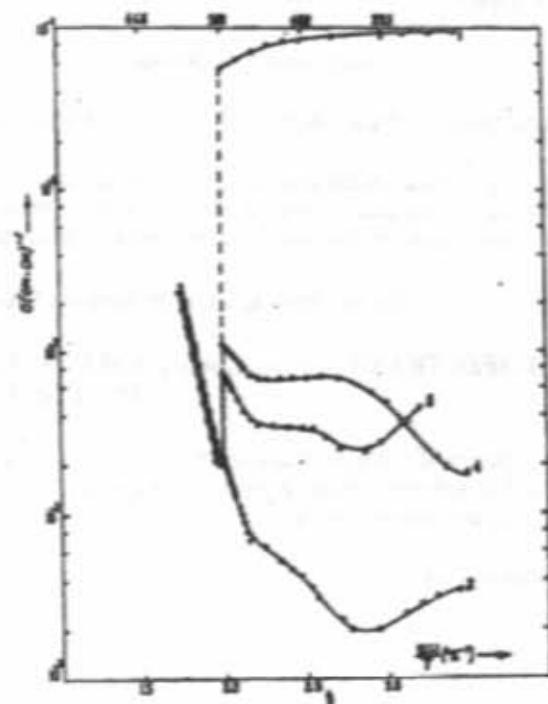


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности селена с примесью натрия. 1 - чистый селен, 2 - Se + 0,034 ат.-% Na, 3 - Se + 0,170 ат.-% Na, 4 - Se + 0,340 ат.-% Na.

По мере повышения содержания натрия в твердом состоянии уменьшается энергия активации от 1,62 до 0,82 эВ. С увеличением содержания примеси уменьшение

электропроводности происходит более резко — уменьшается более чем в 23 раза (кривая 4), т.е. скачок зависит от чистоты образца. Энергия активации селена в жидком состоянии равна 2,01 эВ и практически одинакова для всех образцов.

радика (от $3 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-6}$). Перед плавлением наблюдается область собственной проводимости, а при плавлении уменьшается в 1,5 раза. При дальнейшем повышении температуры селена σ растет экспоненциально.

По-видимому, при введении Na в поликристаллический селен создаются донорные примеси, которые захватывают дырки и, тем самым, нейтрализуют имеющиеся в селене акцепторные уровни. Вследствие этого, акцепторные уровни перестают играть существенную роль и, поэтому, почти исчезает скачкообразное изменение σ селена при плавлении. В результате происходит полная взаимная компенсация примесей, вследствие чего последние не могут являться поставщиками электронов и дырок. Роль полной взаимной компенсации примесей в селене и пропадание собственной проводимости в твердом состоянии нами экспериментально наблюдается впервые.

Согласно квазикристаллической теории А.И. Губанова [4], энергетический спектр электронов в аморфном или в жидком состоянии состоит из зон, как и в случае кристаллов, но разупорядочение вызывает некоторое расширение или сужение зон, благодаря чему запрещенная зона либо уменьшается, либо увеличивается. В этом случае изменение ширины запрещенной зоны при плавлении с неизменным координационным числом получено в виде

$$\Delta E_g = \Delta_1 E + \Delta_2 E + \Delta_3 E$$

где $\Delta_1 E$ и $\Delta_2 E$ обусловлены сдвигом энергетических уровней вследствие расширения и случайных деформаций элементарных ячеек при плавлении, а $\Delta_3 E$ зависит от структуры энергетического спектра для конкретного кристалла. Экстремум зон селена находится при $K=0$ [6], откуда очевидно, что $\Delta_3 E=0$. Плавление приводит к возрастанию расстояния между атомами в пределах цепочки селена примерно на величину $\Delta a=0,2 E$ [7], и убыванию плотности на 12%. Тогда $\left(\frac{\Delta V}{V}\right) > \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_0$ и $\frac{d}{dT} \ln V = 1,5 \cdot 10^{-4}$ на 1°C, откуда следует, что $\Delta_1 E > 0$.

В результате мы приходим к следующему выводу: при плавлении увеличение ширины запрещенной зоны для образцов с 0,034 ат.% Na (от 1,62 до 2,01 эВ) находится в хорошем качественном согласии с критерием Губанова, и изменение σ при плавлении связано с изменением ширины запрещенной зоны. Подобное расширение ΔE_g наблюдалось в работе [8].

На основании экспериментальных данных определены величина энергии активации ΔE носителей тока в твердом состоянии (перед плавлением) и величина скачка σ при плавлении селена с примесью 0,034; 0,170; 0,340 ат.% Na. Оказалось, что ΔE уменьшается с увеличением примеси и равно соответственно 1,62; 1,12; 0,82 эВ, а $\frac{\sigma_{\text{п}}}{\sigma_{\text{ж}}}$ увеличивается от 1,5 до 23 раз. В жидком же состоянии величина энергии активации и характер проводимости практически одинаковы для примесных и чистых образцов ($\Delta E=2,01$ эВ). Нами экспериментально было установлено, что малые примеси электроактивны в кристаллическом селене, в жидком состоянии они не играют роли.

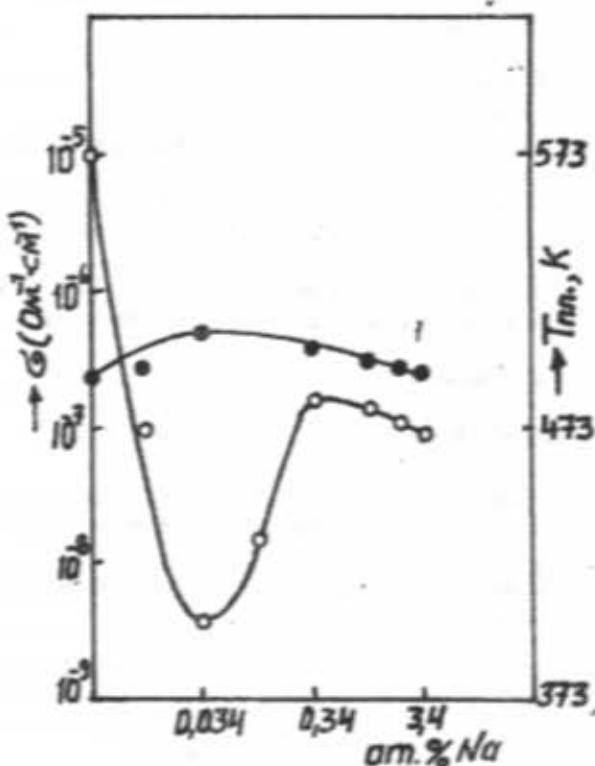


Рис. 2. Зависимость электропроводности (○) и точки плавления (●) поликристаллического селена от содержания примеси Na.

На рис. 2 приведена зависимость электропроводности и точки плавления поликристаллического селена от содержания примеси Na (0,017; 0,034; 0,170; 0,340; 0,680; 1,700; 3,400 ат.-%). Видно, что примесь натрия до 0,034 ат.-% повышает точку плавления и уменьшает электропроводность. Дальнейшее увеличение примеси натрия понижает точку плавления и увеличивает электропроводность.

Анализ основных идей, на которых базируется сейчас рассмотрение квантово-электронной теории аморфных и жидких тел, учитывающий при этом особенности, связанные с отсутствием дальнего порядка и идентичностью ближнего порядка в кристаллическом и аморфном селене [4], показывает, что скачкообразного изменения σ в селене при плавлении никак не следовало бы ожидать (подвижность при плавлении уменьшается слабо), если примесь была бы неактивна в твердом состоянии. Однако как было видно из экспериментальных результатов, электропроводность селена при плавлении скачкообразно уменьшается почти в 500 раз, после плавления же наблюдается ярко выраженный полупроводниковый ход. По-видимому, изменение σ при переходе в жидкое состояние связано, в основном, с изменением концентрации носителей тока. Изучение влияния Na на электропроводность селена в интервале 300–570 К показало, что при введении 0,034 ат.-% Na, σ при 300 К уменьшается почти на 4 по-

- [1] А.Р. Резель, В.М. Глазов. Физические свойства электронных расплавов. Изд. "Наука", М., 1980, с.294.
- [2] В.М. Глазов, С.Н. Чижевская, Н.Н. Глагалева. Жидкие полупроводники. Изд. "Наука", М., 1967, с.244.
- [3] А.Ф. Ноффе. Изв. АН СССР, сер. физическ. 15, 1951, 477.
- [4] А.И. Губанов. Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. М-Л, Изд. АН СССР, 1963.
- [5] Н. Момм, Э. Дзенс. Электронные процессы в некристаллических веществах. Изд. "Мир", М., 1974.
- [6] P. Fuchs. Proc. Phys. Soc., B69, 1956, 70.
- [7] E. Veir Charles. J. Res. Natl. Bur Standards, 52, 2, 1964, 247-249.
- [8] K.V. Reddy, A.K. Bhatnagar. J. Phys. D., 25, № 12, 1992, 1810-1816.

M.I. Veliyev, N.Z. Calilov, V.Z. Zeynalov

ƏRİMƏ TEMPERATURUNDA SELENİN ELEKTRİKKEÇİRMƏSİNƏ NATRİUM AŞQARLARININ TƏ'SİRİ

İşdə sodium aşqarlı selenin berk ve maye halında, o cümlədən erimo zamanı elektrikkeçirmesinin deyişməsi öyrənilir və alnan nticolar verilir. Polikristal selenin elektrikkeçirməsi (σ) erimo zamanı sıçrayışla 500 dəfə azalır, maye halında σ -da fəallığın enerjisi $\Delta E=2,01$ eV olan yarımkərıcı gedişmeydən çıxır.

Gösterilmişdir ki, selene 0,034 at.% Na aşqarı daxil etdikdə, 300 K temperaturda onun elektrikkeçirməsi taxminen 4 tərtib azalır, erimo zamanı σ -nın sıçrayışla deyişməsi, demək olar ki, yox olur. Berk halında maksusi keçiricilik də müşahidə olunur.

M.I. Veliyev, N.Z. Dzalilov, V.Z. Zeynalov

THE INFLUENCE OF THE Natrium IMPURITY ON THE SELENIUM ELECTRIC CONDUCTION

This paper deals with the change of the electric conduction (σ) of the selenium with sodium impurity in the solid and liquid states and at melting also. The electric conduction σ of polycrystalline selenium decreases by jumps in 500 times at melting and in liquid state the semiconductor behaviour σ appears of activation energy $\Delta E=2,01$ eV.

It is shown that σ decreases on 4 orders at temperature 300 K, when the sodium impurity is equal 0,034 at.% and the jump of σ disappears almost at melting. The intrinsic conduction is observed in the solid state.

Датта постуналия: 07.05.96

Редактор: M.H. Atues