

# BESTIMMUNG DER BROMDOTIERUNG IN SELENSCHICHTEN MITTELS RADIOAKTIVER ISOTOPE

Von

J. LANG, J. KISPÉTER, F. SIROKMÁN\* und L. GOMBAY

Institut für Experimentalphysik der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 14. Mai, 1969)

Die Methode der radioaktiven Isotope wurde zum Verfolgen der Änderungen der Bromdotierung von Selenschichten während des Vakuumaufdampfens und der Wärmebehandlung benützt. Nach den Versuchsergebnissen werden in die fertigen Selenschichten nur etwa 2 bis 20% der eingetragenen Bromdotierung eingebaut. Der Einbau wird von dem Vakuum und der Temperatur der Trägerplatte während des Aufdampfens nur in geringem Maße beeinflusst.

## Einleitung

Bei der Untersuchung der Halbleitereigenschaften von Selenschichten ist es oft nötig, außer dem Ausmaße der Halogendotierung auch die verschiedenen Phasen der Herstellung der Schicht auftretenden Änderungen der Dotierung zu verfolgen. Während des Vakuumaufdampfens bzw. der darauffolgenden Wärmebehandlung ist nämlich erfahrungsgemäß mit bedeutenden Verlusten der Halogendotierung zu rechnen, wie es z.B. die Leitfähigkeitsmessungen zeigen [1].

Zum Nachweis des Halogengehaltes im Selen sind mehrere, hauptsächlich chemische oder spektroskopische [2] Verfahren bekannt, die den Nachweis sehr kleiner Halogenmengen ermöglichen, doch den Nachteil aufweisen, daß ihre Anwendung meistens zur Zerstörung des Präparates führt. Eine sehr empfindliche und zerstörungsfreie Methode ist die Neutronen-Aktivierungs-Analyse [3], die aber eine ziemlich komplizierte Versuchstechnik voraussetzt. Deshalb wendeten wir zur schnellen Bestimmung des Halogengehaltes in den einzelnen Phasen der Herstellung das vielleicht weniger empfindliche, doch für den genannten Zweck besser entsprechende Verfahren der radioaktiven Isotope an.

## Experimentelles

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Schichten wurde mit Brom von bekannter Konzentration dotiertes Selen gebraucht. Als Spurelement wurde dem Brom trägerstoffreies  $\gamma$ -strahlendes  $\text{Br}^{82}$  in einer zur Erreichung der nötigen Aktivität nötigen Menge beigemischt. Aus Lösungen des aktiven und inaktiven Broms

\* Institut für Radiochemie der Attila József-Universität, Szeged.

in  $\text{CCl}_4$  wurde eine Stammlösung von bekannter Aktivität hergestellt und zur Erzeugung der gewünschten Bromdotierung benützt. (Die Bromkonzentration der Stammlösung wurde auch mit anderen, titrimetrischen Methoden kontrolliert.)

Die Selschichten wurden auf Al-Plättchen vom  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  durch Vakuumaufdampfen aufgetragen; die Wärmebehandlung erfolgte in einem Ofen bei  $110^\circ\text{C}$  bzw.  $210^\circ\text{C}$  in Luftatmosphäre. Die Dicke der Selschicht betrug etwa  $50\mu$ .

Die Aktivität des Ausgangsstoffes bzw. der Schichten wurde in einem Behälter aus Blei mit einem  $\gamma$ -Scintillator, mit Hilfe eines Zählers (Typ Gamma NC-104) bestimmt.

### Versuche und Ergebnisse

Das Selen wurde mit einer Bromdotierung von  $4 \cdot 10^{-3}$  bis 4 Atomgew.% versehen, indem die entsprechende Menge der Stammlösung bei allen Konzentrationen bis zum selben Volumen mit  $\text{CCl}_4$  ergänzt, auf das Selen gegossen, und dann das  $\text{CCl}_4$  bis zur Gewichtsbeständigkeit verdampft wurde. Von dem dotierten Selen und der zum Dotieren gebrauchten Bromlösung wurden Muster genommen und ihre spezifische Aktivität ( $I$  bzw.  $I_0$ ) gemessen.

Wird die Aktivität der zum Dotieren gebrauchten Bromlösung als 100% betrachtet, so kann die dem eingebauten Brom entsprechende relative Aktivität ( $I/I_0$ ) in Prozenten ausgedrückt werden. Fig. 1 zeigt die Menge des eingebauten Broms in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration. Wie aus der Figur ersichtlich, bleiben bei der angewandten Dotierungsmethode und sehr kleinen Konzentrationen

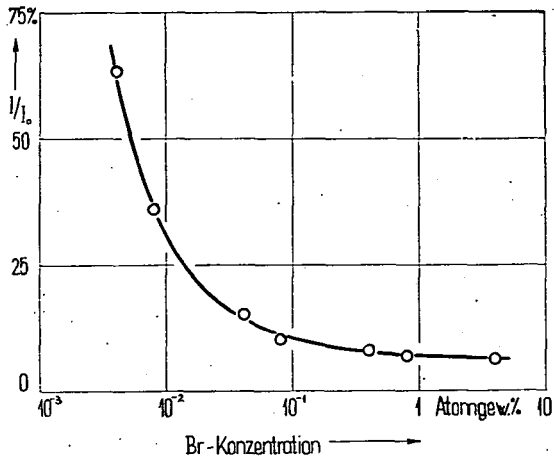


Fig. 1. Bromverluste bei der Dotierung des Selen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad

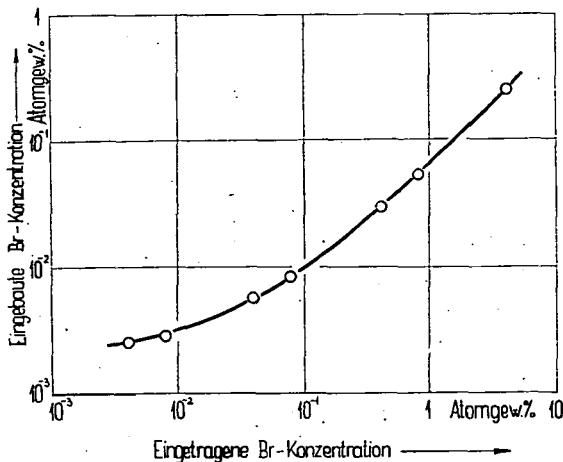


Fig. 2. Zusammenhang zwischen den eingetragenen und in die Selschicht eingebauten Brommengen

nahezu  $2/3$  des eingetragenen Broms im Selen gebunden, bei höheren Konzentrationen dagegen nur 10—15%; die Kurve nähert sich asymptotisch dem 5% entsprechenden Wert. Es ist anzunehmen, daß die eingebaute Brommenge sich einem Sättigungswerte

nähert, so daß der Einbau des Broms bei kleineren Konzentrationen fast vollständig ist, während bei höheren Konzentrationen nur ein kleinerer Teil des eingetragenen Broms eingebaut wird. Fig. 2 zeigt den Zusammenhang zwischen dem eingetragenen und dem wirklichen Bromgehalt in einem doppelt-logarithmischen Koordinatensystem.

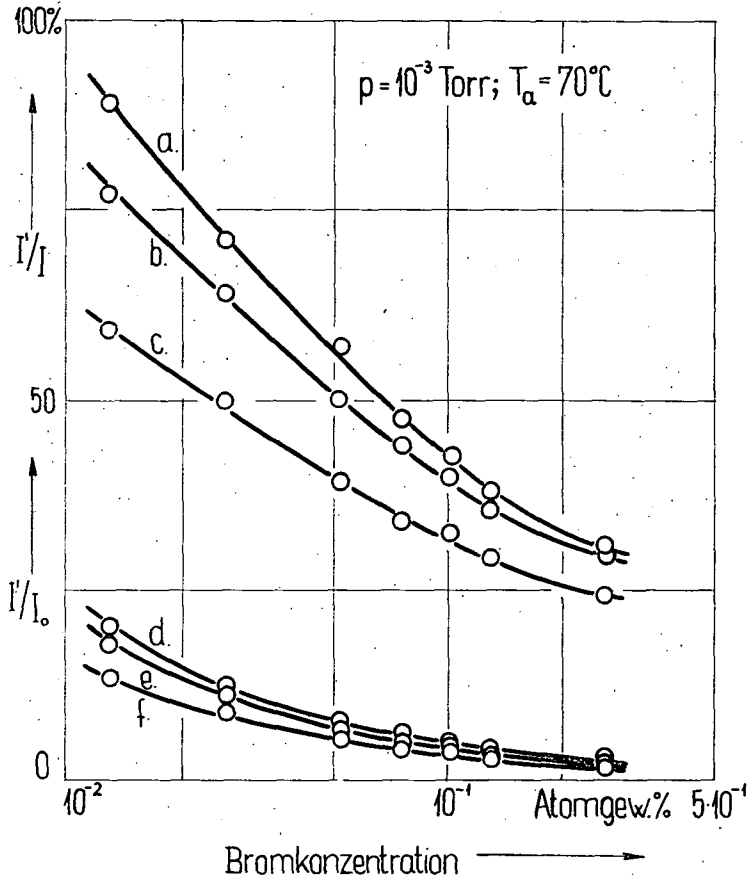


Fig. 3. Bromverluste während des Aufdampfens und der Wärmebehandlungen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad

Fig. 3 stellt die Abnahme der Dotierung (bzw. der relativen Aktivität  $I'$ ) während des Aufdampfens (Kurve a) bzw. während der Wärmebehandlung bei  $110^\circ\text{C}$  und  $210^\circ\text{C}$  (Kurve b und c) auf die Aktivität vor dem Aufdampfen ( $I$ ) bezogen, in dem Konzentrationsgebiet von  $1,3 \cdot 10^{-2}$  bis  $2,6 \cdot 10^{-1}$  Atomgew.% dar. Die Temperatur  $T_a$  der Trägerplatte und der Druck ( $p$ ) während des Aufdampfens waren in unseren Messungen bei allen Konzentrationen identisch.

Die Abnahme des Halogengehaltes ist auch während des Aufdampfens bedeutend und wächst mit zunehmender Konzentration. Der Bromgehalt der Selen-

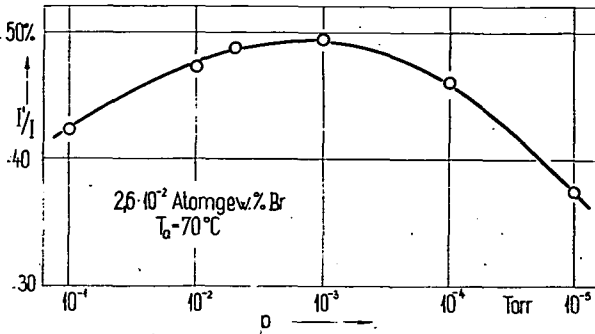


Fig. 4. Abhängigkeit der Bromverluste vom Vakuum während des Aufdampfens

von der Ausgangsdotierung bloß 2 bis 20% Brom in die aufgedampfte und getemperte Selschicht eingebaut, und zwar sind die Verluste vom Dotierungsgrad abhängig.

Fig. 4 zeigt die Änderung des Bromgehaltes als Funktion des Vakuums während des Aufdampfens bei einer gegebenen Dotierungskonzentration und Temperatur  $T_a$ . Die Kurve hat in der Nähe vom  $10^{-3}$  Torr ein flaches Maximum.

In Fig. 5 ist der Bromgehalt der bei verschiedenen Trägerplattentemperaturen  $T_a$  aufgedampften Schichten in Prozenten des Ausgangsstoffes dargestellt. Mit Zunahme der Temperatur  $T_a$  nimmt auch die eingebaute Halogenmenge zu. Eine Erklärung für diesen Umstand kann darin gesucht werden, daß die Keimbildung bzw. die Kristallisation, und damit die Aufspaltung der geschlossenen Ketten des amorphen Selsens schon bei 50–60 °C beginnt, was den Einbau der Halogenatome begünstigt.

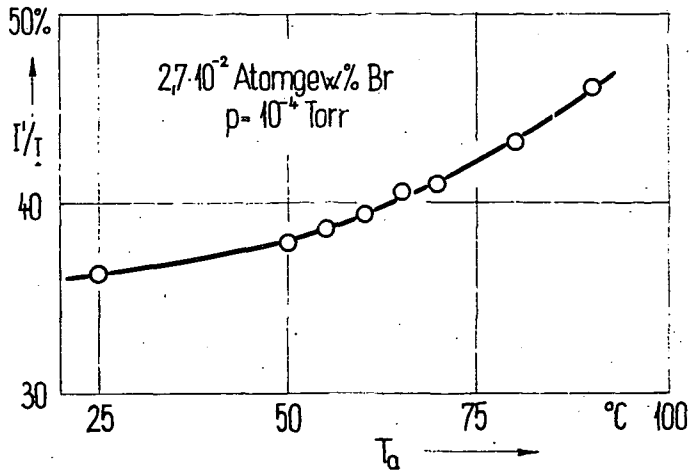


Fig. 5. Abhängigkeit der Bromverluste von der Temperatur der Trägerplatte während des Aufdampfens

schicht wird durch die Wärmebehandlung bei 110 °C nicht bedeutend beeinflusst (die Änderung beträgt im Durchschnitt etwa 5%), in der Nähe des Schmelzpunktes des Selsens (210 °C) ist die Abnahme durchschnittlich 10–12% und nimmt bei kleineren Konzentrationen merklich zu. Die Kurven *d*, *e*, *f* zeigen die vorerwähnten Resultate auf  $I_0$  bezogen. In dem untersuchten Dotierungsbereich werden also

Wie es durch obige Messungen gezeigt wird, ist die Methode der radioaktiven Isotope zum Nachweis des Dotierungsgrades sowie der Änderungen des Selengehaltes in verschiedenen Phasen der Herstellung der Schichten gut anwendbar. Die Genauigkeit der Methode entspricht — mit Benützung der durch die kurze Halbwertszeit bedingten und anderer üblichen Korrekturen — derjenigen der in der Einleitung erwähnten anderen Methoden. Ihre Empfindlichkeit ermöglicht es, Änderungen der Bromkonzentration von  $10^{-4}$  Atomgew.% Größenordnung nachzuweisen.

\* \* \*

Die Verfasser sind Herrn Professor **A. BUDÓ**, Direktor des Instituts, für sein förderndes Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Ferner wünschen sie der Gleichrichterfabrik „KONVERTA“ ihren Dank für die Unterstützung der Arbeit auszudrücken.

#### Literatur

- [1] *Gombay, L., J. Gyulai, J. Kispéter, J. Lang: Acta Phys. et Chem. Szeged 8, 30 (1962). J. Lang, J. Kispéter, L. Gombay: Ibid. 12, 103 (1966).*
- [2] *Iwantscheff, G.: Angew. Chem. 62, 361 (1950).*
- [3] *Gobrecht, H., W. Bock—Werthmann, A. Tauseñd, P. Brätter, G. Willers: Internat. J. Appl. Radiation Isotopes 16, 655 (1965).*

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ БРОМА В СЛОЯХ СЕЛЕНА МЕТОДОМ МЕЧЕННЫХ АТОМОВ

*Й. Ланг, Й. Кишпетер, Ф. Широцман и Л. Гомбай*

Применился метод меченных атомов для наблюдения изменения примесей брома в слоях селена возникающего испарением в вакууме и под влиянием термической обработки. По экспериментальными данными в слой селена встроилось всего лишь 2—20% внесенных количество брома. На встроение брома в слой селена вакуум и температурная обработка во время испарения основной пластинки существенно не влияли.