

Академик АН АзербССР Г. Б. АБДУЛЛАЕВ, Г. М. АЛИЕВ, С. И. МЕХТИЕВА,
Г. Г. МАМЕДАЛИЕВА, Ф. Б. ГАДЖИЕВ, Н. З. ДЖАЛИЛОВ, Д. Ш. АБДИНОВ

О ПРОИСХОЖДЕНИИ ДЫРОЧНОЙ ПРОВОДИМОСТИ СЕЛЕНА

Механизм *p*-проводимости селена, являющегося элементарным классическим полупроводником, до сих пор не получил окончательного объяснения. В работах (1-4) предполагается, что атомы кислорода в селене, создавая акцепторные уровни, обуславливают его дырочную проводимость. Однако прямые данные, подтверждающие это предположение, почти отсутствуют.

Учитывая, что примеси в аморфном состоянии неактивны и их активация происходит при кристаллизации вещества (5), в данной работе была

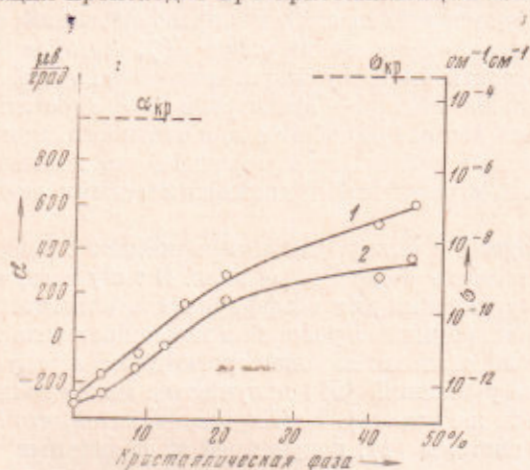


Рис. 1. Зависимость термо-э.д.с. (1) и электропроводности (2) аморфного селена от содержания кристаллической фазы

поставлена цель — изучая тип проводимости аморфного селена с различной степенью кристалличности, а также монокристаллического селена до и после обескислороживания, получить сведения о происхождении его дырочной проводимости и выяснить возможность получения селена с электронной проводимостью.

Аморфные образцы получались путем быстрого охлаждения расплавленного селена в вакууме, а монокристаллы по (6). Кристаллизация аморфных образцов проводилась при 100° в течение 10; 20; 30; 40; 60; 120 и 180 мин., и степень кристал-

личности после каждой термообработки определялась методом (7). Полученные значения электропроводности и термо-э.д.с. являются равновесными (8, 9).

На рис. 1 приведена зависимость термо-э.д.с. и электропроводности аморфного селена от содержания кристаллической фазы в нем. Видно, что аморфный селен при комнатной температуре *n*-типа проводимости, но после ~10% кристаллизации переходит в дырочный. Кроме того, перемена типа проводимости происходит тогда, когда значение электропроводности превышает значение $\sigma \approx 6 \cdot 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т. е. образцы аморфного селена, обладающие электропроводностью, меньшей $\sim 6 \cdot 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, имеют *n*-проводимость, а большей $\sim 6 \cdot 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ — *p*-проводимость.

Электрические свойства селена не связаны с наличием периодичности решетки, а в основном определяются ближним порядком. Поэтому именно ближний порядок определяет ширину запрещенной зоны, а следовательно, и концентрацию собственных свободных электронов и дырок. Однако при аморфизации вещества происходит такая группировка атомов вокруг дефектов, что примеси, активные в кристаллическом состоянии, становятся

неактивными в аморфном (или, по крайней мере, действие примесей ослабляется). Исходя из этого, можно полагать, что, как и другие аморфные вещества⁽⁵⁾, аморфный селен с малой концентрацией примесей — собственный полупроводник и в нем концентрация дырок n_d будет равна концентрации электронов n_e . Так как подвижность электронов u_e в аморфном селене в ~ 2 раза больше, чем подвижность дырок u_d ($u_e = 0,32$; $u_d = 0,14$ см²/сек⁽¹⁰⁾), то в аморфном селене $n_e u_e > n_d u_d$, что обуславливает его n -проводимость.

Как отмечено выше, при постепенном переходе селена из аморфной фазы в кристаллическую, примеси, неактивные в аморфном состоянии, становятся активными в кристаллическом⁽⁵⁾, и концентрация дырок в селене превалирует над концентрацией электронов. Это происходит за счет превалирования акцепторных примесей, в основном примесей кислорода^(3, 4), что приводит к перемене типа проводимости от электронного к дырочному. Приведенные данные о зависимости типа проводимости селена от степени кристалличности дают возможность получить образцы селена с управляемым типом проводимости.

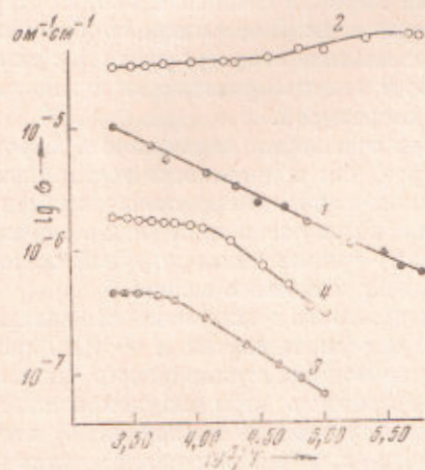


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности гексагонального селена. 1, 3 — темновая проводимость необескислороженного (1) и обескислороженного (3) селена; 2, 4 — проводимость необескислороженного (2) и обескислороженного (4) селена при освещении

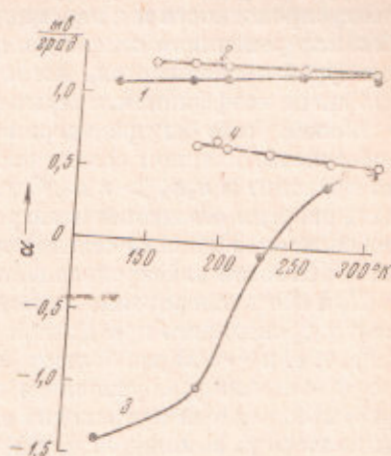


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термо-э.д.с. гексагонального селена. 1, 3 — необескислороженный (1) и обескислороженный (3) селен в темноте; 2, 4 — необескислороженный (2) и обескислороженный (4) селен при освещении

На рис. 2 и 3 представлены результаты измерений по монокристаллическому селену. Видно, что темновая электропроводность необескислороженного селена растет с температурой с энергией активации $\sim 0,1$ эв. После освещения электропроводность увеличивается при $\sim 170^\circ \text{K}$ в ~ 100 раз и ее температурный ход носит другой характер — с ростом температуры σ селена уменьшается.

Температурная зависимость α необескислороженного селена до и после освещения свидетельствует о том, что как за изменение значений (при освещении), так и за экспоненциальную температурную зависимость электропроводности ответственна подвижность носителей тока, а концентрация последних остается почти неизменной.

Температурная зависимость темновой и световой электропроводности обескислороженного селена носит почти одинаковый характер, с той лишь разницей, что значения темновой σ в 5—6 раз ниже, чем световой.

Интересный результат получается при измерении температурной зависимости коэффициента термо-э.д.с. α обескислороженного селена до и после

освещения. При низких температурах (до 230°K) коэффициент термо-э.д.с. показывает электронную темновую проводимость, которая переходит в дырочную выше $\sim 230^\circ\text{K}$ (рис. 3, 3). При освещении тип проводимости во всем измеренном интервале температур соответствует дырочному, а термо-э.д.с. с температурой уменьшается незначительно (рис. 3, 4).

Как указывалось выше, основными акцепторными центрами в чистом селене являются примеси кислорода, концентрация которых $\sim 5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$. По-видимому, при очистке селена от примесей кислорода концентрация дырок сильно падает и при 130°K становится сравнимой с концентрацией электронов. Отрицательный знак коэффициента термо-э.д.с. до $\sim 230^\circ\text{K}$ свидетельствует о том, что в этом температурном интервале в монокристаллах обескислороженного селена $n_{e0} > n_{d0}$. По-видимому, в обескислороженных образцах монокристалла селена имеются мелкие акцепторные уровни, неполностью ионизированные при 130°K . С ростом температуры они, ионизируясь, приводят к росту концентрации дырок, и, следовательно, σ , и выше $\sim 230^\circ\text{K}$ n_{d0} становится больше, чем n_{e0} . Под действием света некоторая часть упомянутых мелких акцепторных уровней, опять-таки ионизируясь, приводит к росту концентрации дырок, а следовательно, к росту электропроводности и к перемене знака термо-э.д.с. В освещенных образцах обескислороженного селена ионизация мелких акцепторных уровней с температурой продолжается, чем и вызван рост электропроводности и некоторого спада коэффициента термо-э.д.с. с температурой.

Можно было бы предположить, что при освещении подвижность дырок в обескислороженном селене растет быстрее, чем подвижность электронов, что приводит к $n_{d0} > n_{e0}$. Однако в таком случае непонятны неизменность энергии активации электропроводности при освещении (как в случае необескислороженного селена) и насыщение кривых температурной световой и темновой электропроводности обескислороженного селена.

При обескислороживании поликристаллического гексагонального селена электропроводность при данной температуре уменьшается в ~ 1000 раз (^{2, 4}), т. е. в ~ 100 раз больше, чем в случае монокристаллического селена. Это, по-видимому, обусловлено двумя факторами: а) при получении монокристаллов селена происходит его очистка от примесей кислорода; б) атомы кислорода в поликристаллических образцах, уменьшая межмолекулярные потенциальные барьеры, при движении носителей тока приводят к росту подвижности носителей тока (⁵).

Так как в монокристаллических образцах селена длина цепей гораздо больше, чем в поликристаллических (в идеальном случае длина цепи монокристалла равна длине образца), то число свободных концов и соответственно концентрация межмолекулярных барьеров гораздо меньше, чем в поликристаллах. Поэтому в данном случае не наблюдается заметного влияния примесей кислорода на подвижность носителей тока.

Изменение электрических свойств монокристаллов селена при обескислороживании свидетельствует о вхождении атомов кислорода в решетку селена.

Институт физики
Академии наук АзербССР
Баку

Поступило
12 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Б. Абдуллаев, Г. М. Алиев, ФТТ, 6, 1020 (1964). ² Г. Б. Абдуллаев, С. И. Мехтиева и др., Физ. и техн. полупроводников, 1, 519, 1967. ³ Г. М. Алиев, Д. Ш. Абдинов и др., ДАН, 167, 782 (1966). ⁴ G. B. Abdullaev, S. I. Mekhtieva et al., Phys. Stat. Solid., 11, 891 (1965). ⁵ А. И. Губанов, Квантово-электронная теория аморфных проводников, Изд. АН СССР, 1963. ⁶ Г. М. Алиев, Н. З. Джалилов, Изв. АН АзербССР, сер. физ.-техн. и матем. наук, 4, 79 (1964). ⁷ С. И. Мехтиева, Д. Ш. Абдинов, Г. М. Алиев, ЖФХ, 42, 270 (1968). ⁸ Р. Ю. Каден, ЖЭТФ, 24, 6 (1953). ⁹ П. Т. Козырев, ЖТФ, 26, 265 (1956); 27, 35 (1957). ¹⁰ W. E. Spear, Proc. Phys. Soc., 86, 826 (1960).

