

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 Selens. Der in relativ großen Mengen ($10^{18} - 10^{19}$ Moleküle O_2/cm^3) vorhandene inaktive Sauerstoff¹ spielt hierbei eine große Rolle. Über die während der Kristallisation des Selens auftretenden Strukturänderungen, Änderungen der elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften, der Viskosität usw.²⁻⁴, sowie die Wirkung des Sauerstoffs auf die elektrischen Eigenschaften^{5, 6} liegen schon zahlreiche Publikationen vor.

Bei der Untersuchung der Kristallisation von Selen-Preßkörpern fanden wir Zusammenhänge zwischen der Röntgen-Beugung und den elektrischen Eigenschaften⁷. 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 7 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 gepräbten Proben sind in unserer früheren Mitteilung⁷ zu finden.

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

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. KISPÉTER, József Attila Tudományegyetem, Kisérleti 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 Joddampflampe 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 ausübt; 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 Selens.

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 Minuten⁸ lang gehalten wurde⁷. 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 digitized 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.

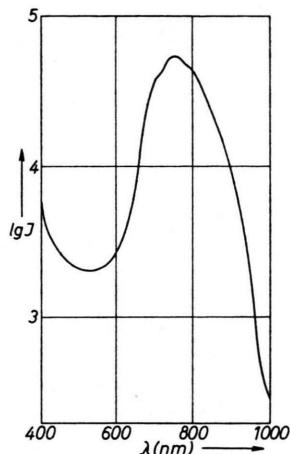


Abb. 1. Typische spektrale Abhängigkeit der Photoströme in Selenpreßkörpern.

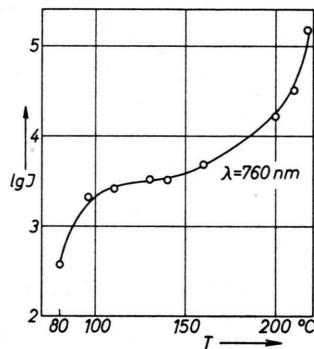


Abb. 2. Abhängigkeit der bei 760 nm auftretenden Maxima der Photoströme von der Kristallisationstemperatur.

schen liegenden Übergangsgebiet. Unter Hinzunahme der Röntgen-Diffraktionsmessungen⁷ 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 durchgeföhrten 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 BUBE⁹ durchgeföhr, 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 σ_m und T_m , sowie die daraus berechneten Hafttermtiefen E_T sind in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur in Abb. 3 dargestellt.

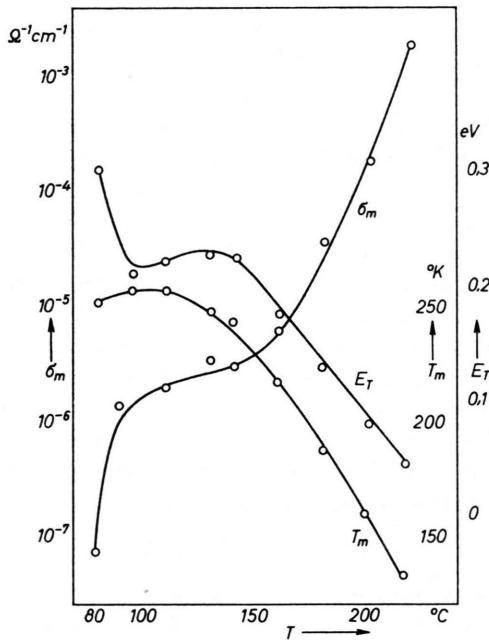


Abb. 3. Leitfähigkeit σ_m , Temperatur des Maximums T_m und Hafttermtiefe E_T in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur der Selenproben.

Die Änderung der σ_m -Werte mit der Kristallisationstemperatur (Abb. 3, Kurve σ_m) stimmt sowohl in der Größenordnung als auch im Gang der Kurve mit der Änderung der bei Zimmertemperatur gemessenen Leitfähigkeit gut überein⁷. Die zu den verschiedenen σ_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 Selens einen Wert von 0,05 eV.

Diskussion

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

messungen⁷. Die Struktur-Untersuchung zeigte nämlich, daß die Kristallisation des Selens 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 Substanzen¹⁰, aber auch beim Selen eingehend untersucht worden¹¹. Nach CRYSTAL¹¹ 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 Photostrome (Abb. 2) und die elektrische Leitfähigkeit⁷ 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

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

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

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

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

⁵ F. ECKART, *Phys. Stat. Sol.* **2**, K 23 [1962].

⁶ P. KOZYREW, *Fiz. Tverd. Tela* **1**, 113 [1959].

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

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 ABDULLAEW¹² 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 Selens 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.

⁸ 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 Zeitspanne wurde nur der besseren Vergleichbarkeit halber benutzt.

⁹ R. H. BUBE, *J. Chem. Phys.* **23**, 18 [1955].

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

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

¹² G. B. ABDULLAEW, S. I. MECHETIEWA, D. SH. ABDINOW u. G. M. ALIEW, *Fiz. Tech. Poluprow* **1**, 519 [1967].