

ZUR KRISTALLISIERUNG DES SELENS IN PRESSKÖRPERN

Von

J. KISPÉTER, P. GADÓ,* L. GOMBAY UND J. LANG

Institut für Experimentalphysik der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 9 Mai, 1970)

Es wurden die Zusammenhänge zwischen den aus Röntgendiffraktions- und elektrischen Messungen bestimmten Eigenschaften des Selen während des Kristallisationsprozesses in Preßkörpern untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Verhältnisse für die Kernbildung um 100 °C optimal sind, die elektrischen Parameter in der Nähe dieser Temperatur sowie bei 140 °C, an der Grenze der durch die Kernbildung und durch das Anwachsen der Kristallitgröße charakterisierten Phasen, Extremwerte aufweisen. In der Nähe des Schmelzpunktes, um 217 °C ist das starke Anwachsen der Kristallitgröße mit der Zunahme der Leitfähigkeit, der Lochkonzentration und der Beweglichkeit verbunden.

Wie bekannt, wird die Kristallisierung des Selen sowohl durch den Reinheitsgrad bzw. die eventuelle Dotierung, als auch durch die Wärmebehandlung empfindlich beeinflusst. In der Literatur sind zahlreiche Untersuchungen zu finden, die den Kristallisationsprozeß mit Röntgen- und Elektrondiffraktionsmethoden, sowie durch Messung der elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften verfolgen [1—4]. Es zeigt sich, daß der strukturelle Aufbau in der Ausbildung der elektrischen Eigenschaften des Selen eine entscheidende Rolle spielt; deshalb ist es nötig, bei der Untersuchung der Ausbildung des hexagonalen Selen aus der amorphen Phase die Untersuchung der Struktur mit derjenigen der elektrischen Eigenschaften zu verknüpfen [5—7].

Die vorliegende Arbeit verfolgt ein ähnliches Ziel, indem sie die Untersuchung der Röntgendiffraktion von massiven Selenproblem mit der Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft bei Zimmertemperatur während des Kristallisationsprozesses verbindet.

Als Ausgangsmaterial wurde Selen von 99,996% Reinheit benützt. Die Proben bestanden aus 1 mm dicken zylindrischen Preßkörpern, die aus amorphem Selenpulver mit 100 kp/cm² Druck hergestellt wurden. Die Proben wurden mit einer Heizgeschwindigkeit von 0,5 Grad/min auf die im Temperaturbereich von 80 °C bis 217 °C liegenden Meßtemperaturen aufgeheizt und für je 30 Minuten an der jeweiligen konstanten Meßtemperatur (mit 0,5 °C Genauigkeit) gehalten. Die Temperaturgrenzen der Untersuchungen waren durch das Temperaturgebiet beschränkt, in dem gut auswertbare Röntgendiffraktionsbilder erhalten werden konnten.

* Vereinte Glühlampen und Elektrizität A. G., Abteilung für Materialprüfung, Budapest

Die strukturellen und die elektrischen Eigenschaften wurden an denselben Proben untersucht. Um einen ohmschen Kontakt für die elektrischen Messungen zu sichern, wurden auf die polierte und in Natriumsulphit geätzte Oberfläche der aus den Preßkörpern ausgeschnittenen 5 mm breiten Proben Goldelektroden in 8 mm Entfernung aufgedampft.

Die Röntgenuntersuchungen wurden bei der mittels eines LiF-Einkristalls monochromatisierten Wellenlänge der Cu K_{α} Dublettlinie, mit einem Philipsschen registrierenden Röntgendiffraktometer durchgeführt.

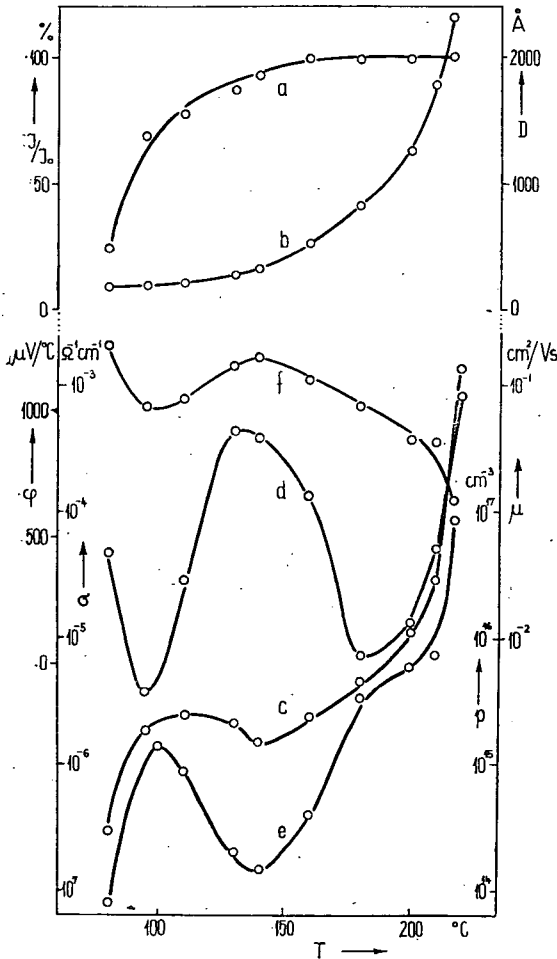


Fig. 1. Änderung des Kristallisierungsgrades III_0 (Kurve a), der Kristallitgröße D (Kurve b), der elektrischen Leitfähigkeit σ (Kurve c), der Thermokraft φ (Kurve d), der Lochkonzentration p (Kurve e) und der Lochbeweglichkeit μ (Kurve f) in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kristallisationsprozesses

Die Röntgenuntersuchungen dienen zur Bestimmung von zwei charakteristischen Daten: dem Kristallisationsgrad und der Kristallitgröße. Der Kristallisationsgrad wurde durch das Verhältnis der Integralintensität der (101)-Linie des kristallinen Selen in der untersuchten Probe zu der Integralintensität derselben Linie des bei 217 °C kristallisierten Materials bestimmt, wobei vorausgesetzt wird, daß dieses Verhältnis sich mit dem Kristallitgehalt der Probe linear ändert. Die Kristallitgröße wurde aus der Halbwertbreite der (101)-Linie mit dem Zusammenhang

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \Theta}$$

berechnet, wo λ die Wellenlänge, Θ den Bragg'schen Reflexionswinkel und B die Halbwertbreite der (101)-Linie des Selen im Vergleich mit der einer nahen Linie eines Silizium-Standards bedeutet.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde bei 1 V/cm Feldstärke gemessen, die Thermokraft mit Hilfe eines hochohmigen Clamann & Grahnert'schen Gleichstrom-Meßverstärkers für Temperaturdifferenzen von 2—3 °C bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß die effektive Masse der Löcher im p -leitenden Selen der Ruhemasse der Elektronen gleich ist, konnte aus der elektrischen

Leitfähigkeit und der Thermokraft die Konzentration und die Beweglichkeit bestimmt werden.

Die Resultate der Röntgendiffraktionsmessungen sowie die entsprechenden gemessenen und berechneten elektrischen Daten sind, in Abhängigkeit von der benützten Kristallisationstemperatur, in Fig. 1. dargestellt. Bei der in der beschriebenen Weise durchgeführten Kristallisation zeigt die Kurve des Kristallisationsgrades (Kurve *a*) von 80 °C an eine stark ansteigende Tendenz, bis sie bei etwa 140 °C einen Sättigungswert erreicht. Gleichzeitig zeigt die Kristallitgröße im Intervall von 80 °C bis 140 °C (Kurve *b*) nur eine geringfügige Änderung, während sie über 140 °C — zum Teil wohl auf Kosten der Anzahl der Kristallite, wie es Kurve *a* und Fig. 3. in [7] zeigt — stark anwächst.

Die elektrische Leitfähigkeit (Kurve *c*) zeigt zwischen 80 °C und 100 °C, sowie zwischen 160 °C und 217 °C stark ansteigende Abschnitte, während sie sich zwischen 100 °C und 160 °C nur wenig ändert, indem sie eine flache Inflexion mit einem Maximum und einem Minimum zeigt. Der Anstieg der Kurve wird in der Nähe von 217 °C sehr steil. Die Änderung der Thermokraft (Kurve *d*) zeigt einen Verlauf, der demjenigen der Leitfähigkeit im ganzen Temperaturbereich entgegengesetzt ist; das in der Nähe von 100 °C bzw. 140 °C auftretende Minimum bzw. Maximum sind aber viel schärfer als die der Leitfähigkeitskurve. Die Werte der aus der Leitfähigkeit und der Thermokraft berechneten Lochkonzentration und Lochbeweglichkeit sind durch die Kurven *e* bzw. *f* dargestellt. Die Änderung der Lochkonzentration während der Kristallisation zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Leitfähigkeit. Die Beweglichkeit ändert sich — wie es zu erwarten war — in entgegengesetztem Sinne, das Temperaturgebiet über 180 °C ausgenommen, wo auch die Beweglichkeit eine wachsende Tendenz annimmt.

Auf Grund der Röntgendiffraktionsmessungen zeigt es sich klar, daß der Kristallisationsprozeß aus zwei einander folgenden Hauptphasen besteht: aus dem Bereiche der Kernbildung, und dann, nach dessen Beendigung, als der amorphe Anteil größtenteils verbraucht ist, aus dem Bereiche des Anwachsens der Kristallite. Bis 140 °C erscheint in den Änderungen aller Parameter die Rolle der Kernbildung überwiegend, während über dieser Temperatur das Wachsen der Kristallite den Vorgang bestimmt. An der Grenze beider Phasen, bei etwa 140 °C, zeigen die elektrischen Parameter Extremwerte. Die in der Umgebung von 100 °C, also noch in der Kernbildungsphase zu findenden Extremwerte sind durch die Annahme zu erklären, daß sich bei dieser Temperatur optimale Verhältnisse für die Kernbildung ausbilden, während bei höheren Temperaturen, infolge der Abnahme des amorphen Anteils, die Kernbildungsgeschwindigkeit wieder abnimmt. Das Anwachsen der Kristallitgröße über 140 °C bringt eindeutig die Zunahme der Lochkonzentration mit sich, während in der Nähe von 217 °C, d.h. des Schmelzpunktes, die weitere Kristallisation der bereits polykristallinen Probe ihren höchsten Grad erreicht, was auch ein sehr starkes Anwachsen der elektrischen Leitfähigkeit hervorruft [8]. Dies kann auch eine Folge der erneuten Zunahme der aus den obigen Daten berechneten Beweglichkeit über 180 °C sein, nach der zwischen 140 °C und 180 °C gefundenen abnehmenden Tendenz. Zur weiteren Klärung des Kristallisierungsprozesses sind weitere Messungen an ähnlichen Proben im Gange.

Es ist zu bemerken, daß unsere Versuche über die Kristallisationsprozesse von aufgedampften Selschichten auf ähnliche Resultate bezüglich der Änderung der elektrischen Parameter führten.

Literatur

- [1] *Mamedov, K. P., Z. D. Nurieva*: Kristallografiya 9, 271 (1964).
- [2] *Tomo-ò Sató, Hideo Kaneko*: Tech. Rep. Tohoku Univ. 14, 45 (1949).
- [3] *Makoto Shiojiri*: Japan J. Appl. Phys. 6, 163 (1967).
- [4] *Blankenburg, L., G. Dietzel, P. Görlich, A. Kroch*: Jena. Jb. 1958 II, 115.
- [5] *Mamedov, K. P., Z. D. Nurieva*: Isw. AN Aserb. SSS, Ser. fiz.-mat. i tech. N° 2, 47 (1962).
- [6] *Blet, G.*: Phys. Radium Phys. Appl. 22, 17A (1961).
- [7] *Kispéter J., L. Gombay, J. Lang*: Acta Phys. et Chem. Szeged 12, 27 (1966).
- [8] *Eggert, H.*: Der Einfluß von Dotierung auf die Leitfähigkeit des polykristallinen Selens und Aufstellung eines Leitfähigkeitsmodells, Dissertation, Berlin (1965).

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЕЛЕНА В ПРЕССОВЫХ СЛОЯХ

Й. Кишпетер, П. Гадо, Л. Гомбай, Я. Ланг

При кристаллизации была установлена связь свойства селена в прессованных слоях между рентгендифрактометрическими и электрическими исследованиями. Установлено, что условия возникновения центров кристаллизации около 100 °С являются оптимальными, на границе возникновения центров кристаллизации и роста величин кристаллов при 140 °С электрические параметры имеют крайние значения. Вблизи 217 °С сильный рост величин кристаллов сопровождается и с интенсивным ростом электрической проводимости, дырочной концентрации и подвижности.