

## Einfluß des elektrischen Feldes auf Haftterme in polykristallinem Selen

J. KISPÉTER

Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität, Szeged

*Herrn Professor Dr.-Ing. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet*(Z. Naturforsch. **24 a**, 1317—1319 [1969]; eingegangen am 16. Juni 1969)

The influence of the electric field on the thermally stimulated currents (TSC) in polycrystalline trigonal selenium is investigated. The field strength is varied from  $12 \text{ V cm}^{-1}$  to  $1500 \text{ V cm}^{-1}$ , and the temperature from  $110^\circ\text{K}$  to  $270^\circ\text{K}$  with a heating rate of  $0.03^\circ\text{K s}^{-1}$ . The observed oscillations of the TSC curves suggest a broad spectrum of traps (trap depth from 0.125 to 0.208 eV) which could be associated with oxygen impurities.

Zum Nachweis der Haftterme in der verbotenen Zone des trigonalen Selen hat sich die Methode der thermostimulierten Ströme als geeignet erwiesen, die auf Selenekristalle<sup>1</sup>, polykristalline trigonale Selschichten<sup>2</sup> und auch auf amorphes Selen<sup>3</sup> angewandt wurde. Die Untersuchung der thermostimulierten Ströme liefert wertvolle Informationen zur Klärung des Leitungsmechanismus. Ihre Messung an Selenekristallen ergab drei Hafttermtiefen<sup>1</sup>, deren Werte von den bei undotiertem polykristallinem Selen erhaltenen kaum verschieden waren<sup>2</sup>. Ausführliche Untersuchungen von SIEMSEN<sup>4</sup> über thermostimierte Ströme im Selen führten zu der Folgerung, daß in der verbotenen Zone des Selen ein Termspektrum vorliegt. Im folgenden möchten wir zur Klärung des Einflusses des elektrischen Feldes auf die thermostimulierten Ströme (TSS) in polykristallinem trigonalem Selen beitragen, indem wir die Wirkung des den Strom erzeugenden Feldes auf die TSS-Kurven untersuchen.

## Experimentelle Methode

Die bei den Untersuchungen benutzten massiven Proben von  $12 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  bestanden aus Selen von 99,996% Reinheit und wurden aus amorphem Selen mittels einer 30 Minuten dauernden Wärmebehandlung bei  $200^\circ\text{C}$  in Luftatmosphäre hergestellt. Röntgen-Diffraktions-Untersuchungen zeigten, daß die Proben keine Orientierung besitzen, sondern aus statistisch ungeordnetem trigonalem polykristallinem Material bestehen. Als Kontakte wurden in einem Abstand von 9 mm aufgedampfte Goldschichten verwendet, die bekanntlich Ohm'sches Ver-

halten zeigen und einen wesentlichen geringeren Widerstand als die untersuchten Proben besitzen.

Die Messung der TSS wurde mit einem dem in <sup>5</sup> beschriebenen ähnlichen Apparat durchgeführt. Die tiefen Temperaturen wurden mit flüssiger Luft erzeugt und mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen. Die Untersuchungen wurden im Temperaturintervall von  $110^\circ\text{K}$  bis  $270^\circ\text{K}$  durchgeführt. Das zur Strommessung benutzte Galvanometer zeigte  $10^{-8} \text{ A}$  pro Skalenteil an. Zur Erzeugung des elektrischen Feldes diente eine stabilisierte Spannungsquelle. Die Füllung der Haftterme bei Beginn der Messung erfolgte durch Bestrahlung mit dem unzerlegten Licht einer 100 W-Wolframlampe.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Probe wurde jedesmal bei der niedrigsten Versuchstemperatur bis nahe an die Sättigung des Photostromes bestrahlt. Dadurch stieg die Leitfähigkeit um 3—4 Größenordnungen und nahm nach dem Abschalten der Bestrahlung im Dunkeln zuerst rasch, dann langsamer ab. Der von der angewandten Feldstärke abhängende, rasche Abfall des Photostromes betrug bei kleinen Feldstärken (10 bis  $200 \text{ V/cm}$ ) etwa 20% des maximalen Photostromes, während er bei elektrischen Feldstärken über  $500 \text{ V/cm}$  70 bis 80% des maximalen Wertes erreichte. Zur Deutung der sich abspielenden Vorgänge sei auf die während der Bestrahlung auftretenden beiden Prozesse — Anregung der Elektronen aus dem Valenzband in die Haftterme bzw. in das Leitungsband — hingewiesen<sup>6</sup>. Es ist anzunehmen, daß bei kleinen Feldstärken die An-

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. J. KISPÉTER, Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität, Dóm tér 9, Szeged Ungarn.

<sup>1</sup> E. N. ARKAD'ÉVA u. S. M. RYWKIN, Fiz. Tverd. Tela **1**, 1379 [1959].

<sup>2</sup> B. T. KOLOMIETS u. P. K. HODOSEWITSCH, Fiz. Tverd. Tela **6**, 3196 [1964].

<sup>3</sup> YU. A. TSCHERKASOW u. I. YU. JURKAN, Fiz. Tech. Poluprov. **2**, 1008 [1968].

<sup>4</sup> K. SIEMSEN, Leitfähigkeitsglowkurven am Selen, Dissertation, Berlin 1965.

<sup>5</sup> R. W. URE, Rev. Sci. Instr. **28**, 836 [1957].

<sup>6</sup> H. K. HENISCH u. M. H. ENGINEER, Phys. Letters **26A**, 188 [1968].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

regung in die Haftterme dominiert, während bei großen Feldstärken die Anregung in das Leitungsband als dominierend zu betrachten ist. Nachdem die Bestrahlung abgeschaltet worden war und die Leitfähigkeit nahezu einen Gleichgewichtszustand erreicht hatte, wurde die Probe mit einer Heizgeschwindigkeit von  $0,03^\circ\text{K}/\text{sec}$  erwärmt.

Die bei einer Feldstärke  $E=12\text{ V/cm}$  erhaltene TSS-Kurve zeigt Kurve 1 der Abb. 1. Wie ersichtlich, erreicht der TSS bei den Temperaturen  $T_1=148^\circ\text{K}$  und  $T_2=173^\circ\text{K}$  Maximalwerte. Es ist

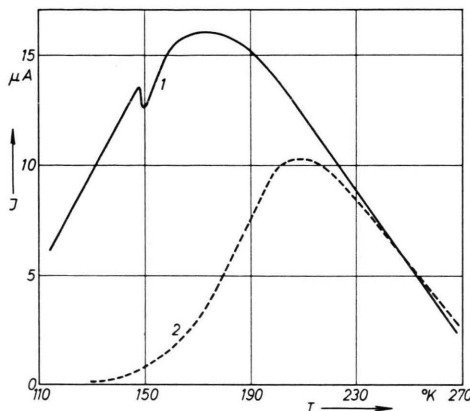


Abb. 1. TSS-Kurven von polykristallinem trigonalem Selen bei kleinen Feldstärken. Kurve 1 nach Bestrahlung bei  $12\text{ V/cm}$  Feldstärke, Kurve 2 nach Bestrahlung bei  $550\text{ V/cm}$  Feldstärke.

zu bemerken, daß bei Anwendung größerer elektrischer Feldstärken von etwa  $100$  bis  $400\text{ V/cm}$  das bei  $148^\circ\text{K}$  erhaltene erste Maximum verschwindet und nur ein Maximum bei einer von  $T_2=173^\circ\text{K}$  kaum verschiedenen Temperatur zu finden ist.

Wenn wir im Gegensatz zu den beschriebenen Versuchen, wo das elektrische Feld von  $12\text{ V/cm}$  während der ganzen Dauer der Messung angelegt blieb, eine Feldstärke von  $E_1=550\text{ V/cm}$  anwandten, die nach dem Abschalten der Bestrahlung bzw. dem schnellen Abfall des Photostromes auf  $E_2=12\text{ V/cm}$  reduziert wurde, so erhielten wir die Kurve 2 der Abb. 1. Diese zeigt ein Maximum bei  $T_3=210^\circ\text{K}$ . Die dem Maximum entsprechende Temperatur zeigte kaum Unterschiede, wenn die Feldstärke  $E_2$  nach der Bestrahlung auf  $10$  bis  $300\text{ V/cm}$  reduziert wurde. Nach Bestrahlung bei der konstanten Temperatur  $110^\circ\text{K}$  und mit entsprechender Wahl der Feldstärke konnten an den TSS-Kurven drei verschiedene Maxima bei den Temperaturen  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$  erzeugt werden, was

auf das Vorhandensein von dreierlei Hafttermen schließen läßt.

Falls bei der Messung die Feldstärke von  $550\text{ V/cm}$  auch nach der Bestrahlung (bzw. dem Abfall des Photostromes) weiter beibehalten wurde, so entstand die in Abb. 2 dargestellte TSS-Kurve. Dieser

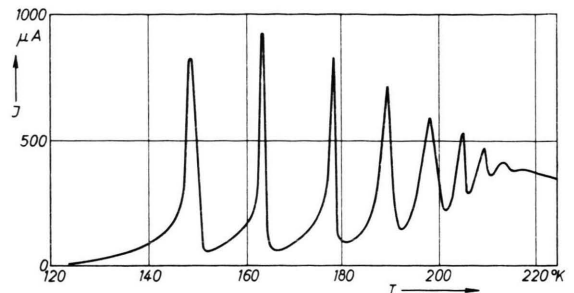


Abb. 2. „Oszillierende“ TSS-Kurve von polykristallinem trigonalem Selen bei  $550\text{ V/cm}$  Feldstärke gemessen.

„oszillierende“ Verlauf der Kurve läßt auf das Vorhandensein eines Termspektrum schließen. Um das Auftreten dieses „oszillierenden“ TSS zu klären, wurde unter denselben Versuchsbedingungen wie in Abb. 2 auch eine „Stufen“-TSS-Kurve aufgenommen. Diese in Abb. 3 als  $\lg \sigma$  über  $1/T$  dargestellte Kurve wurde in der Weise erhalten, daß die Probe nach dem Erreichen eines Maximums jedesmal abgekühlt wurde.

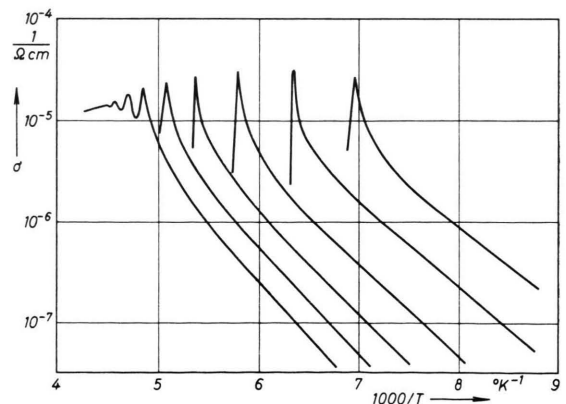


Abb. 3. „Oszillierende“ Stufen-TSS-Kurve von polykristallinem trigonalem Selen bei  $550\text{ V/cm}$  Feldstärke.

Die verlängerten geraden Abschnitte der Stufen-TSS-Kurven haben bei  $1/T=0$  einen gemeinsamen Schnittpunkt, der für die untersuchte massive trigonale polykristalline Selenproben den zu diesem Punkte gehörenden Leitfähigkeitswert  $\sigma_0=8 \cdot 10^{-1}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  ergibt. Mit diesem Werte

$T$ (°K)	144	157	173	186	196	206	212	218	223
$E_T$ (eV)	0,125	0,137	0,151	0,164	0,177	0,186	0,196	0,202	0,208
$\Delta E$ (eV)	0,147	0,160	0,178	0,192	0,203	0,215	—	—	—

von  $\sigma_0$  und der bei Zimmertemperatur gemessenen Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu = 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  wurde unter Verwendung von  $\sigma_0 = N_v e \mu$  die effektive Zustandsdichte im Valenzband zu  $N_v = 5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  berechnet. Dieser Wert stimmt mit dem von GOBRECHT und TAUSEND<sup>7</sup> für Selen-einkristalle angegebenen  $N_v = 8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  angesichts der Verschiedenheit der Proben gut überein.

Aus obigen Daten und den TSS-Kurven konnten wir mit der Formel<sup>8</sup>

$$E_T = k T_m \ln(N_v e \mu / \sigma_m)$$

die Hafttermtiefen errechnen. Hier bedeutet  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T_m$  bzw.  $\sigma_m$  die zum Leitfähigkeitsmaximum gehörende Temperatur bzw. Leitfähigkeit,  $e$  die Elementarladung und  $\mu$  die Ladungsträgerbeweglichkeit bei  $T = T_m$ . Statt der letzteren wurde aber bei der Berechnung der bei Zimmertemperatur gemessene oben erwähnte Wert verwendet.

Auf diese Weise ergaben sich zu den drei Maxima der in Abb. 1 dargestellten TSS-Kurven die Hafttermtiefen  $E_{T_1} = 0,131 \text{ eV}$ ,  $E_{T_2} = 0,150 \text{ eV}$  und  $E_{T_3} = 0,190 \text{ eV}$ , die mit den in der Literatur<sup>2,4</sup> für polykristallines trigonales Selen angeführten Werten gut übereinstimmen. Die zu den Maxima der „oszillierenden“ TSS-Kurven (Abb. 2 und 3) gehörenden Temperaturen und die entsprechenden Hafttermtiefen des Termspektrums sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Die Tabelle enthält auch die aus den aufsteigenden linearen Abschnitten der einzelnen Stufen mit der Formel  $\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/kT}$  berechneten Werte der thermischen Aktivierungsenergie  $\Delta E$ , die von den entsprechenden Werten von  $E_T$  etwas abweichen. Möglicherweise ließen sich diese Abweichungen mit Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit noch verringern.

Bei Verwendung von höheren Feldstärken als 550 V/cm (bis 1500 V/cm) erhielten wir der „oszillierenden“ TSS-Kurve der Abb. 2 ähnliche Kurven; die Maxima verschoben sich aber zu höheren Temperaturen, während ihre Zahl abnahm. Die Hüllkurven der Maxima in Abb. 2 und Kurve 1 in Abb. 1 zeigen einen nahezu gleichen Verlauf. Da nach<sup>4</sup> bei den TSS-Kurven des trigonalen polykristallinen Selen im Temperaturintervall 150°K bis 200°K ein für Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) charakteristisches flaches Maximum auftritt, ist es möglich, daß die Hafttermtiefen des zur „oszillierenden“ TSS-Kurve gehörenden Termspektrums wie auch die drei Hafttermtiefen der Abb. 1 mit der Gegenwart von  $\text{O}_2$  zusammenhängen.

Weitere Untersuchungen zur Deutung der „oszillierenden“ TSS-Kurven und deren Verschiebung bei Anwendung höherer Feldstärken sind im Gange.

Der Verfasser ist Herrn Professor A. BUDÓ, Direktor des Instituts, für ein förderndes Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

<sup>7</sup> H. GOBRECHT u. A. TAUSEND, Proc. Intern. Conf. Physics of Semiconductors, Paris 1964, p. 1189.

<sup>8</sup> R. H. BUBE, Photoconductivity of Solids, J. Wiley, New York-London 1960.