

УДК 669.776:621.315.592

С.С. Варшава¹, Н.Р. Крутяк², М.В. Пашковський²
**Вплив термовідпалу на електрофізичні властивості НК
селену**

¹ Національний університет "Львівська політехніка", електрофізичний факультет,
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12. тел. 72-16-32

² Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет,
79005, м. Львів, вул. Драгоманова 50. тел. 794-345

Досліджено вплив термовідпалу (ТВ) ниткоподібних кристалів (НК) Se на їх електрофізичні властивості. Режими ТВ: $T=100-180^{\circ}\text{C}$, час $\tau=5\text{хв}$ (до 60хв). Одержано суттєву зміну питомого опору, яку пов'язують із змінами властивостей точкових контактів Ag-Se, а також із зменшенням концентрації акцепторів. Характер змін при ТВ залежить від поперечних розмірів НК і від їх контакту з повітрям.

Ключові слова: ниткоподібні кристали (НК), селен, термовідпал, електричні властивості.

Селен відомий як матеріал для фотоперетворювачів [1], давачів деформації [2,3]. Проте його переважно одержують в аморфній або склоподібній модифікаціях, або в суміші з кристалічними формами. Монокристалічний Se, до якого відносяться і досконалі ниткоподібні кристали, досліджений недостатньо [4,5], зокрема механізми струмопереносу, зв'язок електричних параметрів із структурою та з морфологією кристалів.

Ми досліджували НК, вирощені в запаяній кварцевій ампулі в системі Se-SeI₄; електричні контакти створювали приварюванням мікродроту, здебільшого срібного. Зразки представляли собою тригранні призми переважно "штикової" форми з розмірами: сторона грані $a=30-140\text{ мкм}$, довжина - до 8 мм. Їх питомий опір знаходився у межах 0,03-0,2 Ом·см. Отримували і високоомні зразки ($\rho \approx 10^6\text{ Ом}\cdot\text{см}$), які в даній роботі не розглядаються.

Вже перші дослідження температурних залежностей $R(T)$ при "додатних" температурах показали на їх істотну

відмінність від НК Te, які мають подібну кристалічну структуру [6], тобто для НК Se має місце металічний характер зміни $R(T)$ з температурним коефіцієнтом (ТКО), який знижується з температурою, 0,3-0,16 %/К (рис. 1).

Дослідження процесів термовідпалу (ТВ) НК (максимальна температура ТВ 180°C , час $\tau=5\text{хв}$) показало на істотну зміну їх електрофізичних параметрів. Опір зразків у результаті ТВ зростав до $\approx 50\%$; залежність $R(T)$ стає більш прямолінійною на високотемпературній ділянці з ТКО=0,3%/К (рис.1).

Досліджували розмірні ефекти, тобто залежність питомого опору (300К) від поперечних розмірів НК. Така залежність $\rho=f(a)$ наведена на рис.2 з врахуванням зміни ρ після ТВ. Дана залежність є горбоподібною і подібною до аналогічної залежності для НК Te. Горбоподібний характер залежності $\rho=f(a)$ спостерігали і для сильно легованих Zn НК GaAs, і пов'язували із зміною структури на рівні точкових дефектів, комплексів при потовщенні кристалів. При цьому зміна

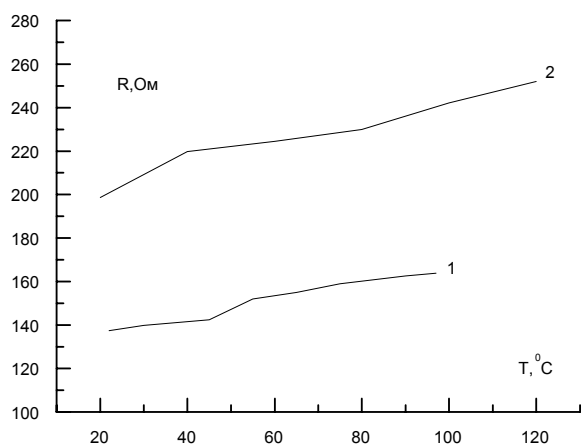


Рис.1. Температурна залежність опору вихідного НК(1) і після ТВ(2).

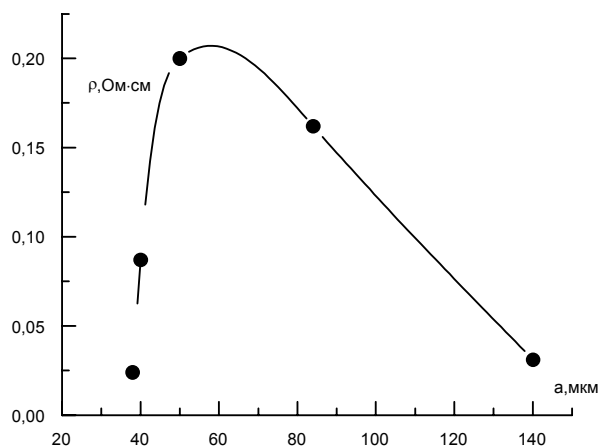


Рис.2. Залежність питомого опору НК від ширини грані.

поперечних розмірів НК супроводжувалася зміною сталої ґратки. А для НК GaSb такий характер $\rho=f(a)$ пов'язували з впливом поверхні.

Розглянемо деякі закономірності процесів ТВ. На рис.3 наведено залежності відносної зміни опору $\Delta R/R_0$ від температури термовідпалу; термовідпал проводили при температурах 100, 120, 140, 160, 180⁰C відповідно протягом 5хв. Кожен раз фіксували зміну опору, охолоджуючи зразок до кімнатної температури; R_0 – початковий опір зразка до ТВ.

Нагрів зразків з контактами проводили на повітрі у плоскій печі опору. Контроль температури здійснювали ХК-термопарами з точністю $\pm 1^0$ C. Параметри зразків наведені в таблиці. Зауважимо, що для голчастих зразків з розвинутою конусністю $\Delta r/\Delta l$ опір

у прямому і зворотному напрямках відрізнявся. Тому в таблиці (зразки 2-5) наведені опори при двох полярностях вимірювання. Проте аналіз залежностей параметра нелінійності $\Delta R/R_c=f(\rho)$ ($\Delta R=R_{пр}-R_{зв}$) показав, що як для вихідних, так і для відпалених зразків, суттєве зростання параметра нелінійності має місце при $\rho \geq 0,10$ Ом·см, коли він у максимумі перевищує 20%. При цих умовах говорити про омичність контактів треба з обережністю. Для менших значень ρ даний параметр не перевищує декількох відсотків.

Повернемося до рис. 3, з якого видно, що практично для всіх зразків із зростанням температури ТВ опір спочатку падає (величина $\Delta R/R_0$ від'ємна), а потім - зростає. Перехід до додатних значень приросту опору залежить від поперечних розмірів НК - для

Таблиця.

Параметри НК кристалів.

№ зразків	R_0 , Ом	Сторона грані (серед.) a, мкм	ρ , Ом·см		конусність $\Delta r/\Delta l$
			до ТВ	після ТВ	
1	135.8	140	0.031	0.046	$<10^{-2}$
2	478-476	38	0.024	0.027	$<10^{-2}$
3	4455-3187	84	0.162	0.163	$\approx 10^{-2}$
4	2901-2833	40	0.087	0.125	$\approx 1.1 \cdot 10^{-2}$
5	9526-2598	50	0.2	0.202	$\approx 2 \cdot 10^{-2}$ зразок у клею

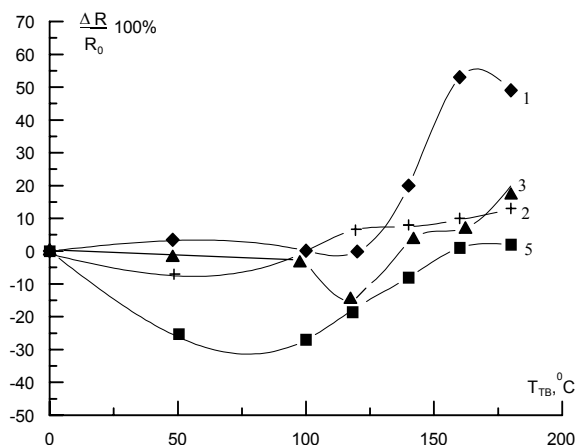


Рис.3. Залежність відносної зміри опору НК від температури ТВ (номери кривих відповідають номерам зразків у таблиці).

тонших НК він починається при нижчих температурах. Максимальне від'ємне значення відносної зміни опору досягає 27% для зразка 5, який був у клею і не контактував з повітрям, для нього властивий і найменший додатний приріст опору при $T_{ТВ} \geq 160^\circ\text{C}$. Максимальний додатний приріст опору (52.7%) мав зразок 1 із золотими контактами.

На рис.4 показані залежності відносної зміни опору для різних частин зразка 4 (крива 4), а також $\Delta R_k/R_{k0}$ для контакту Ag-Se для двох полярностей (криві 1 і 2). Опір контакту визначали різницеvim

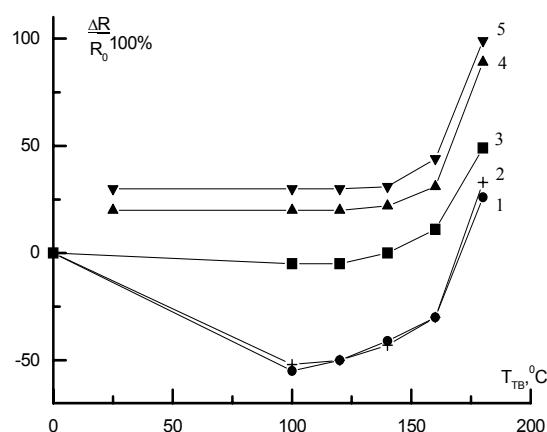


Рис.4. Залежність відносної зміни опору від температури ТВ для різних частин зразка 4 (крива 2), а також для контакту Ag-Se при двох полярностях (криві 1 і 2), і зміни параметра нелінійності всього зразка (4) і його частин (3).

методом [7]. На цьому ж рисунку показано зміну параметра нелінійності різних частин зразка (криві 3,4). Видно, що для контакту Ag-Se термовідпал вже при 100°C дає суттєве зниження опору контакту ($\approx 50\%$) і лише при $T_{ТВ} \geq 170^\circ\text{C}$ приріст ΔR_k стає додатним. Хід прямого і зворотного опору R_k різняться незначно. Ще менша відмінність спостерігається в ході $\Delta R/R_0 = f(T_{ТВ})$ для різних частин НК. Перехід залежностей

$\Delta R/R_0$ через 0 відповідає $T_{ТВ} = 140^\circ\text{C}$. Максимальна зміна складає 54%. Отже, хід залежностей $\Delta R/R_0$ зразків, зокрема їх від'ємна ділянка, обумовлений відпалом контактів - зменшенням їх опору. Від'ємним значенням у залежності $\Delta R_k/R_k = f(T_{ТВ})$ відповідає пологий хід параметра нелінійності $\Delta R_{12}/R_c(4)$.

На рис.5 наведена залежність максимальної зміни опору термовідпалених зразків (180°C , 5хв) від їх питомого опору. Залежність є горбоподібною (П-подібною), максимальні зміни відповідають середнім значенням питомих опорів. Для цих же зразків (1, 4) має місце і найбільша зміна ρ в результаті ТВ.

Проводили дослідження впливу часу ТВ при максимальній температурі $T_{ТВ}$ (180°C)

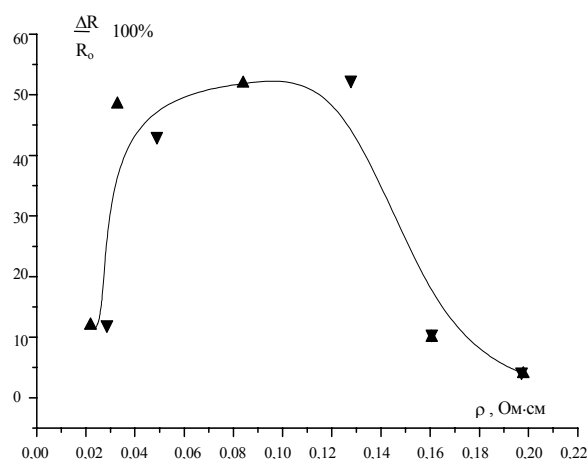


Рис 5. Залежність максимальної зміни опору термовідпалених зразків від їх питомого опору (Δ - до ТВ, ∇ - після ТВ).

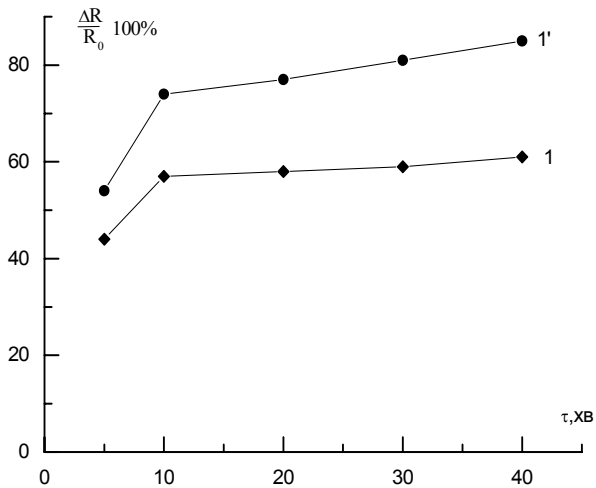


Рис 6а. Часова залежність приросту опору зразка 4 при $T_{ТВ}=180^{\circ}\text{C}$.

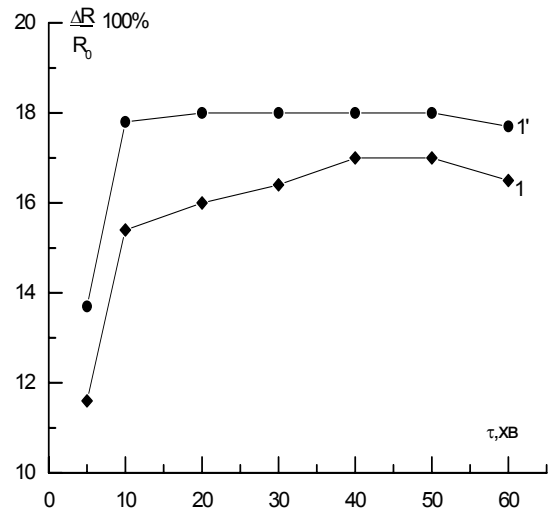


Рис 6б. Часова залежність приросту опору зразка 2 при $T_{ТВ}=180^{\circ}\text{C}$ (1 і 1' відповідають різним полярностям).

на відносну зміну опору НК. Такі залежності при двох полярностях сигналу наведені на рис.6а,б для зразків з високою чутливістю до ТВ (4) і з малою (2). Виділяються 2 стадії ТВ: лінійна залежність росту параметра $\Delta R/R_0$ з часом ТВ або його практична постійність (на другій стадії). Часова залежність відповідає двом прямолінійним ділянкам коефіцієнтів самодифузії у кристалах селену $D=f(1/T)$, де вона пояснюється накладанням на об'ємну дифузію дифузії по границях зерен (поверхні) [8].

Оцінювали рухливість носіїв, виходячи з величини поперечного магнетоопору. Її

значення досить високі ($\approx 3000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). Оскільки термовідпал незначно впливав на зміну μ , то можна вважати, що вирішальним фактором є зменшення концентрації носіїв (акцепторів).

Таким чином, процеси ТВ в зразках Se ($100-180^{\circ}\text{C}$) пов'язані з контактами Ag-Se, а також із змінами в структурі точкових дефектів, що їх відрізняє від кристалів Te, в яких вони мають переважно дислокаційний характер [6]. Зміни при ТВ залежать від поперечних розмірів НК і від їх контакту з повітрям.

- [1] А.О.Олеск. *Фоторезисторы*. М. (1966).
- [2] Б.Л.Шарма, Р.К.Пурохит. *Полупроводниковые гетеропереходы*. Пер. с англ. под ред. Ю.В.Гуляева. М.: "Советское радио", (1979).
- [3] Shiosani Tadashi, Ito Michihiro, Kawabata Anira, Tanaka Tetsuro. Piezoelectrical sensor from Se film deposited on Te substrate. // *Japan. J. Appl. Phys.* **8**(3), pp.407 (1969).
- [4] Я.І.Стеців, Й.Д.Набитович, Я.В.Волощук. Голко- та нитковидні монокристали селену. // *Вісник Львівського політехнічного інституту №34.* "Напівпровідникові матеріали, дослідження їх структури, електричних, фотоелектричних та механічних властивостей".-С.31-36. -(1969).
- [5] Г.М.Аллиев и др. О получении монокристаллов селена. // *Сб. "Селен, теллур и их применение"*. Баку, изд-во АН Азейбарджан. ССР под ред. Г.Б.Абдулаева, с.168 (1965).
- [6] П.Н.Горлей, В.С.Радченко, В.А.Шендеровский. *Процессы переноса в теллуре*. К.: "Наукова думка", 280с. (1987).
- [7] С.С.Варшава, П.Н.Пелех, З.П.Пилат. Термометрические характеристики нитевидных кристаллов Te, Te-Se и контактов на их основе // *Вестник Львовского политехнического ин-та*, **245** "Теория и проектирования полупроводниковых и радиоэлектронных устройств", с.121-128 (1990).

- [8] Б.И.Болтакс. *Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках*. Ленинград: "Наука", с.384 (1972).

¹Varshava S.S., ²Krutyak N.R., ²Pashkovsky M. V.

Influence of annealing on the electrophysical properties of Se whiskers

¹*National University "Lvivska polytechnika", Electrophysical Department,
Bandery st., 12, 79013, Lviv, Ukraine*

²*Lviv National University named after I.Franko, Department of Physics,
Dragomanov st., 50, 79005, Lviv, Ukraine*

An influence of annealing of Se whiskers on their electrophysical properties was investigated. Thermoprocessing occur at the following conditions: $T=100\div 180^{\circ}\text{C}$, duration $\tau=5$ min (up to 60 min). Essential changes of specimen resistivity was observed. The effect results from changes of properties of Ag-Se point contacts as well as a decrease of acceptor concentration. The changes revealed depend on transverse dimensions of the crystals and their interaction with air.