

LIBRARY LOAN REQUEST - According to the A.L.A. Interlibrary Loan Code

Request: 3-3-67

Remarks:

xerox

INTERLIBRARY LOAN SERVICE
J. REUBEN CLARK, JR., LIBRARY
BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
PROVO, UTAH 84601

Fill in left half of form; send sheets A, B and C to Lending library and enclose shipping label

For use of

Merrill

Status

(or occupation)

fac Dept.

research

(or firm)

Call No.

Author (or Periodical title, vol. and year)

Zhurnal Tekhnicheskoi

121k1 2L

1954 2121-

Title (with author and pages for periodical articles) (incl. edition, place and date)

Nasledov, D.N. and Kozzyrev, P.T.

Crystallization of selenium under pressure

Verified in: ULS 4636 Ulrich v1 355

☐ Cannot verify

Source of reference:

If non-circulating, please send ☐ Microfilm ☐ Photoprint instead and bill us.

Lending Library

Fill in pertinent items under

Interlibrary loan
University of California
Berkeley, Cal.

REPORTS:

return sheets B and C to

Borrowing library

Note: No acknowledgment of receipt or return is required. The receiving library assumes responsibility for notification of non-receipt. Stamps in payment of transportation costs should accompany sheet, Notice of Return D. CHECKED BY:

REPORTS

☐ Microfilm ☐ Photoprint

Sent by ☐ BOOK RATE ☐ Express Collect

☐ Other Insured for \$

Date sent Charges \$

DATE DUE (Or period of loan)

NOT SENT BECAUSE:

☐ Not in Library.

☐ Non-circulating.

☐ Could supply ☐ Microfilm ☐ Photoprint

☐ In use now, hold placed.*

☐ Temporarily missing, being searched.*

☐ Other ☐ Suggest you request of:

*Unless available to send you within 4 weeks will consider your request cancelled as of that date.

Use sheet C for the "delay" reports.

Send 5th & 6th copy for use by Biblio Center

RECORDS:

Vol. received on:

Borrowing library fills in

Date vol. returned By ☐ BOOK RATE ☐ Express prepaid

Other: Insured for \$

RENEWALS: (Request and report back on sheet C: Interim Report)

Requested on

RENEWED TO:

(or period of renewal) ☐ OVER (if checked)

CUSTOM TRANSLATION

GDA

CRYSTALLIZATION OF SELENIUM UNDER PRESSURE (E)

D. N. Nasledov and P. T. Kozyrev

Translated from Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, Vol. 24, No. 12, pp.

2124-2135, December, 1954

Original article submitted May 29, 1954

The processes underlying the transformation of selenium from the amorphous and liquid phases into the crystalline at high pressures (up to 4000 atm) ^{are considered} ~~were studied~~. At low temperatures pressure retards the crystallization process and at high temperatures pressure accelerates it. The melting curve of selenium is presented. Large single crystals (up to 5 mm long) are formed as a result of pressure on liquid selenium. The electrical properties of selenium crystallized under pressure are given. In the course of the discussion, some views on the possible mechanism underlying the phenomena observed are presented.

Introduction

It is well known that selenium may exist in three different forms: amorphous, monoclinic, and hexagonal. Of these three forms the hexagonal is the most stable.

The transformation of amorphous selenium into crystalline (hexagonal) is already considerable at 60°C.

With rising temperature, the velocity of crystallization increases sharply. X-ray study ~~shows~~ ^{at} shows that both high and low temperatures selenium transforms mainly into the hexagonal form /1/.

The density of selenium in the amorphous phase is always lower than in the crystalline. From thermodynamic considerations we may therefore expect that raising the pressure should ~~give~~ promote the transformation of selenium from the amorphous to the crystalline phase.

In 1940 Bridgman /2/ subjected amorphous selenium to hydrostatic compression (up to 50,000 atm. pressure) at room temperature, but found no phase transformations, although the density of the amorphous selenium at ~~at~~ these pressures had already exceeded that of the crystalline form.

At atmospheric pressure, as indicated earlier, amorphous selenium nevertheless passes into the crystalline form at a temperature only 40° above ^{the}normal room value at which Bridgman's experiments were carried out.

Remembering these experimental facts, it is appropriate to ask how pressure affects the process of crystallization at higher temperatures (above room value).

The study of crystallization in selenium under pressure is also interesting (or so we believe) from another point of view. The point is that polycrystalline selenium crystallizing at atmospheric pressure always has a much lower density than the single-crystal type /3/. This means that the individual single crystals making up a sample are not packed closely enough, microscopic cavities occurring between them.

According to work carried out by a number of authors /4/, the carrier mobility u in selenium, calculated from the formula....., using the measured values of carrier concentration n and electric-~~xxxx~~ al conductivity....., is always very small and rises on an approximately exponential law as temperature increases. This is contrary to the theory, according to which the mobility should fall instead of rising with increasing temperature.

Some authors consider that the small value of u and its rise with increasing temperature are due to the fact that the individual crystallites making up the polycrystalline sample are separated by potential barriers, which lead to an apparent fall in the mobility of polycrystalline selenium and to an increasing mobility as temperature rises.

If the loose packing of the individual single crystals is the main reason for the apparent fall in mobility, then clearly this effect may be reduced by crystallization of the selenium under high hydrostatic pressures.

The aim of the present investigation is as follows.

1. To find how pressure influences the transformation of selenium from the amorphous into the crystalline state at various temperatures.
2. To study the electrical properties of selenium crystallized under pressure.
3. To study the transformation of selenium from the liquid phase into crystalline form under pressure.

Section 1. Transformation of Amorphous Selenium into Crystalline Under Pressure

The original material for study was amorphous selenium containing (according to chemical analysis) the following impurities: Te 0.001%, S 0.0008%, nonvolatile residue 0.006%.

Additional vacuum distillation of this material produced no marked changes in the thermo-emf and electrical conductivity. The carrier concentration calculated from the thermo-emf measured at room temperature agreed closely with the results of other authors /4/ (the comparison was made for identical conditions of heat treatment). All the samples were made from a single piece of selenium. In order to impart the ~~xi~~ correct shape to the samples, the selenium was melted in air, poured into a quartz test tube, and cooled rapidly. The resultant rod (7 mm in diameter) was cut into individual pieces, and these were subsequently used for studying crystallization under pressure.

The apparatus in which crystallization under pressure was carried out is shown in Fig. 1.

Transformer oil was poured into the space inside the high-pressure chamber 4 ~~xx~~, followed by the amorphous sample. The space was closed by a tight rubber stopper 2, after which a plunger 1 with a copper ring 3 was placed in it, liberally lubricated with a mixture of transformer oil and graphite. The chamber 4 was placed in a copper cylinder 5 which served to even out the temperature. In order to be able to compare samples crystallized

under high pressures with those crystallized under atmospheric pressure, an additional cavity was drilled into chamber 4 (this cavity is not shown in the picture), filled with transformer oil, and furnished with a similar sample. A thermocouple was placed in this cavity for measuring the temperature.

All components of the apparatus were centered and fixed in a steel body.

The apparatus was heated with a cylindrical electric furnace wound on the steel body.

Fig. 1. Apparatus for studying the crystallization of selenium under hydrostatic pressure. 1) Plunger ; 2) rubber stopper ; 3) copper ring ; 4) ~~chamber~~ chamber ; 5) copper cylinder ; 6) sliding rod ; 7) spring ; M_1 and M_2 are marks for measuring the displacement of the plunger.

Key

1) Sample

Fig. 2. Hydraulic press used for creating the high hydrostatic pressure in the apparatus shown in Fig. 1. 1) Piston of main press ; 2) "mushroom" ; 3) rubber washer ; 4) cylinder ; 5) return piston ; 6) support ; 7) mica ; 8) bearing (simultaneously acting as electric furnace) ; B' steel sphere.

The pressure in the chamber was created by a hydraulic press shown in Fig. 2. For this purpose the apparatus was set on the steel sphere B' of the press with the bearing 8, while

the head of the plunger fitted into the socket A' set in the lower part of the press piston.

By raising the pressure in the press cylinder with the aid of a hand pressure pump, the desired pressure could be set up in the chamber of the apparatus.

For measuring the friction of the moving parts (press piston and plunger) and the change in sample volume during crystallization, an accurate method of measuring the displacement of the plunger relative to the chamber was essential.

For this purpose the apparatus was furnished with ~~marks~~^{markers} M_1 and M_2 (see Fig. 1). The upper ~~mark~~^{marker} M_2 was rigidly connected to the plunger 1 and the lower one M_1 to the sliding rod 6, which at its lower end was pressed by spring 7 against the upper surface of the chamber.

The distance l between the ~~marks~~^{markers} was measured with a special microscope. The measuring accuracy was about 0.01 mm.

The apparatus was designed for a maximum pressure of 5000 atm. and prolonged heating at up to 320°. These conditions were satisfied by a chamber made of 18KhNVA steel, quenched and tempered to a hardness of $R_c = 60$.

The sealing system already mentioned was very convenient and reliable, even at high temperatures. Experience showed that under high pressure rubber was much more stable with respect to temperature than at atmospheric pressure. Whereas under atmospheric pressure the rubber rapidly disintegrated at 160 to 180°C, under

a pressure of 4000 atm. and a temperature of 260°C it decomposed so slowly that after 10 h ~~is~~ it had not lost its mechanical properties and continued to serve as a sealing material. On heating under the same pressure to 300 or 320°C , however, it transformed into a hard mass reminiscent of ebonite in mechanical properties. ~~Even~~ under these conditions, however, there was no case of the seal leaking. This was probably because at high pressures the sealing ring came into action as well as the stopper, and this ensured hermetic properties even when the rubber ceased to fulfil its sealing role. However, the sealing was less efficient on using the ring only without the stopper, giving temporary brief leaks, especially as the pressure was reduced and the plunger moved upward under the influence of the compressed oil.

Crystallization of the samples under pressure was conducted in the following sequence. The pressure in the chamber containing the sample was raised to 4000 atm. At this pressure the whole apparatus was heated to the assigned temperature, which was then kept constant for about 10 h by means of a special thermal regulator. After this period the furnace was switched off and the chamber containing the samples was cooled to room temperature at the same pressure of 4000 atm. In this ~~waxy~~ way samples were crystallized at temperatures from 85 to 260°C .

For crystallization temperatures below 220°C (melting point of selenium) the samples in the extra cavity mentioned earlier were crystallized at the same time as those in the high-pressure chamber under the same conditions of temperature. This made

it possible to compare samples crystallized under pressure with samples crystallized at atmospheric pressure but otherwise under the same conditions.

The samples crystallized in the second cavity we shall subsequently dub "companions".

In order to trace the crystallization of the samples in the high-pressure chamber, we observed the change in their volume during the course of crystallization. The volume variation was determined by reference to the motion of the plunger. The main aim of these measurements was to establish at what temperatures amorphous selenium subjected to hydrostatic pressures of 4000 atm. did not pass into the crystalline state. Of course, it would have been very desirable to obtain the volume of the samples as a function of time at various crystallization temperatures. Owing to the great heat capacity of the apparatus, however, we were unable to carry out such measurements, since heating the apparatus from room temperature to the assigned point required 1 to 2 h. In view of this we confined attention to qualitative results only, and these will now be given.

At a temperature of 85° , the volume of the sample remained strictly constant for 10 h. At 103°C the change in volume over a similar period was appreciable, though much less than that observed in samples crystallized at higher temperatures.

The sample crystallized at 85°C remained amorphous, no signs of crystallization being visible. In the sample crystallized

at 103°C , however, a few inclusions of crystalline selenium were already noticeable. The corresponding companion samples crystallized at both 85 and 103°C had the form of ordinary polycrystalline selenium, and no amorphous inclusions occurred.

Samples crystallized under pressure at 115°C or over gave $\times$ large changes in volume and in external form were no different from their companions.

The rate of volume change in the samples depended greatly on $\times$ temperature. Up to temperatures not exceeding 170° , the rate of volume change was small. During the time in which the apparatus was passing through these temperatures, the volume thus changed little (the heating time from 110 to 170°C was about 20 min). On reaching temperatures close to 170° , however, the volume changed almost in one jump (over 1 ~~to~~ to 2 min), and on further heating once more remained unchanged, even at ~~very high~~ ^{higher} temperatures.

In addition to the volume measurements made in the course of crystallization we also studied the electrical properties of the samples obtained. The electrical conductivity of the samples was measured by the ordinary probe method.

The carrier concentration n was calculated from the measured thermo-emf by means of Pisarenko's formula *

..... R.p. 2128

* The suitability of Pisarenko's formula for determining the concentration of holes in selenium was verified experimentally by Plessner /7/ and Henkels /8/.

where.....is the thermo-emf associated with 1°C , T is the absolute temperature, m is the effective mass of a hole (in the present case equal to the mass of an electron).

Substituting the numerical values of the quantities independent of temperature and solving with respect to n , we obtain a formula for calculating the hole concentration in selenium

$$\dots\dots R.p. \ 2128$$

where.....is measured in mV/deg.

When the resistances of the samples were not too great (under $10^5 \ \Omega$), the thermo-emf was determined directly with a potentiometer. For high sample resistances it was determined in the manner indicated in Fig. 3.

The method of measuring the thermo-emf was as follows. With the button switch in position B the condenser C was charged to a certain potential difference, which could be found by discharging the condenser through the galvanometer (position A). This potential difference will only be zero (condenser not charged) when the unknown thermo-emf is compensated on the potentiometer. In the measurements it is not essential to ~~discharge~~ the condenser completely, since incomplete ^{charging} ~~discharge~~ only means a reduction in the galvanometer throw, i.e., a reduction in the sensitivity of the circuit. Owing to this, a first, coarse value of the measured thermo-emf may be obtained rapidly even for very large sample resistances. In order to obtain a more accurate value, a large condenser charge is required, i.e., there must be a prolonged holding period in position B. In this ~~xxx~~ way we measured the thermo-emf of samples

Fig. 3. Principle of the circuit for measuring the thermo-emf of samples with large resistances. F_1 and F_2 are furnaces creating a temperature gradient along the sample ; C is a condenser ($30 \mu F$) ; G is a galvanometer ; P is a potentiometer ; O is the sample ; T is a thermocouple.

with resistances up to $10^8 \Omega$ to an accuracy of about 1%.

The mobility u was calculated from the electrical conductivity and carrier concentration n by means of the formula.....

Table 1 gives the values of and n for samples crystallizing under pressure and also for their companions at various crystallization temperatures. The measurements were made at $30^\circ C$. we see from the table that the electrical conductivity of the samples crystallizing under pressure at low temperatures is many times smaller than that of the corresponding companions. Thus for a temperature of $85^\circ C$ the electrical conductivity of the sample crystallized under pressure was about 1000 times smaller than that of its companion. The same difference in order of magnitude holds for a temperature of $103^\circ C$.

With increasing crystallization temperature this difference falls rapidly and even at a temperature of $132^\circ C$ the electrical conductivity of both samples becomes of the same order. The electrical conductivity of the samples crystallized under pressure rises up to a temperature of 132° and then falls slowly with increasing crystallization temperature. However, the electrical

conductivity of the samples ~~■~~ crystallized at atmospheric pressure (companions) rises continuously with increasing crystallization temperature.

Table 1

Key

- 1) Crystallization temperature, °C
 - 2) Samples crystallized at atmospheric pressure (companions)
 - 3) $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 - 4) mV/deg
 - 5) cm^{-3}
 - 6) $\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{V}$
 - 7) Samples crystallized at a pressure of 4000 atm.
 - 8) Measurements made immediately after crystallization of the samples in the high-pressure chamber
 - 9) Measurements made after additional heating of the samples in air at 214°C for 6 h
-

Over the whole temperature range ~~132 to 260~~ 132 to 260°C, the electrical conductivity of the samples crystallized under pressure was always 10 to 15 times smaller than that of sample crystallized at atmospheric pressure and a temperature of 214°C.

Starting from a temperature of 132°C, the carrier concentrations of the samples crystallized under pressure and their companions are similar in order of magnitude and depend little on the crystallization temperature.

The hole mobility of the samples crystallized under pressure at all temperatures of crystallization is smaller than that of

samples crystallized at atmospheric pressure and 214°C .

In addition to the electrical measurements presented in Table 1, we studied the temperature dependence of the electrical conductivity of the samples crystallized under pressure.

For this purpose we chose samples crystallized at temperatures of 214 , 238 , and 260°C . For comparison we also took ^asample crystallized at atmospheric pressure and 214°C (companion). The measurements for all the samples were made in a temperature range between -10 and $+110^{\circ}\text{C}$. In this temperature range the electrical resistance for all the samples depended very sharply on temperature and could be represented by the well-known formula

$$\dots\dots R.p. 2130$$

The values of.....for various samples are given in Table 2.

We see from Table 2 that the constant.....is roughly the same for all three samples, averaging 0.75 eV. The electrical conductivity ^{expressed} as a function of temperature was reproducible within the accuracy of the measurements, independently of the direction of the latter. However, this reproducibility only held good for comparatively low temperatures (up to 120°C). On heating above 120°C , the electrical conductivity of the samples changed irreversibly and hysteresis phenomena developed.

After further heating the samples in air for 6 h at 214°C , the electrical conductivity, thermo-emf, carrier concentration, and mobility measured at 30°C changed sharply (see Table 1), and the quantity.....became approximately equal to 0.3 eV for all the samples. As regards the sample crystallized at atmospheric

pressure and 214°C , the electrical conductivity underwent hardly any change after additional heating in air at 214°C .

Table 2

Key

- 1) Crystallization temperature in $^{\circ}\text{C}$ (under pressure)
 - 2) eV
-

On comparing the volume changes of the samples in the high-pressure chamber during crystallization with the electrical measurements, we may draw the following conclusions.

1. At low temperatures pressure ~~retards~~ retards the crystallization process. At a pressure of 4000 atm, selenium ~~starts~~ ^{only starts} crystallizing appreciably at ~~only~~ 110 to 115°C .

At lower temperatures the crystallization process takes place so slowly that in practice it is very hard to observe. At high crystallization temperatures (about 170°C) pressure accelerates the crystallization process.

2. The mobility of the holes in selenium crystallized under a pressure of 4000 atm at all crystallization temperatures from 115 to 260°C is ~~xxi~~ smaller than that of the holes in selenium crystallized at atmospheric pressure and 214°C .

3. The.....and u of selenium crystallized under pressure are only stable at low temperatures (below 120°C). At higher temperatures they change irreversibly.

4. After additional heating of the selenium crystallized

under pressure at 214°C , the carrier concentration and mobility increase and approach the corresponding values for selenium crystallized at atmospheric pressure and 214°C .

Section 2. Transformation of Selenium from the Liquid State into the Solid (Crystalline) State Under Pressure

In Section 1 we studied the transformation of selenium under pressure from the amorphous phase into the crystalline.

In this Section we shall set out results obtained by studying the transformation of selenium under pressure from the liquid phase to the crystalline.

The original material was selenium of the same type as before. The apparatus for studying the transformation was of a similar form also.

In order to obtain the melting curve we used the method of rests with certain modifications /5/. The measurements were made in the following sequence.

The apparatus was heated to a certain assigned temperature lying ~~between~~ above the melting point of hexagonal selenium. Then the pressure in the chamber was raised to such a value that all the selenium in the chamber passed into the solid (crystalline) state.

After this the valve of the press was opened sharply, so that the pressure in the chamber fell well below the value at which the selenium was in the solid state at the given temperature

(in practice under ~~our~~ our conditions the pressure could be reduced to zero), then rapidly shut. This operation required 1 to 2 sec. In this time the selenium was unable to melt, and at the instant of closing the valve remained mainly in the solid state. As the selenium melted, the pressure in the chamber rose to a certain definite value p . This pressure was determined with due corrections for frictional forces in the following way.

When the pressure in the chamber had become constant, the reading of the manometer f_1 was recorded, and ~~established~~ by measuring the distance between the marks the position of the plunger relative to the chamber (Fig. 1) was established. Then the pressure was sharply reduced so that the distance between the marks increased by about 0.1 mm, and by the action of the pressure pump of the press the plunger was returned exactly to its original position.

Fig. 4. Melting curve of hexagonal selenium.

Key

- 1) Liquid selenium
- 2) Hexagonal selenium
- 3) Pressure, kg/cm^2

Thereupon the reading f_2 of the manometer was taken. The unknown pressure p was determined from the formula

$$\dots\dots R.p. 2132$$

where S is the area of the press piston and s the area of the plunger.

The accuracy of the method was about 2%. The melting curve obtained in this way is shown in Fig. 4.

The process of passing from the liquid to the solid state under the influence of pressure was accompanied by a large change in volume. It was noted that samples crystallized by the action of pressure on liquid selenium were very inhomogeneous with respect to grain size. As a rule the samples included individual single crystals of about 1 to 3 mm in size, chaotically oriented with respect to each other.

In these experiments the temperature of the melt was the same at all points ; hence there was no preferential direction for the growth of single crystals.

In order to create a preferential direction it was necessary to set up a temperature gradient.

Under our conditions a temperature gradient could only be created by sharply cooling the chamber with running water. This was the method which we used. The experiment was carried out in the following sequence.

The temperature of the chamber was raised to 320°C at a pressure of 3000 atm. (under these conditions the selenium was in the liquid state). After this the chamber was cooled sharply (the given pressure was kept constant) so that the selenium inside the chamber acquired a temperature gradient directed along the radius of the cavity. The cylindrical sample crystallized in this way consisted of single crystals, the c ~~axis~~^{axes} of which were directed

along the radius of the sample. The sample as a whole consisted mainly of a few single crystals ; fine-crystalline selenium only occurred in the cracks and the center of the sample. The dimensions of the single crystals not containing visible cracks were about 2 to 5 mm. X-ray structural analysis showed that our material did in fact consist of individual single crystals, the lattice parameters of which differed in no way from the lattice parameters of ordinary hexagonal selenium.

Section 3. Discussion of the Experimental Results

It has been established (Section 1) that at low temperatures pressure retards the process underlying the transformation of selenium from the amorphous into the crystalline phase, while at ^{temperatures} high ~~pressures~~ the process is accelerated by pressure. This conclusion, however, cannot be drawn simply on the basis of thermodynamic considerations.

Actually, since the density of selenium in the amorphous phase is smaller than in the crystalline, on the basis of the Le Chatelier-Brown principle we may assert that at any temperatures we may convert selenium from the amorphous to the crystalline phase by exerting a pressure p . However, the Le Chatelier-Brown principle can say nothing of the kinetics of the process. Hence those physical factors which only influence the kinetics of the process cannot be taken into account by thermodynamics. Amorphous selenium may be regarded as a supercooled liquid, the viscosity of which is very high at low temperatures, but falls rapidly as temperature rises.

It is well known that the mobility u of a molecule is expressed in terms of the viscosity.....by way of the formula

$$\dots\dots R.p. \ 2133 \quad (1)$$

where a is the radius of the molecule.

Correspondingly.....is expressed by Frenkel's formula /6/

$$\dots\dots R.p. \ 2133 \quad (2)$$

where p is the pressure, T the absolute temperature, A_0 , W , and p_0 being constants depending on neither temperature nor pressure.

Formulas (1) and (2) are derived on the assumption that the molecules have spherical symmetry. Experience shows, however, that they give qualitatively correct results for more complex liquids also. We shall therefore suppose that (1) and (2) are ^{also} applicable to ~~liquid~~ ^{amorphous} selenium ~~also~~.

We see from these formulas that the viscosity and hence the mobility depend exponentially on both temperature and pressure.

Since the crystalline (hexagonal) ~~selenium~~ state is more stable than the amorphous, energy must be evolved in the process of forming the crystalline state. The role of temperature in the crystallization of selenium thus probably ~~consists only of~~ lies ~~in that~~ only in increasing the mobility of the molecules and hence enabling them to pack into the crystals. Clearly if the viscosity were small at low (e.g., room) temperatures then these temperatures would permit the crystallization process.

Under pressure, the difference between the thermodynamic potentials in the amorphous and crystalline phases increases by an

amount....., where.....is the difference between the volumes of selenium in the amorphous and crystalline phases. Hence, if the viscosity of selenium did not rise with increasing pressure, then pressure would accelerate the process of crystallization and we should observe ^a the transformation from the amorphous to the crystalline phases at lower temperatures than in the case of atmospheric pressure. Actually the viscosity rises very sharply with increasing pressure, which according to (1) leads to a fall in the mobility of the selenium molecules. Since according to our supposition mobility is the decisive factor influencing the kinetics of the transformation from the amorphous state into the crystalline, it becomes understandable why pressure retards the crystallization of selenium at low temperatures. At high temperatures the viscosity is small (mobility larger), i.e., the obstacles to the thermodynamic factor in question are slight. Hence the crystallization process takes place more quickly.

The fact that single crystals are formed during the solidification of selenium under pressure agrees with this point of view. The formation of a single crystal, in fact, requires the following two conditions to be satisfied : 1) The mobility of the molecules in the melt must be high ; 2) the number of crystallization centers must be small.

The first condition, according to the foregoing discussion, is satisfied. The second condition is also satisfied, since selenium may remain in the state of a supercooled liquid at 200 to 218°C for a very long time without passing into the crystal-

line phase. Since the number of crystallization centers falls off very rapidly with increasing temperature, the number of these centers at temperatures of 240 ~~to~~ to 260°C will be so small that the second condition will certainly be satisfied. On increasing the pressure to some definite value the formation of single crystals will start at precisely these centers. Since at high pressures the transformation from the liquid phase to the solid (crystalline) takes place at higher temperatures, the conditions for growing selenium single crystals under pressure are more favorable than at atmospheric pressure. As regards the temperature gradient which is still necessary for the growing of large single crystals, the role of this lies simply in localizing the center from which the growth of the single crystal begins.

It was found (see Section 1) that the crystallization of selenium under pressure at 4000 atm. did not increase the carrier mobility. Moreover, if the resultant samples were not additionally heated at atmospheric pressure, their hole mobility was even an order lower than that in samples crystallized under atmospheric pressure (214°C), and only approached the latter after prolonged additional heating at atmospheric pressure.

We consider that this result is in accordance with the foregoing point of view.

The role of pressure in the crystallization of selenium is a double one. On the one hand, pressure reduces the microscopic vacancies between individual single crystals in the sample ; on

the other it retards the migration of molecules along the faces of the single crystals, which leads to an increase in the number of disordered molecules, i.e., to a thickening of the intermediate layers. On further heating at atmospheric pressure, migration accelerates, and hence the number of disordered molecules diminishes, which leads to an increase in the effective carrier mobility.

Our conclusions relate only to the pressure (4000 atm.) with which we were concerned in our experiments. In order to obtain the greatest mobility in polycrystalline selenium it is probably necessary to choose a pressure such as to eliminate the microscopic vacancies without retarding the migration of molecules along the faces of the single crystals too much. Probably this would not require too great pressures, since a pressure of 400 to 500 atm. is sufficient to increase the mobility by about 10 times as compared with that of the samples crystallized at atmospheric pressure.

Conclusions

We have studied the processes underlying the transformation of selenium from the amorphous to the crystalline phase.

We ^{have} found the following.

1. At low temperatures, pressure retards the transformation of selenium from the amorphous phase into the crystalline and at high temperatures ^{it} has the reverse effect.

2. The electrical conductivity and carrier mobility in selenium crystallized under a pressure of 4000 atm. ^{are} ~~xx~~ an order lower

than in selenium crystallized at atmospheric pressure (214°C). After additional heating the electrical conductivity and mobility approach the values characteristic of selenium crystallized at atmospheric pressure.

3. On crystallization of selenium from the melt, large single crystals (up to 5 mm) are formed.

LITERATURE CITED

/1/ - /5/

/6/ Ya. I. Frenkel'. Kinetic Theory of Liquids /in Russian/. Izd.

AN SSSR, 1945.

/7/ - /8/

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СЕЛЕНА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Д. Н. Наследов и П. Т. Козырев

В настоящей работе исследовались процессы перехода селена из аморфной и жидкой фазы в кристаллическую при высоком давлении (до 4000 атм.). Найдено, что при низких температурах давление замедляет процесс кристаллизации, а при высоких — ускоряет его. Получена кривая плавления селена. Обнаружено образование крупных монокристаллов (до 5 мм) при действии давления на жидкий селен. Исследованы электрические свойства селена, кристаллизованного под давлением. При обсуждении результатов опытов высказаны некоторые соображения о возможном механизме наблюдаемых явлений.

Введение

Известно, что селен может существовать в трех различных модификациях: аморфной, моноклинной и гексагональной. Из всех этих модификаций самая устойчивая — гексагональная.

Переход аморфного селена в кристаллический (гексагональный) уже замечен при 60°C.

С повышением температуры скорость кристаллизации сильно возрастает. Рентгенографические исследования показывают, что как при низких температурах, так и при высоких селен переходит в основную массу в гексагональную модификацию [1].

Плотность селена в аморфной фазе всегда меньше, чем в кристаллической. Поэтому, можно ожидать, исходя из термодинамических соображений, что повышение давления должно способствовать переходу селена из аморфной фазы в кристаллическую.

В 1940 г. Бриджмен [2] при комнатной температуре подвергал всестороннему сжатию аморфный селен вплоть до 50 000 атм., но при этом не наблюдал никаких фазовых переходов, хотя плотность аморфного селена при этих давлениях уже превосходила плотность кристаллического.

Однако, как было сказано выше, аморфный селен при атмосферном давлении переходит в кристаллическую фазу при температуре, всего лишь на 40° превышающей комнатную, при которой производились опыты Бриджмена.

Имея в виду эти экспериментальные факты, уместно поставить вопрос, как влияет давление на процесс кристаллизации при более высоких температурах (выше комнатной).

Изучение кристаллизации селена под давлением представляет интерес, как нам кажется, и с другой стороны. Дело в том, что поликристаллический селен, кристаллизованный при атмосферном давлении, всегда имеет значительно меньшую плотность, чем монокристаллический [3]. Это означает, что отдельные микрокристаллики, составляющие образец, недостаточно плотно упакованы и между ними имеются микропустоты.

Согласно исследованиям ряда авторов^[4], подвижность носителей тока в селене u , вычисленная по формуле $\sigma = enu$, по измеренным величинам концентрации носителей тока n и электропроводности σ , всегда очень мала и растет с увеличением температуры приблизительно по экспоненциальному закону. Это находится в противоречии с теорией, согласно которой подвижность должна не увеличиваться с повышением температуры, а, наоборот, уменьшаться.

Некоторые авторы считают, что малое значение u и возрастание ее с увеличением температуры обусловлено тем, что отдельные кристаллики, составляющие поликристаллический образец, разведены потенциальными барьерами, которые и приводят к кажущемуся уменьшению подвижности в поликристаллическом селене и к возрастанию ее с повышением температуры.

Если неплотная упаковка отдельных микрокристалликов является главной причиной кажущегося уменьшения подвижности, то очевидно этот эффект может быть уменьшен кристаллизацией селена при высоком гидростатическом давлении.

Цель настоящей работы состоит в следующем.

1. Изучить, как влияет давление на переход селена из аморфного состояния в кристаллическое при различных температурах.

2. Изучить электрические свойства селена, кристаллизованного под давлением.

3. Изучить переход селена из жидкой фазы в кристаллическую под давлением.

§ 1. Переход аморфного селена в кристаллический под давлением

Исходным материалом для исследований служил аморфный селен, который по данным химического анализа имел следующие примеси: Те 0.001%, S 0.0008%, нелетучий остаток 0.006%.

Дополнительная вакуумная перегонка этого материала не приводила к заметным изменениям в значении термоэлектродвижущей силы и электропроводности. Концентрация носителей тока, вычисленная по термоэлектродвижущей силе, измеренной при комнатной температуре, находилась в хорошем согласии с данными других авторов^[4] (сравнение делалось при одинаковых условиях термической обработки). Все образцы были изготовлены из одного куска селена. Для того чтобы придать нужную форму образцам, селен плавился на воздухе, выливался в кварцевую пробирку и быстро охлаждался. Полученный стерженец (диаметром 7 мм) разрезался на отдельные куски, которые в дальнейшем и были использованы для изучения кристаллизации под давлением.

Прибор, в котором производилась кристаллизация под давлением, показан на рис. 1.

В полость камеры 4, где создавалось высокое давление, наливалось трансформаторное масло и погружался аморфный образец. Полость затыкалась плотной резиновой пробкой 2, после чего в нее вставлялся плунжер 1 с медным кольцом 3, обильно смазанным смесью трансформаторного масла с графитом. Камера 4 помещалась в медный стакан 5, который служил для выравнивания температуры. Для того чтобы иметь возможность сравнивать образцы, кристаллизованные под давлением, с образцами, кристаллизованными при атмосферном давлении, в камере 4 было просверлено дополнительное отверстие (на рисунке не показанное), в которое также было налито трансформаторное масло и был помещен такой же образец. В это же отверстие помещалась термопара для измерений температуры.

Все детали прибора центрировались и крепились в стальном корпусе.

Нагревание прибора производилось цилиндрической электрической печкой, одетой на корпус прибора.

Давление в камере создавалось гидравлическим прессом, изображенным на рис. 2. Для этого прибор подпятником 8 устанавливался на стальной шар B' пресса, а головкой

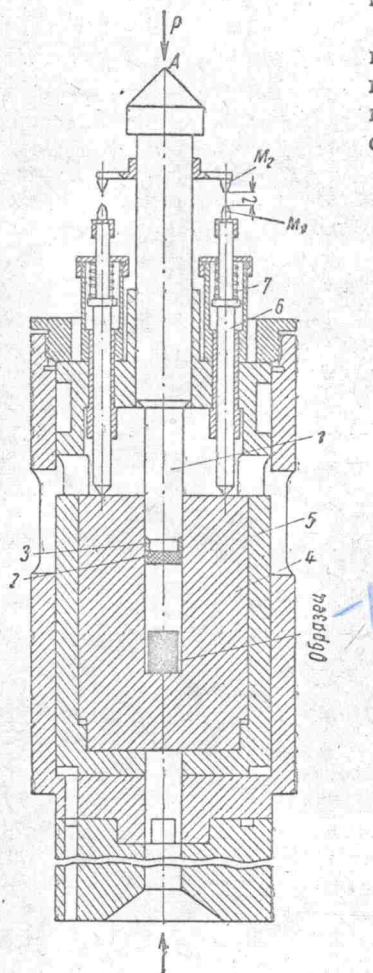


Рис. 1. Прибор для изучения кристаллизации селена под гидростатическим давлением.

1 — плунжер; 2 — резиновая пробка; 3 — медное кольцо; 4 — камера; 5 — медный цилиндр; 6 — скользящая стержень; 7 — пружина; M_1 и M_2 — марки для измерения смещения плунжера.

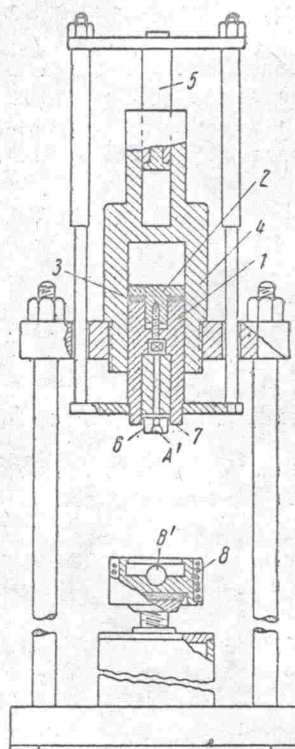


Рис. 2. Гидравлический пресс, который применялся для создания высокого гидростатического давления в приборе, изображенном на рис. 1.

1 — поршень основного пресса; 2 — грибок; 3 — резиновая прокладка; 4 — цилиндр; 5 — возвратный поршень; 6 — упор; 7 — слюда; 8 — подпятник, который является одновременно и электрической печкой; B' — стальной шар.

плунжера вставлялся в гнездо A' , расположенное в нижней части поршня пресса.

Поднимая при помощи ручного нагнетательного насоса давление в цилиндре пресса, можно было получить желаемое давление в камере прибора.

При измерении сил трения подвижных частей установки (плунжера и поршня пресса), а также при измерении изменения объема образца

в процессе мерять сме

Для это

При этом а нижняя

концом при

Измере

микроскоп

Прибор

длительный

камера, из

твердости

Для пл

закаленная

Система

удобной и

опыт, рези

отношению

атмосферно

то под да

столько ме

ческих све

нагревании

щается в т

эбонит. Но

давало ут

давлениях,

которое и

пробка пер

лишь коль

менные ут

под дейст

Кристал

щей после

повышалос

до заданно

терморегул

истечения

остывала

4000 атм.

пературах

Для те

селена) пом

кого давле

темperatur

полости, о

нивать обр

сталлизова

давлении.

Образц

мы в даль

Для тог

высокого д

в процессе

по смещен

чтобы уста

в процессе кристаллизации, необходимо иметь возможность точно измерять смещение плунжера относительно камеры.

Для этой цели прибор был снабжен марками M_1 и M_2 (см. рис. 1). При этом верхняя марка M_2 была жестко связана с плунжером 1, а нижняя M_1 — со скользящим стержнем 6, который своим нижним концом прижимался пружиной 7 к верхней плоскости камеры.

Измерение расстояния l между марками производилось специальным микроскопом. Точность измерения была около 0.01 мм.

Прибор рассчитывался на максимальное давление 5000 атм. и на длительный нагрев до 320°С. При этих условиях успешно работала камера, изготовленная из стали 18ХНВА, закаленной и отпущенной до твердости $R_c = 45$.

Для плунжера использовалась самозакаливающаяся сталь РФ-1, закаленная в масле и отпущенная до твердости $R_c = 60$.

Система уплотнения, о которой уже упоминалось, оказалась очень удобной и надежной даже при высоких температурах. Как показывает опыт, резина под высоким давлением значительно более устойчива по отношению к температуре, чем при атмосферном давлении. Если при атмосферном давлении резина разлагается очень быстро при 160—180°С, то под давлением 4000 атм. и температуре 260°С она разлагается настолько медленно, что в течение 10 час. не утрачивает своих механических свойств и продолжает играть свою роль уплотнителя. При нагревании же ее при том же давлении до 300—320°С она превращается в твердую массу, по механическим качествам напоминающую эбонит. Но даже при этих условиях не было случая, чтобы уплотнение давало утечку. Вероятно это происходит потому, что при больших давлениях, помимо пробки, вступает в действие уплотнительное кольцо, которое и обеспечивает герметизацию даже тогда, когда резиновая пробка перестает играть роль уплотнителя. Однако без пробки с одним лишь кольцом уплотнение работает хуже и может давать кратковременные утечки, особенно при уменьшении давления, когда плунжер под действием сжатого масла движется вверх.

Кристаллизация образцов под давлением производилась в следующей последовательности. Давление в камере, где помещался образец, повышалось до 4000 атм. При этом давлении весь прибор нагревался до заданной температуры, которая затем при помощи специального терморегулятора поддерживалась постоянной в течение 10 час. По истечении этого времени печка выключалась и камера с образцами остывала до комнатной температуры при том же самом давлении 4000 атм. Таким способом были закристаллизованы образцы при температурах от 85 до 260°С.

Для температур кристаллизации ниже 220°С (точка плавления селена) помимо образцов, которые кристаллизовались в камере высокого давления, одновременно кристаллизовались при тех же самых температурных условиях и образцы, находящиеся во вспомогательной полости, о которой говорилось выше. Это давало возможность сравнивать образцы, кристаллизованные под давлением, с образцами, кристаллизованными при прочих равных условиях, но при атмосферном давлении.

Образцы, которые кристаллизовались во вспомогательной полости, мы в дальнейшем будем называть „спутниками“.

Для того чтобы проследить за кристаллизацией образцов в камере высокого давления, производилось наблюдение за изменением их объема в процессе кристаллизации. Изменение объема при этом определялось по смещению плунжера. Основная цель этих измерений состояла в том, чтобы установить, при каких температурах аморфный селен, подверг-

нутый гидростатическому давлению в 4000 атм., не переходит в кристаллический. Разумеется, было бы очень желательно получить зависимость изменения объема образцов от времени при различных температурах кристаллизации. Но из-за большой теплоемкости прибора таких измерений мы не могли сделать, так как для нагревания прибора от комнатной температуры до заданной требовалось от 1 до 2 час. В связи с этим мы ограничились получением лишь качественных результатов, которые приводятся ниже.

При температуре 85°С объем образца в течение 10 час. оставался строго постоянным. При температуре 103°С за этот же промежуток времени изменение объема уже было заметно, хотя и было очень малым по сравнению с изменениями объема у образцов, кристаллизованных при более высоких температурах.

Образец, кристаллизованный при 85°С, оставался аморфным, никаких признаков зачатков кристаллизации не было видно. В образце же, кристаллизованном при 103°С, были уже заметны некоторые вкрапления кристаллического селена. Соответствующие спутники, кристаллизованные как при 85, так и при 103°С имели вид обычного поликристаллического селена и никаких аморфных вкраплений не имели.

Образцы, кристаллизованные под давлением, начиная с температуры 115°С, давали большие изменения объема и по внешнему виду ничем не отличались от своих спутников.

Скорость изменения объема образцов очень сильно зависела от температуры. До температур, меньших 170°, скорость изменения объема была невелика. Поэтому за то время, пока прибор проходил эти температуры, объем изменялся незначительно (время нагрева от 110 до 170°С составляло около 20 мин.). Но при достижении температур, близких к 170°, объем изменялся практически скачком (за 1—2 мин.) и при дальнейшем нагревании не изменялся даже при более высоких температурах.

Помимо объемных измерений, которые производились в процессе кристаллизации, исследовались также и электрические свойства полученных образцов. Электропроводность образцов измерялась обычным зондовым методом.

Концентрация носителей тока n вычислялась по измеренной термоэлектродвижущей силе при помощи формулы Писаренко¹

$$|\theta| = \frac{k}{e} \left[2 + \lg 2 \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} - \lg n \right],$$

где θ — термоэлектродвижущая сила, приходящаяся на 1°С; T — абсолютная температура; m — эффективная масса дырки (в данном случае равна массе электрона).

Подставляя численные значения независимых от температуры величин и решая относительно n , получим формулу для вычисления концентрации дырок в селене

$$\lg_{10} n = 21.06 - 1.5 \lg_{10} \frac{1000}{T} - 5.03\theta,$$

где θ измеряется в мВ/град.

Термоэлектродвижущая сила в том случае, когда сопротивления образцов были не велики (меньше 10⁵ ом), определялась непосредственно потенциометром. При больших сопротивлениях образцов она определялась по схеме, изображенной на рис. 3.

¹ Пригодность формулы Писаренко для определения концентрации дырок в селене экспериментально проверялась Плеснером [7] и Хенкельсом [8].

Способ
кнопочно
торой раз
кой конд
потенциал
лишь в т
искомая
добивать
повлечет
уменьшен
значение
образца

значения
большая
модс об

Подви
ции носи

В таб
под давл
кристалл
что элект
при низк
ность со
проводно
в 1000 р
различие

С по
уменьша
образцов
проводно
температ
кристалл

Способ измерения термоэдс заключался в следующем. При помощи кнопочного ключа в положении *B* конденсатор *C* заряжался до некоторой разности потенциалов, которая могла быть обнаружена разрядкой конденсатора через гальванометр (положение *A*). Эта разность потенциалов будет равна нулю (конденсатор не будет заряжаться) лишь в том случае, когда на потенциометре будет скомпенсирована искомая термоэлектродвижущая сила. При измерениях не обязательно добиваться полной зарядки конденсатора, так как неполная зарядка повлечет за собой лишь уменьшение отброса гальванометра, т. е. уменьшение чувствительности схемы. Благодаря этому первое грубое значение измеряемой термоэдс даже при очень больших сопротивлениях образца может быть быстро найдено. Для получения более точного

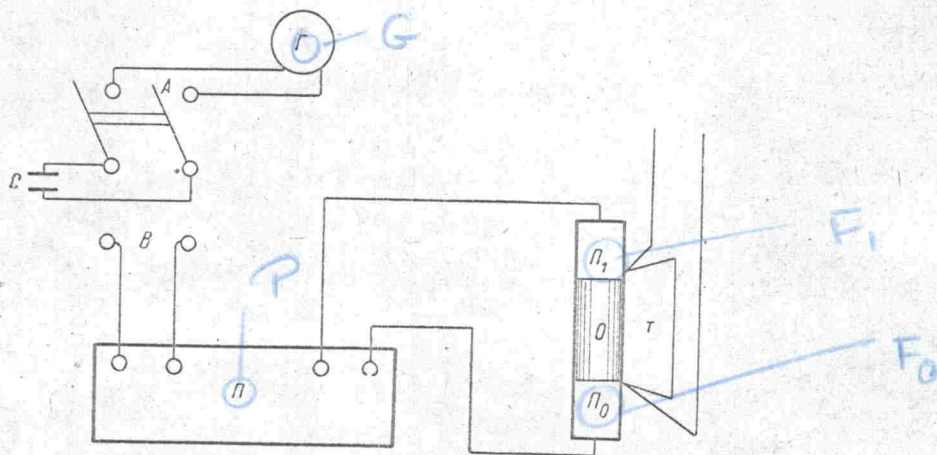


Рис. 3. Принципиальная схема установки для измерения термоэлектродвижущей силы образцов с большим сопротивлением.

P_0 и P_1 — печи, создающие градиент температуры вдоль образца; *C* — конденсатор (30 мкф); *G* — гальванометр; *П* — потенциометр; *O* — образец; *T* — термопара.

значения необходима большая зарядка конденсатора, т. е. требуется большая выдержка в положении *B*. Этим методом мы измеряли термоэдс образцов с сопротивлением до 10^8 ом с точностью около 1%.

Подвижность u вычислялась по электропроводности σ и концентрации носителей тока n при помощи формулы $\sigma = enu$.

В табл. 1 даны значения σ , θ и n для образцов, кристаллизованных под давлением, а также для их спутников при различных температурах кристаллизации. Измерения производились при 30° С. Из таблицы видно, что электропроводность образцов, кристаллизованных под давлением при низких температурах, во много раз меньше, чем электропроводность соответствующих спутников. Так, при температуре 85° С электропроводность образца, кристаллизованного под давлением, примерно в 1000 раз меньше электропроводности своего спутника. Такое же различие по порядку величины и для температуры 103° С.

С повышением температуры кристаллизации это различие быстро уменьшается и уже при температуре 132° С электропроводности обоих образцов становятся величинами одного порядка. При этом электропроводность образцов, кристаллизованных под давлением, растет до температуры 132° и затем медленно падает с повышением температуры кристаллизации. Электропроводность же образцов, кристаллизованных

Таблица 1

Температура кристаллизации, °С	Образцы, кристаллизованные при атмосферном давлении (спутники)						Образцы, кристаллизованные под давлением 4000 атм.					
	σ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	θ , град.	n , см^{-3}	u , $\frac{\text{см}^2}{\text{сек.} \cdot \text{в}}$	σ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	θ , град.	n , см^{-3}	u , $\frac{\text{см}^2}{\text{сек.} \cdot \text{в}}$	σ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	θ , град.	n , см^{-3}	u , $\frac{\text{см}^2}{\text{сек.} \cdot \text{в}}$
85	$1.2 \cdot 10^{-8}$	1.47	$7.6 \cdot 10^{13}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	—	—	—	—
103	$1.6 \cdot 10^{-6}$	1.123	$4.3 \cdot 10^{14}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$8.7 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	—	—	—	—
115	$2.5 \cdot 10^{-6}$	1.040	$1.1 \cdot 10^{15}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-8}$	1.050	$1.0 \cdot 10^{15}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—
132	$3.0 \cdot 10^{-6}$	0.955	$3.0 \cdot 10^{15}$	$0.6 \cdot 10^{-2}$	$5.8 \cdot 10^{-6}$	0.960	$2.9 \cdot 10^{15}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
164	$4.1 \cdot 10^{-6}$	0.952	$3.1 \cdot 10^{15}$	$0.8 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-6}$	1.045	$1.1 \cdot 10^{15}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
214	$6.0 \cdot 10^{-5}$	0.915	$4.8 \cdot 10^{15}$	$8.0 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	0.935	$3.8 \cdot 10^{15}$	$0.47 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	0.910	$5.0 \cdot 10^{15}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$
238	—	—	—	—	$2.8 \cdot 10^{-6}$	0.925	$4.3 \cdot 10^{15}$	$0.40 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	0.794	$2.0 \cdot 10^{16}$	$6.0 \cdot 10^{-2}$
260	—	—	—	—	$5.5 \cdot 10^{-7}$	1.070	$8.0 \cdot 10^{14}$	$0.43 \cdot 10^{-2}$	$5.5 \cdot 10^{-5}$	0.928	$4.0 \cdot 10^{15}$	$8.0 \cdot 10^{-2}$

при атмосферном давлении (спутников), непрерывно растет с повышением температуры кристаллизации.

Во всем температурном интервале $132-260^\circ\text{C}$ электропроводность образцов, кристаллизованных под давлением, всегда в 10—15 раз меньше, чем электропроводность образцов, кристаллизованных при атмосферном давлении при температуре 214°C .

Концентрации носителей тока, начиная от температуры 132°C , как у образцов, кристаллизованных под давлением, так и у их спутников по порядку величины одинаковы и мало зависят от температуры кристаллизации.

Подвижность дырок у образцов, кристаллизованных под давлением, при всех температурах кристаллизации ниже, чем подвижность у образцов, кристаллизованных при атмосферном давлении при 214°C .

Помимо измерений электрических величин, приведенных в табл. 1, были исследованы температурные зависимости электропроводности образцов, кристаллизованных под давлением.

Для этой цели были отобраны образцы, кристаллизованные при температурах 214, 238 и 260°C . Для сравнения был также взят образец, кристаллизованный при атмосферном давлении при 214°C (спутник). Измерения для всех образцов были выполнены в диапазоне температур от -10 до $+110^\circ\text{C}$. В этом диапазоне температур для всех образцов электропроводность очень сильно зависела от температуры и могла быть представлена известной формулой

$$\sigma = Ae^{-\frac{\varphi}{2kT}}$$

Значения φ для различных образцов даны в табл. 2.

Как видно из табл. 2, константа φ для всех трех образцов приблизительно одинакова и в среднем равна 0.75 эв. Электропроводность как функция температуры с точностью до ошибок измерения была воспро-

изводимостью и 120°C). необратимости стерилизации.

После нагрева образцов тропическая сила, которая изменялась, новилась, равной, стабильной при 214°C после д. Сопоставление высокоэнергетических

1. Д. лизации зоваться.

При столько температура кристал

2. П. 4000 атм. меньше, атмосфе

3. В. устойчивый высокий

4. П. под давлением увеличилась селена,

В 8. в крист

В э. переход

Исх.

исследо

сана в

Для изменен

шей по

При выше т

мере по

ходил в

изводима независимо от направления измерений. Но эта воспроизводимость имела место лишь при сравнительно низких температурах (до 120°C). При прогреве образцов выше 120°C электропроводность их необратимо изменялась и наблюдались гистерезисные явления.

После дополнительного 6-часового прогрева образцов на воздухе при 214°C электропроводность, термоэлектродвижущая сила, концентрация носителей тока и подвижность, измеренные при 30°C , резко изменялись (см. табл. 1), а величина φ становилась для всех образцов приблизительно равной 0.3 эв. Что касается образца, кристаллизованного при атмосферном давлении при 214°C , то электропроводность его практически не изменялась после дополнительного прогрева на воздухе при 214°C .

Сопоставляя наблюдения за изменением объема образцов в камере высокого давления в процессе кристаллизации с электрическими измерениями, можно сделать следующие выводы.

1. Давление при низких температурах замедляет процесс кристаллизации. Под давлением 4000 атм. селен начинает заметно кристаллизоваться начиная лишь с $110\text{--}115^{\circ}\text{C}$.

При более низких температурах процесс кристаллизации идет настолько медленно, что практически его трудно заметить. При высоких температурах кристаллизации ($\approx 170^{\circ}\text{C}$) давление ускоряет процесс кристаллизации.

2. Подвижность дырок в селене, кристаллизованном под давлением 4000 атм., при всех температурах кристаллизации от 115 до 260°C меньше, чем подвижность дырок в селене, кристаллизованном при атмосферном давлении при 214°C .

3. Величины σ , θ , n и u селена, кристаллизованного под давлением, устойчивы лишь при низких температурах (меньших 120°C). При более высоких температурах они необратимо изменяются.

4. После дополнительного прогрева селена, кристаллизованного под давлением при 214°C подвижность и концентрация носителей тока увеличиваются и приближаются к соответствующим величинам для селена, кристаллизованного при атмосферном давлении при 214°C .

§ 2. Переход селена из жидкого состояния в твердое (кристаллическое) под давлением

В § 1 изучался переход селена под давлением из аморфной фазы в кристаллическую.

В этом параграфе изложены результаты, полученные при изучении перехода селена под давлением из жидкой фазы в кристаллическую.

Исходным материалом служил селен той же марки. Установка для исследований в основном применялась в том виде, как она была описана выше.

Для получения кривой плавления использовался с некоторыми видоизменениями метод остановок^[5]. Измерения производились в следующей последовательности.

Прибор нагревался до некоторой заданной температуры, лежащей выше точки плавления гексагонального селена. Затем давление в камере поднималось до такого значения, когда весь селен в камере переходил в твердое (кристаллическое) состояние.

Таблица 2

Температура кристаллизации в $^{\circ}\text{C}$ (под давлением)	φ , эв
214	0.77
238	0.72
260	0.78

После этого вентиль пресса резко открывался, чтобы давление в камере упало заведомо ниже того давления, при котором селен при данной температуре находится в твердом состоянии (практически в наших условиях давление можно было снижать до нуля), затем быстро закрывался. На эту операцию требовалось около 1—2 сек. За это время селен еще не успевал расплавиться и к моменту закрытия вентили находился в основной массе в твердом состоянии. По мере плавления селена давление в камере возрастало до некоторого определенного значения p . Определение этого давления с учетом поправок на силу трения производилось следующим образом.

Когда давление в камере устанавливалось постоянным, записывалось показание манометра f_1 и фиксировалось посредством измерения расстояния между марками положение плунжера относительно камеры

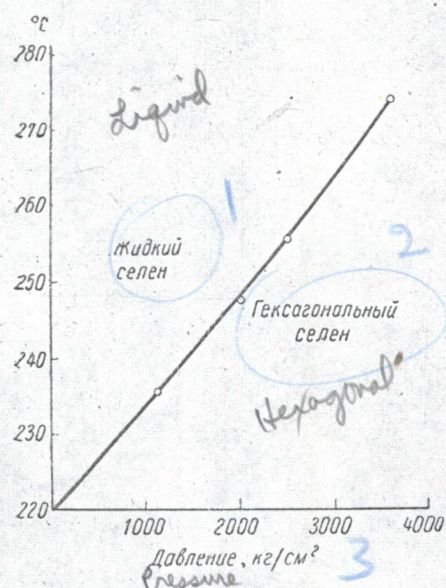


Рис. 4. Кривая плавления гексагонального селена.

были очень неоднородны по размерам зерен. В образцы, как правило, были вкраплены отдельные монокристаллики размерами около 1—3 мм, хаотически ориентированные относительно друг друга.

В этих опытах температура расплава была во всех точках одинакова, поэтому преимущественного направления для роста монокристаллов не было.

Для создания преимущественного направления необходимо было создать градиент температуры.

В наших условиях градиент температуры можно было создать лишь резким охлаждением камеры проточной водой. Этим методом мы и воспользовались. Опыт производился в следующей последовательности.

Температура камеры повышалась до 320°С при давлении 3000 атм. (при этих условиях селен находился в жидком состоянии). После этого камера резко охлаждалась (заданное давление поддерживалось постоянным), благодаря чему в селене, находящемся в полости камеры, возникал градиент температуры, направленный по радиусу полости. Цилиндрический образец, закристаллизованный таким способом, состоял из монокристаллов, оси с которых были направлены по радиусу образца. Образец как целое состоял в основном из нескольких монокристаллов,

(рис. 1). Затем резко уменьшалось давление с таким расчетом, чтобы расстояние между марками увеличилось приблизительно на 0.1 мм, и действием нагнетательного насоса пресса плунжер возвращался точно в свое первоначальное положение. При этом записывался отсчет f_2 на манометре. Искомое давление p определялось по формуле

$$p = \frac{f_1 + f_2}{2} \frac{S}{\delta},$$

где S — площадь поршня пресса; δ — площадь плунжера.

Точность метода была около 2%. Кривая плавления, полученная таким способом, показана на рис. 4.

Процесс перехода из жидкой фазы в твердую под действием давления сопровождался большим изменением объема. Было замечено, что образцы, закристаллизованные воздействием давления на жидкий селен,

мелкокристаллический селен был лишь в трещинах и в центре образца. Размеры монокристаллов, которые не содержали видимых трещин, были около 2—5 мм. Рентгеноструктурный анализ показал, что действительно полученный нами материал состоял из отдельных монокристаллов, параметры решетки которых не отличались от параметров решетки обычного гексагонального селена.

§ 3. Обсуждение результатов опытов

Было установлено (§ 1), что при низких температурах давление замедляет процесс перехода селена из аморфной фазы в кристаллическую, а при высоких, наоборот, ускоряет. Такой вывод, однако, нельзя сделать, исходя лишь из термодинамических соображений.

Действительно так как плотность селена в аморфной фазе меньше, чем в кристаллической, то на основании принципа Ле-Шателье—Брауна мы можем утверждать, что при любых температурах, воздействуя давлением p , мы можем перевести селен из аморфной фазы в кристаллическую. Однако принцип Ле-Шателье—Брауна ничего не может сказать о кинетике процесса. Поэтому такие физические факторы, которые влияют лишь на кинетику процесса, не могут быть учтены термодинамикой. Аморфный селен можно рассматривать как переохлажденную жидкость, вязкость которой очень велика при низких температурах, но быстро падает с повышением температуры.

Как известно, подвижность u молекулы выражается через вязкость η по формуле

$$u = \frac{1}{6\pi a\eta}, \quad (1)$$

где a — радиус молекулы.

В свою очередь η выражается формулой Френкеля [6]

$$\eta = A_0 e^{\frac{W}{kT}} e^{\frac{p}{p_0}}, \quad (2)$$

где p — давление, T — абсолютная температура, A_0 , W и p_0 — постоянные, не зависящие ни от температуры, ни от давления.

Формулы (1) и (2) выведены в предположении, что молекулы обладают шаровой симметрией. Но, как показывает опыт, они дают качественно правильные результаты и для более сложных жидкостей. Поэтому мы будем считать, что (1) и (2) применимы и для аморфного селена.

Из этих формул видно, что вязкость, а следовательно и подвижность экспоненциально зависят как от давления, так и от температуры.

Так как кристаллическое (гексагональное) состояние более устойчиво, чем аморфное, то в процессе образования кристаллического состояния энергия должна выделяться. Поэтому, вероятно, роль температуры при кристаллизации селена состоит только в том, чтобы увеличить подвижность молекул и, следовательно, дать им возможность упаковываться в кристаллы. Повидимому, если при низких температурах (например при комнатной) вязкость была бы мала, то процесс кристаллизации проходил бы и при этих температурах.

Под давлением разность между термодинамическими потенциалами в аморфной и в кристаллической фазах увеличивается на величину $p\Delta v$, где Δv — разность объемов селена в аморфной фазе и кристаллической. Поэтому если бы вязкость селена не увеличивалась с повышением

давления, то давление ускоряло бы процесс кристаллизации и мы на опыте наблюдали бы процесс перехода из аморфной фазы в кристаллическую при более низких температурах, чем при атмосферном давлении. В действительности вязкость очень сильно увеличивается с повышением давления, что приводит, согласно (1), к уменьшению подвижности молекул селена. Так как по нашему предположению подвижность является определяющим фактором, влияющим на кинетику процесса перехода из аморфного состояния в кристаллическое, то становится понятным, почему при низких температурах давление замедляет кристаллизацию селена. При высоких температурах вязкость мала (подвижность велика), т. е. препятствия указанному термодинамическому фактору малы. Поэтому процесс кристаллизации протекает быстрее.

В согласии с изложенной точкой зрения находится факт образования монокристаллов при затвердевании селена под воздействием давления. Действительно, для того чтобы образовался монокристалл, необходимо выполнение двух условий: 1) чтобы подвижность молекул в расплаве была велика; 2) чтобы было малым число центров кристаллизации.

Первое условие выполнено согласно вышеизложенному. Второе условие также выполнено, ибо селен может находиться в состоянии переохлажденной жидкости при температурах $200-218^{\circ}\text{C}$ очень длительное время, не переходя в кристаллическую фазу. Так как число центров кристаллизации очень быстро убывает с повышением температуры, то число этих центров при температурах $240-260^{\circ}$ будет настолько малым, что второе условие будет безусловно выполнено. При повышении давления до некоторого определенного значения образование монокристаллов начнется именно на этих центрах кристаллизации. Так как при высоких давлениях переход из жидкой фазы в твердую (кристаллическую) происходит при более высоких температурах, то условия для выращивания монокристаллов селена под давлением более благоприятны, чем при атмосферном давлении. Что касается градиента температуры, который все же необходим для выращивания больших монокристаллов, то роль его состоит лишь в том, чтобы локализовать центр, из которого начинается рост монокристалла.

Было найдено (см. § 1), что кристаллизация селена под давлением в 4000 атм. не увеличивает подвижность носителей тока. Более того, если полученные образцы дополнительно не прогреты при атмосферном давлении, то подвижность дырок в них даже на порядок меньше, чем подвижность у образцов, кристаллизованных при атмосферном давлении (214°C) и приближается к ней лишь после дополнительного прогрева при атмосферном давлении.

Этот результат, как нам кажется, находится в соответствии с изложенной выше точкой зрения.

Роль давления при кристаллизации селена двойная. Давление, с одной стороны, уменьшает микропустоты между отдельными микрокристаллами образца; с другой стороны, оно замедляет миграцию молекул вдоль граней микрокристаллов, что приводит к увеличению числа неупорядоченных молекул, т. е. к утолщению прослоек. При дополнительном прогреве при атмосферном давлении миграция ускоряется и, следовательно, число неупорядоченных молекул уменьшается, что и приводит к увеличению эффективной подвижности носителей тока.

Сделанные нами выводы относятся только к тому давлению (4000 атм.), с которым мы имели дело в наших опытах. Вероятно, для того чтобы получить наибольшую подвижность в поликристаллическом селене, нужно подбирать такое давление, которое могло бы уничтожить микропустоты, не замедляя существенно миграции молекул вдоль

граней
давления
получит
нию с п
давления

В на
из амор
Было
1. П
селена
2. Э
кристал
для сел
После д
вижност
для сел
3. П
монокри

[1] H
Acad. Art
1951. — [4
Soc. chin
костей. I
1951. — [8

граней микрокристаллов образца. Вероятно, для этой цели большого давления не требуется, так как при давлении 400—500 атм. можно получить увеличение подвижности приблизительно в 10 раз по сравнению с подвижностью у образцов, кристаллизованных при атмосферном давлении.

Выводы

В настоящей работе были исследованы процессы перехода селена из аморфной и жидкой фазы в кристаллическую.

Было показано следующее.

1. При низких температурах давление замедляет процесс перехода селена из аморфной фазы в кристаллическую, а при высоких ускоряет.

2. Электропроводность и подвижность носителей тока в селене, кристаллизованном под давлением 4000 атм., на порядок меньше, чем для селена, кристаллизованного при атмосферном давлении (214°С). После дополнительного прогрева значения электропроводности и подвижности приближаются к соответствующим значениям этих величин для селена, кристаллизованного при атмосферном давлении.

3. При кристаллизации селена из расплава образуются крупные монокристаллы (до 5 мм).

Литература

- [1] H. Krebs. *ZS f. Phys.*, 126, 769, 1949. — [2] P. W. Bridgman. *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, 74, 21, 1940. — [3] K. W. Plessner. *Proc. Phys. Soc.*, B, 64, 681, 1951. — [4] H. W. Henkels. *J. Appl. Phys.*, 22, 1265, 1951. — [5] L. Deffet. *Bull. Soc. chim. Belg.*, 44, 41, 1935. — [6] Я. И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*. Изд. АН СССР, 1945. — [7] K. W. Plessner. *Proc. Phys. Soc.*, B, 64, 671, 1951. — [8] H. W. Henkels. *Phys. Rev.*, 77, 734, 1950.

Поступило в Редакцию
29 мая 1954 г.