

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Г. М. Алиев, Д. Ш. Абдинов, С. И. Мехтиева, Се-
лен как полимерный полупроводник и механизм
его проводимости, *Докл. АН СССР*, 1966, том 167,
номер 4, 782–784

Использование Общероссийского математического портала Math-
Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользователь-
ским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.173

24 марта 2025 г., 06:48:09



Г. М. АЛИЕВ, Д. Ш. АБДИНОВ, С. И. МЕХТИЕВА

СЕЛЕН КАК ПОЛИМЕРНЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК И МЕХАНИЗМ ЕГО ПРОВОДИМОСТИ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 23 VII 1965)

Селен, благодаря своим физическим свойствам, является таким полупроводником, применения которого в современной технике наиболее разнообразны. Это, по-видимому, обусловлено тем, что селен, как неорганический высокополимер, обладает аморфной, α - и β -моноклинной, гексагональной модификациями, кольцеобразными, цепочечными и спиральными молекулами, которые имеют различное число атомов.

Несмотря на то, что изучению электрических свойств селена посвящено много работ, механизм его проводимости остается неясным, и полученные экспериментальные данные противоречивы. Также недостаточно изучены влияния различных примесей, особенно кислорода, на электрические свойства селена, а отдельные данные относятся к кристаллическому селену (¹, ²). Остается совершенно не исследованной область плавления и жидкого состояния.

С целью выяснения указанных вопросов в данной работе приведено комплексное исследование электропроводности (σ), термо-э.д.с (α), эффекта Холла в твердом и жидком селене (от 20 до 450°), включая и область плавления.

Опыты проводились в селене марки В₅ (99,99999%) до и после обескислороживания, а также после различной степени окислороживания и с кислородокомпенсирующими примесями (Sb, Cd, Mn), что дало возможность выяснить влияние кислорода на физические свойства селена. Обескислороживание проводилось по (²), а указанные параметры измерялись методами (³⁻⁵, ⁹). Приведенные значения физических параметров являются равновесными, так как при измерениях учитывалась их временная зависимость (²).

На рис. 1 приведена температурная зависимость σ (кривая 1), коэффициента Холла R (кривая 2) и холловской подвижности носителей тока U (кривая 3) селена. Видно, что σ селена в твердом и жидком состояниях растет с температурой экспоненциально (с энергией активации 0,075 и 0,95 эв соответственно), скачком уменьшаясь при плавлении. Экспоненциальная зависимость σ целиком обусловлена экспоненциальным ростом подвижности носителей тока, так как R в твердом и в жидком состояниях с температурой почти не меняется (кривая 2), что свидетельствует о постоянстве концентрации ($\sim 10^{15}$ см⁻³) носителей тока при изменении температуры. Скачкообразное уменьшение σ при плавлении вызывается как уменьшением концентрации n (~ 10 раз), так и уменьшением подвижности (~ 80 раз). Независимость концентрации носителей тока от температуры показывает, что кристаллический и жидкий селен в указанном интервале температур является примесным полупроводником и что все примесные центры ионизированы.

В работах (⁶⁻⁸) малое значение подвижности и ее рост с температурой в кристаллическом селене объясняются тем, что отдельные хорошо проводящие кристаллики окружены высокоомными аморфными прослойками, которые играют роль энергетического барьера при движении носителей

тока. Однако такое утверждение о существовании в селене «двух фаз» не является полностью обоснованным, так как в настоящее время имеется ряд работ, опровергающих это утверждение^(9, 10). Рост U с температурой в жидком селене, где нет кристалликов, тоже отрицает указанную интерпретацию. Подвижность носителей тока в селене, кристаллизованном под давлением, меньше, чем в кристаллизованном в атмосфере⁽¹¹⁾; он растет с температурой и в аморфном селене⁽¹²⁾, что не подтверждает приведенного предположения.

При объяснении температурной зависимости U мы исходим из полимерной структуры селена⁽¹³⁾. Механизм проводимости полимеров складывается из двух процессов: движения носителей тока по молекуле и их перехода скачком от молекулы к молекуле⁽¹⁴⁾. Так как частота этих скачков определяется множителем $e^{-\Delta E/kT}$, то U носителей тока растет с температурой по формуле⁽¹⁵⁻¹⁷⁾

$$U = \frac{d^2 v}{kT} e^{-\Delta E/kT}, \quad (1)$$

где $d = a\sqrt{2}/4$ (a — параметр решетки), v — частота колебаний решетки, k — постоянная Больцмана.

Принимая $\Delta E \sim 0,075$ и $0,95$ эв соответственно в твердом и жидком селене, по формуле (1) вычислили температурную зависимость подвижности носителей тока (рис. 1, кривая 4). Вычисленные значения U хорошо согласуются с экспериментальными данными. Уменьшение U при плавлении объясняется увеличением расстояния между молекулами (от $3,46$ до $3,74$ Å), из которых построен кристаллический и жидкий селен, так как это приводит к увеличению межмолекулярных барьеров, т. е. к увеличению ΔE .

Согласно⁽¹⁸⁾, в селене при плавлении ближний порядок и координационное число меняются незначительно. Отсюда следует, что концентрация носителей тока при плавлении селена не должна меняться^(19, 20). По-видимому, уменьшение n при плавлении связано с ослаблением действия примесей в жидком состоянии, так как активные примеси в кристаллах в аморфном и жидком состояниях не активны⁽²⁰⁾.

На рис. 2 представлена температурная зависимость σ селена до и после обескислороживания (кривые 1 и 2 соответственно), а также после постепенного окислороживания (кривые 3—5). Окислороживание обескислороженного селена проводилось в атмосфере кислорода при 215°C в течение 40, 150 и 350 час.

Как видно из рис. 2, после обескислороживания σ при 20°C уменьшается в ~ 1000 раз (по отношению к исходному); от 20 до 150°C медленно уменьшается с температурой, после 150°C растет с энергией активации $\sim 0,6$ эв. Скачок σ при плавлении селена после обескислороживания почти исчезает. Селен до обескислороживания в твердом и жидком состояниях обладает p -проводимостью, после обескислороживания становится электронным⁽²¹⁾.

Кривые 3—5 на рис. 2 показывают, что изменение σ , вызванное действием кислорода, обратимо. После прогрева обескислороженного селена в атмосфере кислорода при 215°C в течение 350 часов (рис. 2, кривая 5) значение и температурная зависимость σ приближаются к исходным. Обратимо также изменение α ^(3, 5) при обескислороживании.

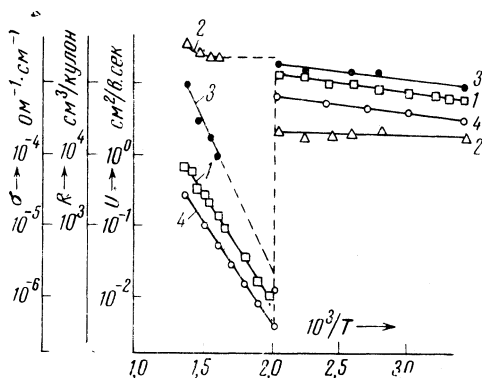


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности σ (1), холловской подвижности U (2), постоянной Холла R (3) и вычисленной подвижности (4) носителей тока в селене

Подобные результаты, полученные при обескислороживании, получаются также при введении примесей Sb, Cd и Mn, что объясняется их кислородокомпенсирующим действием⁽²¹⁾.

После обескислороживании нами не обнаружен эффект Холла в селене, но имеющиеся данные⁽²⁾ приводят к заключению, что обескислороживание сопровождается

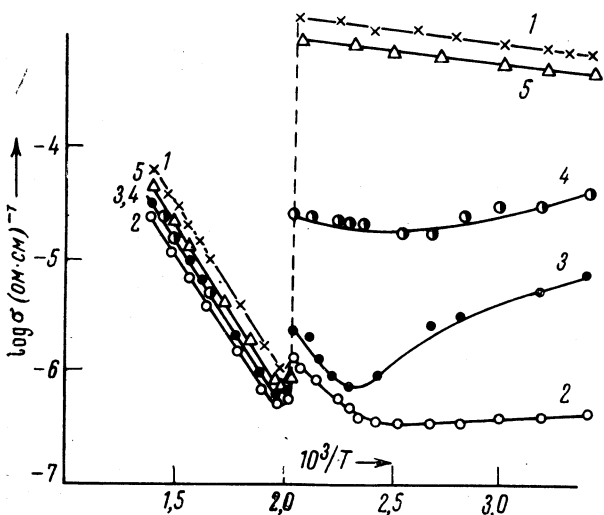


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности селена. 1 — исходного; 2 — обескислороженного; 3—5 окислороженного (при 215° соответственно 40, 150 и 350 час.)

селеновых образцов и приборов обусловлен способом их приготовления, предварительной термообработкой и измерением (в вакууме, атмосфере газа или воздухе), которые заканчиваются различным количеством адсорбции или десорбции атомов кислорода.

В заключение приносим искреннюю благодарность проф. Г. Б. Абдулаеву, под руководством которого выполнена эта работа, и доктору физ.-матем. наук М. И. Клингеру за ценные советы.

Институт физики
Академии наук АзербССР

Поступило
23 VII 1965

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Eckart, Ann. Phys., 14, 233 (1954).
- ² П. Т. Козырев, ФТТ, 1, 113 (1959).
- ³ Г. М. Алиев и др., 6, 1020 (1964).
- ⁴ И. Факидов, ДАН, 63, 123 (1963).
- ⁵ Г. Б. Абдуллаев, Д. Ш. Абдинов, Г. М. Алиев, Докл. АН АзербССР, № 3 (1965).
- ⁶ L. Nijland, Philips Res. Rep., 9, 259 (1954).
- ⁷ H. W. Henkels, Phys. Rev., 77, 734 (1950).
- ⁸ Е. З. Мейлихов, ФТТ, 7, 1743 (1965).
- ⁹ H. Gobrecht, A. Tausend, Physics of Semicond. Proc. of the VII Intern. Confer., Paris, 1964.
- ¹⁰ F. Eckart, W. Henrion, H. Reibst, Zs. phys. Chem., 227, 93 (1964).
- ¹¹ Д. Н. Наследов, П. Т. Козырев, ЖТФ, 24, 2151 (1954).
- ¹² W. E. Spear, Proc. Phys. Soc., 76, 816 (1960).
- ¹³ A. V. Hippell, J. Chem. Phys., 16, 372 (1948).
- ¹⁴ В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, Органические полупроводники, Изд. АН СССР, 1963, стр. 232.
- ¹⁵ А. Ф. Иоффе, ФТТ, 1, 157 (1959).
- ¹⁶ М. И. Клингер, Докторская диссертация, Свердловск, 1964.
- ¹⁷ R. R. Heikes, W. D. Johnston, J. Chem. Phys., 26, 582 (1957).
- ¹⁸ J. A. Prins, W. Dekeyser, Physica, 4, 900 (1937).
- ¹⁹ А. Р. Регель, Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Киев, 1954.
- ²⁰ А. И. Губанов, Квантово-электронная теория аморфных проводников, Изд. АН СССР, 1963.
- ²¹ С. И. Мехтиева, Г. М. Алиев, Д. Ш. Абдинов, Изв. АН АзербССР, сер. физ.-матем. и техн. наук, № 4 (1964).
- ²² А. В. Айрапетянц, Р. М. Войтенко и др., ДАН, 148, 605 (1963).
- ²³ А. Г. Вартамян, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 1541 (1956).
- ²⁴ А. Т. Вартамян, ЖФХ, 31, 1792 (1957).