

# Untersuchungen zum Kristallisationsprozeß in Selenpreßkörpern

J. KISPÉTER, L. GOMBAY und J. LANG

Institut für Experimentalphysik der Attila-József-Universität, Szeged

(Z. Naturforsch. 27 a, 1124—1126 [1972]; eingegangen am 4. September 1971)

The crystallization of compressed selenium was investigated by measurements of the spectral dependence of the photocurrent and of the thermally stimulated current (TSC). A comparison of these results with X-ray diffraction patterns indicates that the maxima of the photocurrent and trap depth calculated from TSC measurements depend on changes in crystallization rate and increase in particle size.

Untersuchungen über die Kristallisation des Selen geben wichtige Hinweise auf den bisher ungeklärten Leitungsmechanismus des trigonalen Selen. Der in relativ großen Mengen ( $10^{+18} - 10^{+19}$  Moleküle  $O_2/cm^3$ ) vorhandene inaktive Sauerstoff<sup>1</sup> spielt hierbei eine große Rolle. Über die während der Kristallisation des Selen auftretenden Strukturänderungen, Änderungen der elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften, der Viskosität usw.<sup>2-4</sup>, sowie die Wirkung des Sauerstoffs auf die elektrischen Eigenschaften<sup>5,6</sup> liegen schon zahlreiche Publikationen vor.

Bei der Untersuchung der Kristallisation von Selen-Preßkörpern fanden wir Zusammenhänge zwischen der Röntgen-Beugung und den elektrischen Eigenschaften<sup>7</sup>. Sie zeigen, daß der Kristallisationsprozeß aus zwei Hauptphasen besteht, nämlich aus der Keimbildung mit beginnender Kristallisation und nach deren Beendigung, wenn der amorphe Anteil im wesentlichen verschwunden ist, aus der Zunahme der Kristallitgröße. Dazwischen liegt eine Übergangsphase. Diese Phasen unterscheiden sich auch durch ihre elektrischen Eigenschaften. Im folgenden wird von weiteren Messungen an den in<sup>7</sup> beschriebenen Selen-Preßkörpern verschiedenen Kristallisationsgrades berichtet. Es wurden die spektrale Empfindlichkeit der Photoleitung und der thermostimulierte Strom (TSS) gemessen.

## Experimentelle Methoden

Nähere Angaben über die Herstellung der aus Selen von 99,996% Reinheit gepreßten Proben sind in unserer früheren Mitteilung<sup>7</sup> zu finden.

a) Die spektrale Abhängigkeit der Photoströme wurde bei Zimmertemperatur im Wellenlängengebiet

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. KISPÉTER, József Attila Tudományegyetem, Kísérleti Fizikai Intézet, Dóm tér 9, Szeged, Ungarn.

400—1000 nm mit 25 V/cm Feldstärke mittels eines Zeiss-Monochromators Typ SPM-1 gemessen; die Bandbreite des monochromatischen Lichtes war  $\Delta\lambda = 5$  nm; als Lichtquelle diente eine 100 Watt elliptische Wolframspirallampe. Der Photostrom  $I$  wurde mit einem empfindlichen Mikroamperemeter gemessen und auf gleiche Belichtungsenergie umgerechnet.

b) Zur Messung des TSS wurden die Selenproben in einem Kryostat von  $10^{-2}$  Torr bei 130 °K und 25 V/cm Feldstärke mit einer 50 Watt Joddampfampe 5 Minuten lang, nahezu bis zum Sättigungswert des Photostromes belichtet und 5 Minuten im Dunkeln gehalten, dann die Temperatur mit 0,1 Grad/Sekunde erhöht und der TSS mit einem XY-Schreiber (Endim 2200/1) registriert.

Es stellte sich heraus, daß die Feldstärke keinen Einfluß auf die TSS ausübte; es wurden identische TSS-Kurven erhalten, auch wenn das Abkühlen und die Belichtung der Proben in kurzgeschlossenem Zustand erfolgte.

## Ergebnisse

a) Die typische spektrale Abhängigkeit der Photoströme der Selenproben ist in Abb. 1 dargestellt. Die mit Selenproben von verschiedenen Kristallisationszuständen aufgenommenen Kurven zeigen jeweils den gleichen Verlauf. Auch die Maxima der verschiedenen Kurven liegen bei der gleichen Wellenlänge 760 nm. Die aus dem Maximum der Photoströme berechnete Aktivierungsenergie, 1,62 eV, entspricht der Breite der verbotenen Zone des trigonalen Selen.

In Abb. 2 sind die Höhen der bei 760 nm auftretenden Maxima der Photoströme in Abhängigkeit von der jeweiligen Kristallisationstemperatur  $T$  dargestellt, auf der die Probe 30 Minuten<sup>8</sup> lang gehalten wurde<sup>7</sup>. Es zeigt sich, daß der Photostrom bei höheren Kristallisationstemperaturen zwar stetig zunimmt, die Zunahme mit der Temperatur jedoch nicht gleichmäßig ist. Die Kurve besteht aus zwei stärker ansteigenden Abschnitten mit einem dazwi-



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.

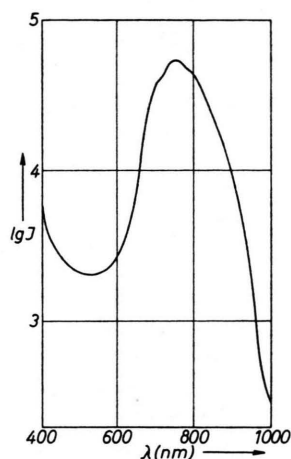


Abb. 1. Typische spektrale Abhängigkeit der Photoströme in Selenpreßkörpern.

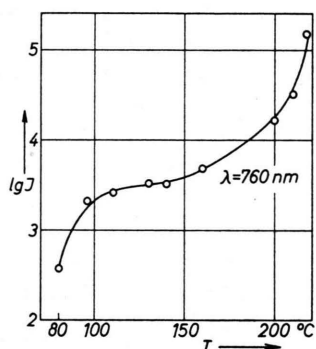


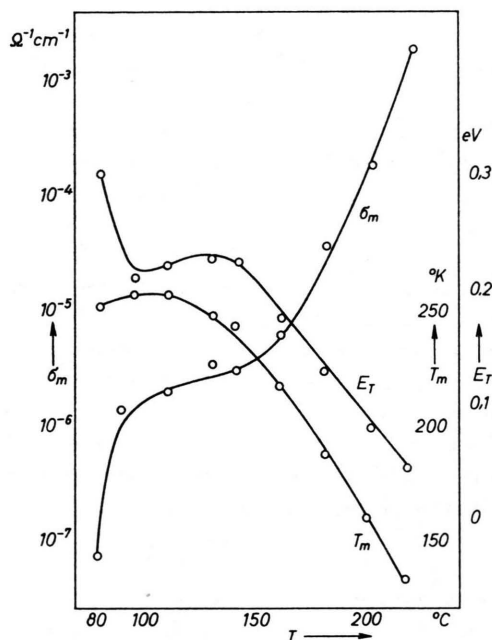
Abb. 2. Abhängigkeit der bei 760 nm auftretenden Maxima der Photoströme von der Kristallisationstemperatur.

schen liegenden Übergangsgebiet. Unter Hinzunahme der Röntgen-Diffraktionsmessungen<sup>7</sup> erkennt man, daß der Photostrom den gleichen Kurvenverlauf aufweist, wie man ihn durch Superposition des Kristallisationsgrades und der Kristallitgröße als Funktion der Kristallisationstemperatur erhält.

b) Die an Selenproben von verschiedenen Kristallisationszuständen durchgeführten Messungen ergaben in allen Fällen Kurven mit nur einem Maximum. In der Nähe des TSS-Maximums ist der Dunkelstrom im Vergleich mit dem TSS um mehrere Größenordnungen kleiner.

Die Auswertung des TSS wurde nach BUBE<sup>9</sup> durchgeführt, d. h. es wurde angenommen, daß das Quasi-Fermi-Niveau – in unserem Falle auf Löcher bezogen – mit der Hafttermtiefe zusammenfällt. So kann aus der von Kurve 1 ablesbaren maximalen Leitfähigkeit und der dazugehörigen Temperatur  $T_m$  mit Benützung der Lochbeweglichkeit für Zimmertemperatur die Hafttermtiefe  $E_T$  berechnet werden.

Die an Selenproben von verschiedenen Kristallisationszuständen gemessenen charakteristischen TSS-Werte  $\sigma_m$  und  $T_m$ , sowie die daraus berechneten Hafttermtiefen  $E_T$  sind in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur in Abb. 3 dargestellt.

Abb. 3. Leitfähigkeit  $\sigma_m$ , Temperatur des Maximums  $T_m$  und Hafttermtiefe  $E_T$  in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur der Selenproben.

Die Änderung der  $\sigma_m$ -Werte mit der Kristallisationstemperatur (Abb. 3, Kurve  $\sigma_m$ ) stimmt sowohl in der Größenordnung als auch im Gang der Kurve mit der Änderung der bei Zimmertemperatur gemessenen Leitfähigkeit gut überein<sup>7</sup>. Die zu den verschiedenen  $\sigma_m$  gehörenden  $T_m$ -Werte (Abb. 3, Kurve  $T_m$ ) nehmen nach einem nahezu konstanten Übergangsgebiet zwischen 80 °C–110 °C mit zunehmender Kristallisationstemperatur nahezu linear ab. Die Hafttermtiefe (Abb. 3, Kurve  $E_T$ ) zeigt einen steilen Abfall von dem Wert 0,32 eV bei 80 °C. Im Temperaturintervall 90 °C–140 °C ist sie nahezu konstant. Oberhalb 140 °C nimmt die Hafttermtiefe linear ab und erreicht im vollkommen kristallisierten Zustand des trigonalen Selen einen Wert von 0,05 eV.

### Diskussion

Auch die neuen Versuchsergebnisse stehen im Einklang mit den Ergebnissen der Röntgen-Diffraktions-

messungen<sup>7</sup>. Die Struktur-Untersuchung zeigte nämlich, daß die Kristallisation des Selen in zwei Abschnitten verläuft. Der erste Abschnitt verläuft bis zur Sättigung des Kristallisationsgrades, d. h. bis etwa 160 °C, während für den zweiten Abschnitt eine starke Zunahme der Kristallitgröße bezeichnend ist. Dieses Ergebnis deutet aber darauf hin, daß erst bei höheren Temperaturen (bzw. längeren Temperzeiten als 30 min) die Kornvergrößerung thermisch aktiviert werden kann. Dieser Prozeß, der einsetzt, nachdem der größte Teil der amorphen Substanz in den kristallinen Zustand überführt wurde, wird als sekundäre Kristallisation bezeichnet. Die Kinetik der sekundären Kristallisation ist bei organischen polymeren Substanzen<sup>10</sup>, aber auch beim Selen eingehend untersucht worden<sup>11</sup>. Nach CRYSTAL<sup>11</sup> soll beim Selen die Kristallitvergrößerung durch Zusammenschluß lamellenartig gefalteter Ketten zustande kommen. Im ersten Abschnitt sind aber wiederum zwei Phasen zu unterscheiden. In der ersten Phase (bis etwa 110 °C) steigen infolge der raschen Zunahme des Kristallisationsgrades die Maxima der Photoströme (Abb. 2) und die elektrische Leitfähigkeit<sup>7</sup> rasch an, während die Hafttermtiefe  $E_T$  (Abb. 3) stark abnimmt. In der zweiten Phase (von 110 bis 160 °C) zeigen die erwähnten Parameter viel geringere Änderungen. Die erneute Zunahme der Maxima des Photostromes, die ansteigende elektrische Leitfähigkeit und die abnehmende Hafttermtiefe erfolgt in einem Temperaturbereich, in dem

auch ein starkes Anwachsen der Kristallite zu beobachten ist.

Das gemeinsame Merkmal dieser Messungen ist also, daß starke Änderungen des Photostromes, der elektrischen Leitfähigkeit und der Hafttermtiefe dort auftreten, wo eine Änderung der Struktur zu verzeichnen ist. Es ist aber auch durchaus denkbar, daß außer den strukturellen Änderungen der in den Proben befindliche Sauerstoff eine entscheidende Rolle spielt. Nach ABDULLAEW<sup>12</sup> soll nämlich der im amorphen Zustand inaktive Sauerstoff bei dem Übergang in die trigonale Phase aktiviert werden. Durch diesen Vorgang sollen die Akzeptorniveaus geschaffen werden, die für die p-Leitung des Selen verantwortlich zu machen sind. Die starke Änderung der Hafttermtiefe, des Photostromes bzw. der elektrischen Leitfähigkeit während der primären und möglicherweise auch bei der sekundären Kristallisation wären dann auf die Aktivierung des Sauerstoffs und der damit verbundenen Schaffung neuer Akzeptorniveaus zurückzuführen. Zur endgültigen Klärung dieser Annahme sind aber noch weitere Messungen erforderlich.

Herrn Prof. I. KETSKEMÉTY, Direktor des Instituts für experimentelle Physik, sind wir für sein Interesse an der Arbeit, Herrn Prof. H. GOBRECHT, Direktor des II. Physikalischen Instituts der Technischen Universität Berlin, für seine wertvollen Bemerkungen zu Dank verpflichtet.

<sup>1</sup> G. B. ABDULLAEW, S. I. MECHTIEWA, G. M. ALIEW, D. SH. ABDINOW u. T. G. KERIMOWA, Phys. Stat. Sol. **16**, K 31 [1966].

<sup>2</sup> J. KISPÉTER, L. GOMBAY u. J. LANG, Acta Phys. Chem. Szeged **12**, 27 [1966].

<sup>3</sup> P. H. KECK, J. Opt. Soc. Amer. **42**, 221 [1952].

<sup>4</sup> H. P. D. LANYON, The Physics of Selenium and Tellurium, Pergamon Press, New York 1969, p. 205.

<sup>5</sup> F. ECKART, Phys. Stat. Sol. **2**, K 23 [1962].

<sup>6</sup> P. KOZYREW, Fiz. Tverd. Tela **1**, 113 [1959].

<sup>7</sup> J. KISPÉTER, P. GADÓ, L. GOMBAY u. J. LANG, Acta Phys. Chem. Szeged **17**, 25 [1971].

<sup>8</sup> Bei 217 °C scheint die thermische Formierung in 30 Minuten zu einem optimalen Kristallisationszustand zu führen. Bei anderen Temperaturen bedeuten die 30 Minuten nicht die optimale Formierungszeit. Dieselbe Zeitdauer wurde nur der besseren Vergleichbarkeit halber benützt.

<sup>9</sup> R. H. BUBE, J. Chem. Phys. **23**, 18 [1955].

<sup>10</sup> W. BANKS, M. GORDON, R.-J. ROE u. A. SHARPLES, Polymer **4**, 61 [1962].

<sup>11</sup> R. G. CRYSTAL, J. Polym. Sci. A-2 **8**, 2153 [1970].

<sup>12</sup> G. B. ABDULLAEW, S. I. MECHTIEWA, D. SH. ABDINOW u. G. M. ALIEW, Fiz. Tech. Poluprov **1**, 519 [1967].