

# ÜBER KRISTALLISATION DES REINSTSELENS IN PRESSKÖRPERN

Von

J. KISPÉTER

Institut für Experimentalphysik der Attila-József-Universität Szeged

B. RIBÁR

Physikalisches und Mathematisches Institut der Universität Novi-Sad (Jugoslavien)

und

R. HERAK

Institut der Nuclear-Wissenschaften „Boris Kidric“ Beograd

*(Eingegangen am 24. Januar, 1973)*

Unsere früheren Arbeiten über Kristallisation des amorphen Selen ergänzend, wurde die Kristallisation aus amorphem Selen von 99.9999% Reinheitsgrad hergestellter Preßkörper im Temperaturintervall 80—217 °C an Proben von verschiedenem Kristallisationsgrad durch Röntgendiffraktionsaufnahmen und Verfolgen der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit untersucht.

Es zeigte sich, daß der Kristallisationsgrad bereits bei 180 °C die Sättigung erreicht. In der Zunahme der Kristallitgröße läßt sich zuerst ein langsamerer, dann über 180 °C ein schnellerer Abschnitt deutlich unterscheiden. Im letzteren erscheinen die Se-Se Abstände des Kristallgitters — mit denjenigen der Einkristalle verglichen — in Richtung der *c*-Achse verlängert. Der Einfluß der strukturellen Änderungen auf die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und auf die daraus berechnete thermische Aktivierungsenergie lassen sich an Hand der graphischen Darstellung der Ergebnisse gut verfolgen.

Ein wichtiges Problem der Selenforschung ist die genaue Klärung des Kristallisationsprozesses des amorphen Selen, was auch die große Zahl der diesbezüglichen, sowohl mit elektrischen als auch mit photoelektrischen und anderen Methoden durchgeführten Untersuchungen beweist. Neuere Arbeiten weisen auf die Ähnlichkeit des Prozesses mit der Kristallisation der Polymere hin (s. [1, 2] und die dort angeführte Literatur).

Über unsere frühere mit Selen von 99.996% Reinheitsgrader gehaltenen Resultate wurde in [3, 4] berichtet; die dort mitgeteilten Untersuchungen wurden nun durch solche an Reinstselen (99.9999% Reinheitsgrad) weitergeführt und mit weiteren Methoden ergänzt.

Das Ziel unserer Arbeit war, den Kristallisationsvorgang des Reinstselen an Proben verschiedener Kristallisationsgrade mittels Röntgendiffraktionsuntersuchungen zu verfolgen und daraus womöglich die Kristallstruktur zu bestimmen, sowie die erhaltenen Resultate mit der elektrischen Leitfähigkeit und deren Temperaturabhängigkeit zu vergleichen.

Die Herstellung der Proben verschiedener Kristallisationsgrade erfolgte ähnlich wie in [3] beschrieben, und auch die Röntgendiffraktionsaufnahmen wurden in der

gleichen Weise angetertigt. Die Kristallisation wurde in Abhängigkeit von der Temperatur an Proben verfolgt, die vorher bei 80, 130, 180, 200 bzw. 217 °C einer Formierung von je 30 Minuten unterworfen waren. Wie bereits in [4] bemerkt, scheint bei 217 °C die thermische Formierung in 30 Minuten zu einem optimalen Kristallisationszustand zu führen. Bei anderen Temperaturen bedeuten die 30 Minuten nicht die optimale Formierungszeit, doch wurde der besseren Vergleichbarkeit halber dieselbe Zeitdauer beibehalten. Die erwähnten Formierungstemperaturen wurden mit einer Steigerungsgeschwindigkeit von 3 Grad/min erreicht. Dadurch wurde vermieden, daß die durch den exothermen Charakter der Kristallisation bedingte Wärmeentwicklung das Schmelzen bzw. eine Überhitzung der Proben verursacht [5].

Die elektrische Leitfähigkeit wurde an allen Proben unter denselben Versuchsbedingungen, d. h. mit 62.5 V/cm Feldstärke in einem Vakuumkryostat von  $10^{-3}$  torr Druck im Temperaturintervall von 120 °K—430 °K gemessen, wobei die Temperatur während der Messungen, unmittelbar nach dem Abkühlen auf 120 °K, mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0.1 Grad/sec gesteigert wurde. Es darf angenommen werden, daß die Resultate dieser bei der Messung der thermostimulierten Ströme benützten langsamen linearen Temperatursteigerung von den bei der Bestimmung der (elektrischen) Gleichgewichtsleitfähigkeit [6] erhaltenen nicht sehr abweichen.

Die Röntgendiffraktionsuntersuchungen wurden, wie in [3], zum Bestimmen von zwei charakteristischen Daten benützt: nämlich des Kristallisationsgrades — jetzt aber auf Grund der ersten sechs Reflexionsebenen —, und der Kristallitgröße auf Grund der (101)-Linie, sowie, wo es möglich war, zur Berechnung der kleinsten Se-Se Abstände des Kristallgitters.

Bei der Berechnung der Kristallitgröße wurde die Linienverbreiterung  $B$  aus der Differenz  $B_{Se}^2 - B_{Si}^2$  bestimmt, wo  $B_{Se}$  die Halbwertsbreite der (101)-Selenlinie und  $B_{Si}$  diejenige einer der obigen Selenlinie nahe liegenden (100)-Linie des Siliziumstandards bedeutet.

Zur Berechnung der kleinsten Se-Se Abstände im Kristallgitter wurden die Integralintensitäten für 18 Reflexionen aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmt und nach den nötigen Korrekturen die  $x$ -Koordinaten für polykristallines Selen aus den Koordinaten für Se-Einkristalle ( $x=0.2254$ ) [7] ausgehend, mit der Methode der kleinsten Quadrate mittels eines Computers CDC—3600, mit Benützung des NUCLS-Programms [8] berechnet. Zur Berechnung der Abstände der Se-Atome

Tabelle I

*x-Koordinaten und Se-Se Abstände im Kristallgitter*

		$x$ -Koordinate	Kürzeste Se-Se Abstände im Kristallgitter (Å)			
Se-Einkristall [7]		0.2254	2.373	3.436	3.716	
Reinstselen-Proben (99.9999%)	Formierungstemperatur	180 °C	0.2286	2.391	3.421	3.728
		200 °C	0.2296	2.396	3.417	3.731
		217 °C	0.2319	2.409	3.406	3.739

in der Kette aus den erhaltenen Koordinaten wurde das SADIANA-Programm [9] benützt. Zur Kontrolle des SADIANA-Programms wurden die Se-Se Abstände der Se-Einkristalle aus den in [7] mitgeteilten Koordinaten mit dem SADIANA-Programm berechnet; diese stimmen mit den in [7] angegebenen (s. Tab. I) vollkommen überein. Die Berechnung für polykristallines Selen konnte nur für die bei 217, 200 und 180 °C formierten Proben zuverlässig durchgeführt werden, da die Spuren der höheren Reflexionswinkel bei den anderen Proben verwaschen waren.

Der nach [3] berechnete Kristallisationsgrad ergab sich für die bei 80 °C formierten Proben zu 81%, für die bei 130 °C formierten zu 89%, während der Wert für die bei 180 °C formierten bereits 100% beträgt.

Die Temperaturabhängigkeit der Änderung der Kristallitgröße zeigt Kurve *a* in Abb. 1. In derselben Abbildung sind auch die mit Selen von 99,996% Reinheitsgrad unter denselben Bedingungen erhaltenen Resultate [3] eingezeichnet (Fig. 1. Kurve *b*). Es kann festgestellt werden, daß die Änderung der Kristallitgröße, unabhängig vom Reinheitsgrad, denselben Gang zeigt und als aus zwei Abschnitten bestehend betrachtet werden kann; d. h. bis ~180 °C, solange der Kristallisationsgrad 100% (die Sättigung) noch nicht erreicht, nimmt die Kristallitgröße nur langsam zu, worauf dann bei höheren Temperaturen eine schnellere Zunahme folgt. Beim Reinstselen sind die Werte der Kristallitgröße kleiner; dies ist übrigens auch aus den von denselben Proben gefertigten elektronmikroskopischen Scanning-Aufnahmen gut ersichtlich [10].

Die *x*-Koordinaten und die Se-Se Abstände im Kristallgitter enthält Tabelle I, in die auch die in der Literatur für Se-Einkristalle mitgeteilten Daten [7] aufgenommen sind. Die Se-Se Abstände entsprechen den in Fig. 1 von [7] angegebenen. Die Abweichung unserer Resultate von den für Einkristalle mitgeteilten ist meistens kleiner als ±1%, daher kann die Struktur der Kristalle, bzw. der Selenketten in beiden Fällen als gleich angesehen werden.

Auf Grund eines eingehenden Vergleiches der einzelnen Resultate läßt sich noch folgendes Bemerkten. Bei der Abweichung der Se-Se Abstände im Vergleich mit den Einkristallen zeigt sich eine gewisse Tendenz: die kleinste Abweichung ergab sich nämlich für die bei 180 °C temperierten Proben, bei denen also der Kristallisationsgrad 100% eben erreichte. Bei höheren Temperaturen, während der intensiveren Zunahme der Kristallitgröße, wachsen die Se-Se Abstände in

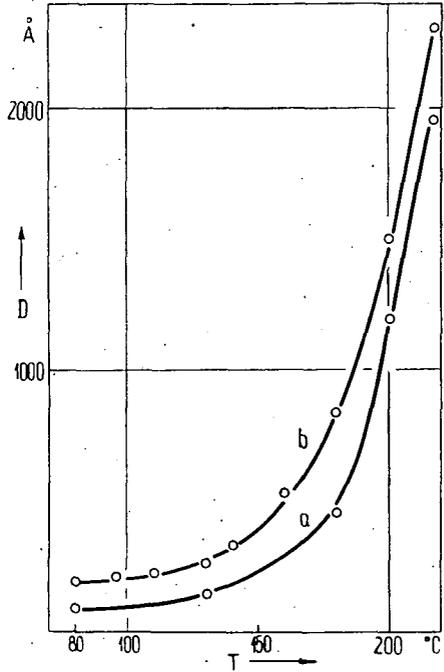


Abb. 1. Änderung der Kristallitgröße in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad: Kurve *a* für Reinstselen von 99,9999%, Kurve *b* für Selen von 99,996% Reinheitsgrad [3].

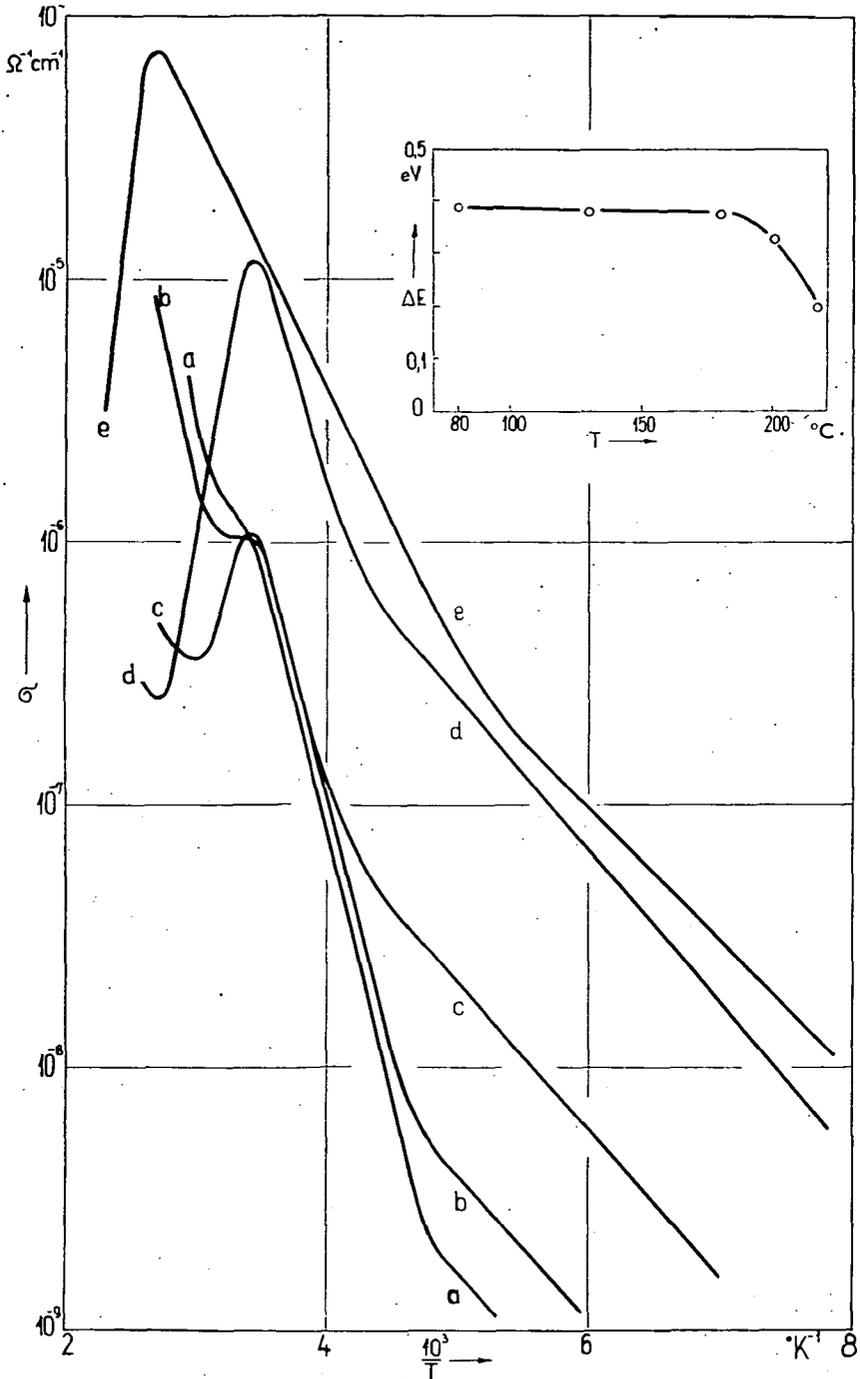


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der bei verschiedenen Temperaturen formierten Reinstselenproben: a 80°C, b 130°C, c 180°C, d 200°C, e 217°C Formierungstemperatur. Einsatzdiagramm: Abhängigkeit der thermischen Aktivierungsenergie der Abschnitte vor Erreichen des Maximums der Formierungstemperatur  $T$ .

Richtung der  $c$ -Achse schneller, wobei die Abstände in der auf dieser Achse senkrechten Richtung abnehmen. Dieselbe Tendenz war auch bei den aus Selen von 99.996% Reinheitsgrad hergestellten Proben festzustellen. Die auf Grund der für unsere Proben in Tabelle I mitgeteilten Angaben berechnete Röntgendichte (4.808 g/cm) stimmt mit den Literaturangaben gut überein; sie wird auch durch die erwähnten Änderungen der Zellenabmessungen nicht beeinflusst, da das Volumen der Elementarzelle unverändert bleibt.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Reinstselenproben verschiedener Kristallisationsgrade ist in Abb. 2 dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist bei allen Proben gleich. Nach zwei linearen Abschnitten von verschiedener Steilheit erreicht die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ein Maximum, das mit Ausnahme der bei 217 °C temperierten Probe bei nahezu derselben Temperatur liegt; die Leitfähigkeit nimmt dann ab, um nach einem Minimum wieder zuzunehmen. Der Gang dieser Kurven entspricht demjenigen der in [6] mitgeteilten, für polykristallines Selen charakteristischen Diagramme. Die Steilheit der ersten, weniger steilen Abschnitte ist bei allen unseren Proben nahezu gleich, und entspricht einer thermischen Aktivierungsenergie  $\Delta E \sim 0.11$  eV. Es ist zu bemerken, daß die Steilheit dieses Abschnittes von der Zeitdauer abhängt, während der die Proben auf der niedrigsten Temperatur gehalten wurden. Mit Zunahme dieser Zeitdauer nimmt die Steilheit dieses Abschnittes ab.

Die Steilheit des zweiten, steileren Abschnittes vor Erreichen des Maximums, bzw. die entsprechende thermische Aktivierungsenergie wird dadurch nicht beeinflusst und ist nach den mit bei 80, 130 und 180 °C vorbehandelten Proben erhaltenen Ergebnissen nahezu gleich, wird aber, wie aus dem kleinen Diagramm in Abb. 2 ersichtlich, für die bei 200 und 217 °C temperierten Proben mit Zunahme der Temperatur kleiner. Diese Werte von  $\Delta E$  können als für den Kristallisationsgrad charakteristische Daten betrachtet werden. Nach Erreichen des Maximums der Leitfähigkeit (an der Kurve der bei 80 °C temperierten Probe erscheint dieses nur als Inflexion) wird die Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Kristallisation immer stärker und auch die Stelle des Minimums verschiebt sich gegen höhere Temperaturen.

Die Resultate der Röntgendiffraktions- und Leitfähigkeitsmessungen an Reinstselenproben zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei den dem beschriebenen Kristallisationsvorgang unterworfenen Proben der Einfluß der Strukturänderung auf den Gang der Leitfähigkeitskurven gut zu beobachten ist (Abb. 2). Diese unsere Versuche an Proben aus Selen von 99.996% Reinheitsgrad [3, 4] ergänzenden Ergebnisse sind mit den Resultaten der letzteren in Einklang.

\* \* \*

Die Verfasser sind Herrn Professor I. KETSKEMÉTY, Direktor des Institutes für Experimentalphysik, für sein Interesse an der Arbeit, und Herrn P. GADÓ, Forschungsinstitut für Metallindustrie, Budapest, für wertvolle Bemerkungen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

## Literatur

- [1] *Crystal*, R. G.: *J. Polym. Sci. A-2* **8**, 1755 (1970); **8**, 2153 (1970).
- [2] *Janjua*, M. B. I., *J. M. Toguri*, *W. C. Cooper*: *Can. J. Phys.* **49**, 475 (1971).
- [3] *Kispéter*, J., *P. Gadó*, *L. Gombay*, *J. Lang*: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **17**, 25 (1971).
- [4] *Kispéter*, J., *L. Gombay*, *J. Lang*: *Z. Naturforsch.* **27a**, 1124 (1972).
- [5] *Tomo-o Sato*, *Hideo Kaneko*: *Technology Report*, Tohoku Univ. **14**, 45 (1949).
- [6] *Козырев*, П. Т.: *Неорганические материалы* **2**, 1729 (1966).
- [7] *Unger*, P., *P. Cherin*: *Selenium Tellurium*, Proc. Int. Symp. 1967, Pergamon Press, 1969. 223—229.
- [8] *Ibers*, J. A.: *Acta Cryst.* **B25**, 1667 (1969).
- [9] *Baur*, W. H., *J. L. Rolin*: *Acta Cryst.* **B28**, 1448 (1972).
- [10] *Csanády*, A., *A. Barna*, *J. Kispéter*: *Vortrag am VII. Arbeitstagung „Elektronenmikroskopie“ der Physikalischen Gesellschaft der DDR*, Berlin 1973.

### О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЕЛЕНА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ В ПРЕССОВЫХ СЛОЯХ

*Й. Кушпетер, Б. Рибар, П. Герак*

Нами была исследована кристаллизация прессовых образцов 99.9999% чистоты — различной степени кристаллизации — аморфного селена в интервале 80—217 °С. Исследования проводились с помощью рентгенодифракционных снимков и изучением зависимости электронной проводимости от температуры.

Степень кристаллизации уже при 180 °С достигает насыщения. При увеличении размеров кристаллита ясно различаются один более медленный и свыше 180 °С другой — более быстрый участок. В последнем, расстояния Se-Se в направлении оси-с увеличиваются по отношению к решетке монокристалла Se. Влияние изменения структуры, оказываемое на зависимость электропроводности от температуры и на рассчитанную из этого энергию активации, ясно выражается из графического изображения соотношений.