

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЕЛЕНА

ИБРАГИМОВ Н.И.

Институт Физики НАН Азербайджана

Селен – один из старейших полупроводников. Первые мощные выпрямители были сделаны на его основе. Привлѣк он внимание исследователей своими уникальными свойствами. Селен обладает высокой фоточувствительностью, его можно получать и в аморфном (стеклообразном), и в кристаллическом (тригональном или моноклинном) состояниях – всё это делает его незаменимым при создании различных преобразователей (фоторецепторы, видеконы, фотовентили и т.п.). Наконец, немаловажным является и высокая технологичность Se (низкая температура плавления, возможность нанесения на поверхность любой формы и т.п.).

Широкое использование Se в различных областях техники постоянно стимулировало исследования его свойств во всѣм мире. В СССР эти исследования проводились в Ленинградском Физико-техническом институте (ФТИ им. А.Ф. Иоффе). В начале пятидесятих годов в Институте Физики НАН Азербайджана начались широкомасштабные исследования Se и преобразователей на его основе. Постепенно исследования стали охватывать и другие полупроводниковые вещества. В результате формировалась азербайджанская школа высококвалифицированных специалистов в области физики полупроводников и диэлектриков. В формировании этих кадров чрезвычайно важна роль научных центров и учёных СССР. Многие из нас не только проходили подготовку в аспирантуре и докторантуре у ведущих учёных, но и обучались в Вузах Союза.

В пятидесятые (послевоенные) годы многие из нас вне конкурса направлялись в лучшие Вузы Страны. С приходом в 1969 году к руководству Азербайджаном феноменальной личности – Г.А.Алиева эта традиция обрела новую жизнь и значительно расширилась. Десятки тысяч молодых людей были направлены на обучение в лучшие Вузы Союза, где они обрели не только знания, но и стали причастны к высокой общечеловеческой культуре.

С развалом СССР всё полезное, что несомненно было в области научного и культурного взаимообогащения, к сожалению, постепенно утрачивается. Наука, общечеловеческая культура могут успешно развиваться и взаимопроникать при свободном обмене и общении в международном масштабе.

Остановимся на важных результатах, полученных при изучении Se. Зависимость его физических свойств от условий внешнего воздействия и примесей носит сложный характер. Многочисленные экспериментальные данные различных авторов существенно отличаются, что затрудняет их интерпретацию с единых позиций. Отмеченная неоднозначность обусловлена специфичностью и сложностью структуры Se, многообразием строения его молекул. Эта особенность и придаѣт Se и преобразователям на его основе ту гамму свойств, которая делает этот полупроводник в ряде случаев незаменимым. Она же превращает Se в трудный объект исследования.

Отсутствие в аморфном и жидком Se трёхмерной упорядоченности делает малоэффективным применение прямых методов исследования молекулярной упаковки. Для построения определённой модели, достаточно полно описывающей реальную структуру аморфного (жидкого) и тригонального Se, необходимо было одновременное исследование и сопоставление различных его структурно-чувствительных свойств. Необычайно плодотворным оказалось использование метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), которое впервые в Азербайджане началось в Институте Физики НАН Азербайджана. Полнота выдаваемой информации, высокая чувствительность и разре-

шающая способность сделали его мощным методом для получения сведений о состоянии примесных атомов (молекул) и дефектах структуры, о характере их взаимодействия (в том числе и о донорно-акцепторном), о кинетике происходящих в веществе превращений, включая изменение его молекулярной и надмолекулярной структуры.

Ряд примесей (кислород, галлоиды, таллий и др.) сильно изменяют свойства Se. Причина их воздействия не была выяснена. При обсуждении состояния примесей до недавнего времени обращалось внимание в основном на возможность химического связывания их друг с другом и Se, сама возможность донорно-акцепторного взаимодействия в Se оставалась проблематичной. Как будет показано ниже, возникающие при донорно-акцепторном взаимодействии парамагнитные центры (ПЦ) используются нами в качестве «зонда», что позволило извлечь чрезвычайно важную информацию о структуре аморфного и жидкого Se и выявить некоторые закономерности её формирования. Ввиду ограниченности объема настоящей статьи, остановимся на важных результатах, полученных в течение ряда лет.

Впервые обнаружено явление ЭПР в Se ($g = 2,0035$; $\Delta H_m \approx 5,5 \Gamma$) и установлено [1-4], что оно обусловлено положительными компонентами комплексов с переносом заряда (КПЗ) $^{\delta-}A_2 \cdot ^{\delta+}Se = Se = \dots = Se = Se^{\delta-} \cdot A_2^{+\delta}$, образующихся вследствие донорно-акцепторного взаимодействия цепей Se (донор) с молекулами кислорода и галлоидов (акцептор A_2). Показано, что при повышении температуры имеет место обратимый распад КПЗ по реакции $Se_n \cdot A_2 \leftrightarrow Se_n + A_2$. Из термодинамического рассмотрения реакции получена формула температурной зависимости концентрации ПЦ

$$N = N_0 \{1 - \exp [\Delta E_{св} (1/\theta - 1/T) / k]\},$$

которая хорошо описывает экспериментальные результаты. Установлено, что с увеличением сродства к электрону акцепторной молекулы в ряду O_2 , Br_2 , I_2 энергия обратимого распада $\Delta E_{св}$ возрастает (0,14; 0,22 и 0,28 эв, соответственно). Независимо от природы акцепторного компонента полный обратимый распад ПЦ происходит в узкой области T , определяемой значением параметра $\theta = 470 \pm 20^\circ C$. Наш приоритет в обнаружении ЭПР в Se и объяснении природы явления признан американскими физиками [5,6].

Из анализа зависимости параметров ЭПР от температуры термообработки $T_{обр}$ установлен активационный и локальный характер образования состояний с переносом заряда, их неоднородное распределение в Se. Получено соотношение для зависимости средней концентрации ПЦ N от $T_{обр}$:

$$N = (2/a^2 d) \exp(-\Delta E_{ст} / k T_{обр}),$$

где $a^2 d$ - объём цепочки, $\Delta E_{ст}$ - энергия активации. На основе ЭПР, ИК спектроскопических и микроструктурных данных показано существование в Se спонтанных надмолекулярных образований (НО) размером $\approx 10^{-4}$ см, присущих самой природе материала.

Выявлена природа структурной памяти Se. При первичной термообработке жидкого Se в зависимости от режима происходят как обратимые, так и необратимые изменения его молекулярной и надмолекулярной структуры. Впервые установлено, что в условиях изотермической выдержки при заданной $T_{обр}$ эти изменения завершаются стабилизацией структуры Se в течение $t_{обр} \geq 3$ час., и сформировавшаяся структура может быть изменена только термообработкой при более высоких T [7].

Впервые установлено существование для Se характеристической температуры $\theta = 470 \pm 20^\circ C$, выше которой происходит полное разрушение высокополимерной (цепочечной) структуры, что проявляется в резком изменении физических свойств расплава (парамагнетизм, электропроводность, вязкость и др.). Определены энергии акти-

вации дробления цепей чистого Se и Se с примесью иода и таллия, которые оказались равными 0,5 эВ; 0,1 эВ при 0,03 мол% I₂ и 0,25 эВ при 0,04 ат.% TI, соответственно.

Впервые установлено существование для жидкого Se критической скорости охлаждения от $T \geq \theta = 470^\circ\text{C}$, $V_0 \approx 1$ град/с, ниже которой в материале успевают осуществиться структурно-релаксационные процессы и формируется одна и та же стабилизированная структура. Показано, что режим термообработки, изменяя молекулярную и надмолекулярную структуру, существенно влияет на все свойства Se.

Из исследований ЭПР в облученном ускоренными электронами ($\approx 2,5$ МэВ) Se впервые установлено, что радиационные разрывы имеют малое время жизни, чем и обуславливается радиационная стойкость Se и приборов на его основе.

Впервые определены общая ($\approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и активная ($\approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$) концентрации кислорода в Se (B-5). Установлено, что Mn может находиться в Se в виде молекулярного образования ...Se = Mn = Se... и отдельной фазы MnSe (микrokристаллические включения). При $T_{\text{обр}} > \theta$ имеет место переход $\text{MnSe} \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{MnO}_2$ (Mn_2O_3).

Из анализа результатов исследования диффузии и электропереноса радиоактивного изотопа TI-204 в поликристаллическом тригональном Se установлено [8] :

$$D_{\text{TI} \rightarrow \text{SeTP}} = 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-0,73 / kT) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Указанная зависимость свидетельствует о том, что диффузия осуществляется по единому механизму – таллий перемещается в виде иона TI^{+3} по межзёренному пространству. Определена температурная зависимость подвижности ионов TI^{+3} в тригональном Se. Показано, что эффект увлечения ионов таллия носителями заряда при электропереносе в Se незаметен, тогда как в Te и Ge он доминирует [9,10]. Впоследствии наши результаты были подтверждены немецкими исследователями [11].

Впервые установлено, что наблюдаемые гистерезисные явления в проводимости жидкого Se обусловлены эффектами упорядочения полимерной структуры. Необратимое возрастание проводимости жидкого Se при изотермической выдержке на каждой стадии первичного термического воздействия в интервале $250 \div 500^\circ\text{C}$ завершается стабилизацией величины проводимости за $t_{\text{обр}} \geq 3$ час. и описывается выражением:

$$\sigma(t) = \sigma_\infty - (\sigma_\infty - \sigma_H) \exp(-t / \tau) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1},$$

где σ_H и σ_∞ - начальное и установившееся значения σ . Уменьшение полного относительного изотермического возрастания проводимости $(\sigma_\infty - \sigma_H) / \sigma_\infty$ и времени релаксации τ с температурой хорошо согласуется с выводом о разрушении высокополимерной структуры жидкого Se при $T \geq \theta = 470 \pm 20^\circ\text{C}$. Установлена корреляция в изменении со временем концентрации ПЦ и проводимости жидкого Se.

Впервые выявлено, что обратимая (стабилизированная) температурная зависимость проводимости жидкого Se обеспечивается при условии: максимальная температура измерений T не должна превосходить температуры длительной (≥ 3 час.) предварительной выдержки $T_{\text{обр}}$. В интервале $250 \div 600^\circ\text{C}$ проводимость жидкого Se описывается выражением:

$$\sigma = 10^4 \cdot \exp(-1,25 / kT) + 0,2 \cdot \exp(-0,50 / kT) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

Впервые установлено, что при $T < \theta$ проводимость имеет примесную (дефектную) природу, в которой решающую роль играют концы цепей, и осуществляется перескоковый механизм переноса по локализованным состояниям ниже края подвижности E_c ; при $T > \theta$ происходит переход к собственной проводимости и диффузионному механизму переноса носителей заряда по нелокализованным состояниям выше E_c .

Установлено, что проводимость аморфного Se при 20°C возрастает от 10^{-16} до $10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при увеличении температуры длительной изотермической выдержки от 250 до $\geq 500^\circ\text{C}$ и это обусловлено сохранением при переходе в аморфное состояние изменений структуры, происшедших в расплаве.

Впервые выявлены условия для направленного изменения проводимости поликристаллического тригонального Se в широких пределах ($10^{-3} \div 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Обнаружена корреляция между концентрациями носителей заряда и ПЦ в Se – максимальная их величина $\approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Установлено, что указанное изменение проводимости с $T_{\text{обр}}$ обусловлено изменением концентрации носителей на 1÷2 порядка и кажущейся подвижности на 4 порядка.

На основе всего комплекса полученных нами результатов и анализа имеющейся в литературе обширной информации предложена модель структуры жидкой (аморфной) фазы вещества, которая позволила объяснить с единой точки зрения экстремальную зависимость свойств Se от содержания примесей (экстремум при 0,02 ÷ 0,05 ат.(мол)%), механизмы образования ПЦ, кристаллизации, роста монокристаллов тригональной модификации из расплава, зарождения барьеров для носителей заряда и другие аномальные свойства материала. Так, согласно предложенной нами модели структуры жидкого Se, механизм роста монокристаллов из расплава представляется следующим. В процессе охлаждения жидкого Se от $T > \theta$ при прохождении области $T < \theta$ в расплаве начинают образовываться высокополимерные цепочки и кольца, атомы в которых связаны ковалентно. С дальнейшим понижением T из цепочек начинают формироваться спонтанные НО, т.к. насыщение сил ван-дер-ваальсового межмолекулярного взаимодействия (при среднем числе атомов в цепочке $\sim 10^4$) приводит к уменьшению внутренней энергии каждой макромолекулы и всего образования в целом. Минимальный присущий природе Se размер спонтанных НО ($\approx 10^{-4} \text{ см}$) обуславливается ограниченностью процесса упорядочения, поскольку последний сопровождается уменьшением энтропии системы. Процесс формирования НО идет до тех пор, пока свободная энергия уменьшается. Размер НО ограничивается и постепенным ослаблением активности к радикальной полимеризации из-за возрастания делокализации неспаренного электрона конца цепочки с увеличением её длины.

Степень структурной упорядоченности в пределах НО существенно ниже упорядочения в тригональной фазе. При этом под упорядоченностью в пределах каждого НО имеется в виду такое расположение цепочечных молекул Se, при котором оси их имеют одинаковое среднестатистическое направление. Естественно, в расплаве одновременно зарождаются и кольцевые молекулы, которые, как и примеси, скорее всего, вытесняются в пространство между НО.

Итак, спонтанные НО ($\approx 10^{-4} \text{ см}$) – стабильные образования в жидком Se и способны объединяться в более крупные при благоприятных условиях, что (по сравнению с атомной компоновкой) сильно затрудняет процесс кристаллизации и роста монокристаллов. Такие примеси, как таллий, щелочные элементы, галоиды, катализируя разрыв цепей и колец, способствуют формированию в жидком Se НО минимальных размеров. Последние являются структурными элементами, процесс роста которых в обычном смысле не имеет места. На границе расплав – кристалл (затравка), по-видимому, происходит полное упорядочение цепей в пределах отдельных НО и одновременно их взаимоупорядоченная компоновка в тригональный кристалл. При таком механизме роста монокристалл должен состоять из отдельных закономерно уложенных упорядочившихся спонтанных НО. И действительно, тщательно выполненные электронно-микроскопические исследования монокристаллов Se, выращенных из расплава, выявили их ячеистое строение [12], причём размер отдельных ячеек (зёрен) оказался $\approx 10^{-4} \text{ см}$, т.е. такой же, как у спонтанных НО [13]. Очень важно, что зёрна отделены друг от друга чёткими границами, одни из которых (в плоскости || C - оси) образова-

ны концами цепей, другие (в плоскости $\perp C$ - оси) - смещением по шагу винтообразных цепей и различием в направлении их вращения в смежных НО (левая и правая спирали). Важно и то, что образуемые концами цепей области между зёрнами имеют достаточную протяжённость, т.к. цепочки, формирующие зёрна, конечно, различаются по длине (на десятки атомов), и необязательно концы их должны выходить на одну плоскость. К тому же в этих областях формируются барьеры для носителей заряда и скапливаются примеси, природой которых и будут определяться свойства монокристалла. Расчёты наши показали [13], что для связывания выступающих из НО концов цепей необходимо $\approx 0,02 \div 0,05$ ат. (мол.) % примесей, что и было обнаружено в монокристаллах Se [14]. Важен и такой факт – несмотря на то, что в используемых автором [14] методах растущий кристалл всегда примыкал к насыщенному примесью расплаву (1÷5 ат.%), в монокристаллы, как правило, входило не более $0,02 \div 0,04$ ат.% примесей. Примеси таллия, щелочных элементов и галоидов потому облегчают выращивание монокристаллов Se из расплава, что они не только дробят цепи и уменьшают размер НО до спонтанных, но и стимулируют разрыв кольцевых молекул, т.е. уменьшают долю так называемой некристаллизующейся фракции.

Анализируя наши результаты и обширную информацию по влиянию примесей на физические характеристики Se [15,16,17], можно заметить, что в зависимости электрических, тепловых, вязкостных, диффузионных и др. свойств от содержания примесей обнаруживается экстремум при концентрации $0,02 \div 0,05$ ат.(мол.)%. Объяснить это с единой точки зрения до сих пор не удавалось. Предложенная нами модель структуры Se позволяет понять природу этого явления – возникновение экстремальности обусловлено существованием спонтанных НО. Если действие примеси эффективно до покрытия поверхности НО моноатомным (или мономолекулярным) слоем, то экстремум будет наблюдаться в интервале концентраций $0,02 \div 0,05$ ат.(мол.)%, причём в зависимости от природы примеси будут изменяться свойства всего материала. Дальнейшее увеличение концентрации примесей приводит к формированию последующих слоёв у поверхности НО. При этом возможно образование различных соединений у границ НО (например, Se_2Cl_2 , $TlSe$ и т.п.). Так, при концентрации хлора $\approx 0,5$ мол.% в межзёренных областях поликристаллического тригонального Se обнаружены скопления Se_2Cl_2 [17]. В результате изменяются активность примесей и свойства межграницных областей, а свойства всего материала начинают изменяться (после экстремума) в обратном направлении. Любопытно, что при изучении поверхности излома стеклообразного Se были обнаружены заусеницы и шаги раскалывания почти постоянного размера $\approx 10^{-4}$ см [18]. Теперь становится понятным их происхождение – процесс раскалывания идёт по границам НО. Небезинтересно и то, что длина складок (пакета) цепочек в Se также оказалась $\approx 10^{-4}$ см [19].

Таким образом, исходя из представления о существовании в Se спонтанных НО удаётся объяснить природу многих, на первый взгляд аномальных, его особенностей.

На основе полученных результатов разработаны технологии изготовления селеновых фотоэлементов и электрофотографических слоёв с улучшенными параметрами [20]. Результаты внедрены в п/я Г-4602 (г.Вильнюс) и ГПО «Оргтехника» (г.Грозный). В последние годы созданы электрофотографические слои на основе тригонального Se [21, 22]

- [1] Г.Б. Абдуллаев, Н.И. Ибрагимов, Ш.В. Мамедов, Т.Ч. Джуварлы, Г.М. Алиев. ДАН Азерб. ССР, 1964, т.20, с.13.
- [2] G.B. Abdullaev, N.I. Ibragimov, Sh.V. Mamedov, T.Ch. Zhuvarly. Phys. Stat. Sol., 1966, v.16, p.K113.
- [3] G.B. Abdullaev, N.I. Ibragimov, Sh.V. Mamedov. Phys. Selenium and Tellurium, Pergamon Press, 1969, p.321.

- [4] *G.B. Abdullaev, N.I. Ibragimov, Sh.V. Mamedov, A.Kh. Ibadov.* Soviet Phys. Semicond., 1970, v.4, p.76.
- [5] *P.I. Sampath and R.C. Keezer.* Bull. Amer. Phys. Soc., 1965, v.10, p 613.
- [6] *M. Abkowitz.* J. Chem. Phys., 1967, v.46, p.4537.
- [7] *Г.Б. Абдуллаев, Н.И. Ибрагимов, А.Х. Ибадов.* ФТП, 1971, т.5, с.719.
- [8] *Н.И. Ибрагимов, А.А. Кулиев.* ФТТ, 1961, т.3, с.3330.
- [9] *Н.И. Ибрагимов, М.Г. Шахтактинский, А.А. Кулиев.* ФТТ, 1962, т.4, с.3321.
- [10] *Н.И. Ибрагимов, М.Г. Шахтактинский, А.А. Кулиев.* ФТТ, 1963, т.5, с.862.
- [11] *P. Bratter, H. Gobrecht,* Phys. Stat. Sol., 1970, v.37, p.869.
- [12] *G. Saada, J.C. Doukhan.* Europhys. Conf. Phys. Selenium and Tellurium, 1971, France; Cryst. Lattice Defects, 1972, v.3, p.109.
- [13] *Г.Б. Абдуллаев, Н.И. Ибрагимов, Ш.В. Мамедов, З.М. Абуталыбова.* Изв. АН Азерб. ССР, сер. ФТМН, 1968, № 6, с.76.
- [14] *R.C. Keezer.* Phys. Selenium and Tellurium, Pergamon Press, 1969, p.103.
- [15] *Г.Б. Абдуллаев, Д.Ш. Абдинов.* Физика селена, Элм, Баку, 1975.
- [16] *Б.И. Болтакс.* Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках, Наука, Л., 1972.
- [17] *H. Gobrecht and A. Tausend.* Recent Adv. Selenium Phys., Pergamon Press, 1965, p.1.
- [18] *A.L. Andersen and B. Dahle.* J. Appl.Phys.; 1966, v.37, p.262.
- [19] *R.G. Crystal.* Amer.Chem.Soc.Polym.Preper., 1972, v.13, p.799.
- [20] Авт. Свид. СССР: № 704395, 1979; № 1170413, 1985; № 1176299, 1985; № 0281072, 1987; № 1466504, 1988.
- [21] Авт. Свид. СССР: № 1568016, 1990; № 1675837, 1991; № 1730608, 1992; № 1807442, 1992.
- [22] *N.I. Ibragimov, Z.M. Abutalibova, V.G. Agaev.* Thin Solid Films, 2000, v.359, p.125.

SELENİN STRUKTURUNUN VƏ XASSƏLƏRİNİN FORMALAŞMASININ BƏZİ QANUNAUYĞUNLUQLARI

İBRAHİMOV N.İ.

Maye (amorf) selenin struktur modeli təklif edilmiş və bunun əsasında paramaqnit mərkəzlərin yaranması, kristallaşma, maye haldan triqonal modifikasiyanın monokristallarının böyüməsi, elektron baryerlərinin yaranması, fiziki xassələrin aşqarların konsentrasiyasından ekstremal asılılığı mexanizmlərini və selenin digər spesifik xüsusiyyətlərini vahid nöqtədən izah etmək mümkün olmuşdur.

INVESTIGATION OF MECHANISM OF STRUCTURE AND PROPERTIES FORMATION OF SELENIUM

IBRAGIMOV N.I.

There have been offered model of liquid (amorphous) selenium structure, on which base we can explain mechanisms of paramagnetic centre formations crystallization, single crystal growth of trigonal modification from melt, origination of barriers, extreme dependence of physical properties on impurity concentration and other specific peculiarities of Selenium.