

Antonín Vaško

Sur la préparation des monocristaux du sélénium hexagonal

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 72 (1947), No. 3, 155--160

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/121548>

## Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1947

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

## Sur la préparation des monocristaux du sélénium hexagonal.

Antonín Vaško, Praha.

(Reçu le 18 mars 1947).

On sait que le sélénium a été le premier représentant des semiconducteurs, sur lequel on a trouvé en 1873 le phénomène de photoconductivité. Bien que depuis lors un flux ininterrompu de travaux concernant les propriétés électriques du sélénium ait été publié, dont le nombre dépasse largement mille travaux, il n'existe même pas actuellement une unité de conception sur des questions fondamentales, comme la grandeur absolue de la résistivité électrique et leur variation en fonction de la température. Le sélénium représente actuellement un des éléments dont les propriétés physiques sont les plus mal connues, et l'empirisme presque complet règne encore dans ce domaine.<sup>1)</sup> Pour résoudre au moins ces questions fondamentales, on a tenté de les étudier sur des monocristaux. Or la préparation de monocristaux grands et parfaits dans des conditions reproductibles est un problème essentiel.

Il est connu que le sélénium se présente sous plusieurs variétés allotropiques. Notons que sa forme hexagonale, improprement appelée „métallique“, qui sera étudiée dans cet article, s'obtient généralement par la sublimation du sélénium dans le vide ou à la pression atmosphérique et par la condensation de la vapeur sur des parois maintenues à des températures de l'ordre de 200° C. Il y a plusieurs indications bibliographiques touchant la question de la préparation des monocristaux de sélénium hexagonal par cette méthode générale; citons Brown<sup>2)</sup>, Müller<sup>3)</sup>, Straumanis<sup>4)</sup>, Frank<sup>5)</sup> et d'autres plus anciens qu'on trouvera dans le Gmelin.<sup>6)</sup> Mais, malheureusement, ces indications sont, pour la plupart, insuffisantes pour obtenir des résultats reproductibles. Les indications les plus complètes ont été données par Frank.

Ce dernier a préparé des monocristaux, soit dans le vide, mais à différentes températures fixes de sublimation allant de 275° C à 235° C, la durée de la cristallisation étant de 16,5 heures à 14 jours, — soit à la pression atmosphérique à 250° C pendant 37 jours.

Dans le vide, les monocristaux obtenus ont été d'autant plus parfaits et plus grands que la température s'est plus approchée de 235° C. Les cristaux en feuillets ont de 4 à 10 mm de long, de 3 à 5 mm de large, de 0,2 à 0,6 mm d'épaisseur, les cristaux en aiguilles ayant de 2 à 13 mm de long et de 0,5 à 1,5 mm d'épaisseur. A la pression atmosphérique, Frank n'a trouvé que des cristaux en aiguilles, en prismes hexagonaux, de 4 à 6 mm de long et de 0,1 à 0,2 mm d'épaisseur.

L'article qui suit traite de la préparation des grands monocristaux à la température de sublimation de 217,9° C,\*) c. a. d. à la température d'ébullition de la naphtaline, qui s'est montrée très favorable pour la croissance de grands monocristaux homogènes, et décrit en détail le procédé employé.

### Préparation dans le vide.

Comme récipient pour la cristallisation, on a employé des tubes en verre, dont la fig. 1. montre la forme et les dimensions.

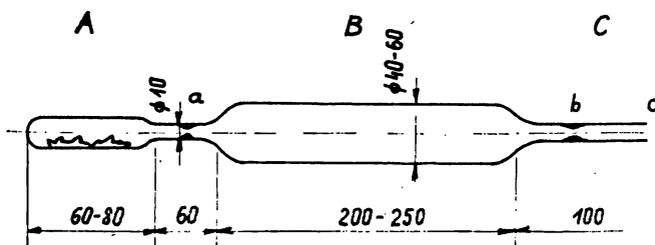


Fig. 1. Le récipient pour la cristallisation.

Par l'ouverture *c* du tube, bien nettoyé et desséché, nous versons environ 20 gr de sélénium grossièrement pulvérisé (Selenium purum in bacillis, Schering 03552); il passe par les étranglements capillaires *a* et *b*, pour se placer dans l'ampoule *A*. Après quoi nous joignons le tube *C* en position horizontale à la pompe à vapeur de mercure et nous poussons le vide jusqu'à  $10^{-4}$  mm Hg. Entre la pompe à vapeur de mercure et le tube de cristallisation il faut arrêter la vapeur de mercure par congélation au moyen de l'air liquide.

Ensuite on place *B* dans un four électrique tubulaire qu'il faut laisser pendant une heure à 400° C, en l'évacuant constamment pendant ce temps pour débarrasser le verre des gaz absorbés. Après

\*) Les fours à naphtaline sont employés dans la fabrication industrielle des redresseurs de courant et des cellules photoélectriques à sélénium.

cela, on écarte le fourneau et on laisse refroidir le tube. Pendant le chauffage, *A* doit être refroidi pour que le sélénium ne sublime pas. Ensuite, on met le four sur *A* et on règle la température à 300° C, à la pression d'environ  $10^{-3}$  mm Hg, de telle sorte que le sélénium commence à bouillir. Après 2 ou 3 heures tout le sélénium est passé dans le tube *B* et il s'est condensé, pour la plus grande partie à l'état amorphe, tandis que les impuretés restent en *A*. Après avoir écarté le four et laissé refroidir le tube, on scelle celui-ci à la lampe en *a*, puis en *b*. A ce moment, nous avons noté la pression indiquée par le manomètre; elle était inférieure à  $10^{-4}$  mm Hg. Le tube détaché *B* est placé obliquement dans le four et chauffé à 300° C. Ici tout le sélénium s'accumule sur la partie inférieure du tube, qu'il faut laisser saillir hors du fourneau. Après que tout le sélénium s'est vaporisé, on interrompt le chauffage et on laisse le tube refroidir dans le four; le récipient de cristallisation est alors prêt pour le thermostat de cristallisation.

Les fig. 2 et 3 montrent ce thermostat, dont la fig. 2 donne en outre les principales dimensions. Dans la boîte en tôle *A* sont placés des tuyaux horizontaux, dans lesquels on place les tubes de cristallisation; on a mis 10 tubes en même temps de chaque côté. Tous ces tuyaux sont complètement recouverts par la naphthaline utilisée comme liquide thermostatique. Le chauffage électrique est assuré par deux résistances, placées sous le fond de la boîte. Le rendement du chauffage est convenablement réglé pour obtenir une ébullition légère et régulière du liquide thermostatique. Des vapeurs de naphthaline se condensent sur le plafond de la boîte *A*, refroidi par un courant d'eau. On peut ajuster le débit de l'eau pour en laisser tomber seulement 2—3 gouttes par seconde sur la paroi. *O* est le trop plein d'écoulement. L'allonge *K* sert à remplir le thermostat et en même temps comme soupape de sûreté. Toute la boîte *A* se trouve dans une autre boîte *B*. L'intervalle entre les deux boîtes est bourré de laine de verre servant à l'isolement thermique.

Le tube de cristallisation préparé est enfoncé d'environ 10 cm dans l'un des tuyaux horizontaux du thermostat, de manière à ce que le bout du tube fasse légèrement saillie et soit tourné vers le haut, afin que le sélénium fondu ne puisse pas s'écouler vers la partie froide du tube. L'espace entre le tube de verre et le tuyau thermostatique doit être soigneusement bouché avec de la laine de verre. Pendant tout le temps de la sublimation, la température du thermostat doit être maintenue exactement constante. Alors les tubes de verre peuvent être enlevés et ouverts avec précaution. Il faut bien se garder de vouloir contrôler la marche de la cristallisation en retirant les tubes du thermostat, ce qui aurait pour effet de la troubler.

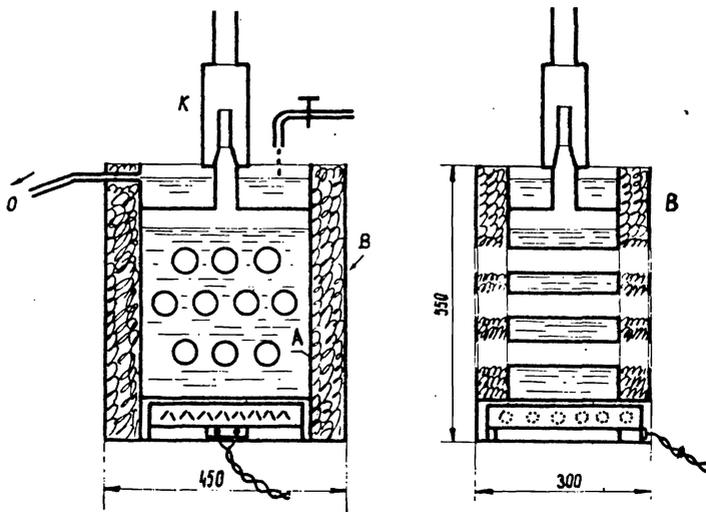


Fig. 2, 3. Le thermostat à naphthaline.

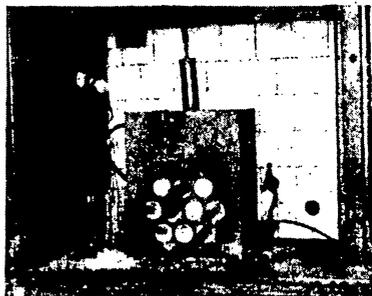


Fig. 4. La section d'un tube d'un diamètre extérieur de 40 mm avec une druse de cristaux en feuillets.

Les cristaux obtenus par ce procédé sont très réguliers, grands et homogènes, et montrent des surfaces réfléchissantes, complètement polies. Souvent on trouve des druses de cristaux. La fig. 4 montre la section d'un tube d'un diamètre extérieur de 40 mm avec une druse bien formée de cristaux en feuillets, de grande taille et très homogènes, qui se sont développés sur la paroi du tube pendant 3 mois; sur la circonférence du tube on voit quelques petits cristaux. Par une série de cristallisations on a trouvé que, dans un bon vide, se forment de préférence des cristaux en feuillets qui ont jusqu'à 40 mm de long, 5 à 10 mm de large et 0,2 à 2 mm d'épaisseur.

#### Préparation à la pression atmosphérique.

Par le même procédé, on a préparé aussi des monocristaux à la pression atmosphérique. Dans ce cas le récipient qui a servi

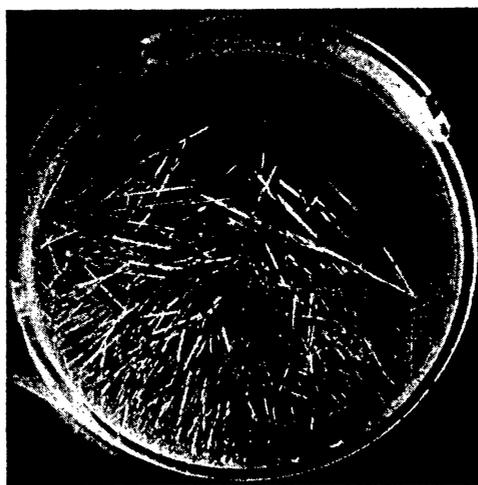


Fig. 5. La section d'un tube d'un diamètre extérieur de 60 mm avec une foule de cristaux en aiguilles.

à la cristallisation ne comprend que la partie *B* (fermée en *a* et munie d'un goulot en *c*). Les récipients ont été remplis de sélénium (*Selenium purum in bacillis*, Schering 03552) et bouchés. Les cristaux ainsi obtenus sont seulement des aiguilles, ayant jusqu'à 40 mm de long et 0,1 à 0,8 mm d'épaisseur. La fig. 5 montre la section d'un tube, ayant un diamètre de 60 mm, avec une foule de ces cristaux, obtenus par cristallisation durant 8 mois. Les plus

grands cristaux étaient creux à l'extrémité la plus épaisse, ainsi que Müller et Straumanis l'avaient observé (l. c.).

Quant à l'orientation cristallographique, on peut dire que, dans les cristaux en aiguilles, le grand axe géométrique se confond avec l'axe cristallographique *c*. Au contraire, dans le cas des cristaux en feuillets, qui sont formés par superposition parallèle des aiguilles, l'axe *c* est dans le plan du feuillet et perpendiculaire au grand axe géométrique. Les stries transversales des cristaux de la fig. 4 montrent la direction de l'axe optique.

Les expériences étant encore en cours, les résultats cités ci-dessus sont seulement provisoires.

C'est avec un plaisir extrême que je saisis l'occasion de remercier le directeur de l'Institut de Physique de l'Université Charles M. Aug. Žáček, qui m'a aidé de ses précieux conseils et a mis à ma disposition les appareils nécessaires.

Je remercie aussi M. Slaba et M. Podany pour les excellents clichés des fig. 4 et 5.

#### Bibliografie.

1. G. A. Boutry: Les phénomènes photoélectriques et leurs applications, Paris 1936.
2. F. C. Brown: Phys. Rev. 4, 85, 1914.  
F. C. Brown: Phys. Rev. 5, 167, 1915.
3. T. Müller: Sitzungsberichte der Physikalisch-medizinischen Sozietät zu Erlangen, 70, 7, 1938.
4. M. Straumanis: Zs. f. Krist. 102, 432, 1940.
5. H. Frank: Aufklärung eines scheinbaren Falles von Energiewanderung. Thèse, Praha 1942.
6. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Selen. 1942.

\*

### Příspěvek k pěstování jedincových krystalů hexagonálního selenu.

(Obsah předešlého článku.)

Předešlý článek se zabývá pěstováním velkých jedincových krystalů hexagonálního selenu sublimací ve vakuu a za atmosférického tlaku při teplotě 217,9° C v naftalinovém termostatu. Ve vakuu ( $< 10^{-4}$  mm Hg) se vytvořily homogenní, převážně listkové krystaly, až 40 mm dlouhé, 5 ÷ 10 mm široké a 0,2 ÷ 2 mm tlusté; krystalisace trvala 3 měsíce. Za atmosférického tlaku se vytvořily krystaly jehlicovité až 40 mm dlouhé a 0,1 ÷ 0,8 mm tlusté; doba krystalisace dosahovala 8 měsíců, avšak největší z těchto krystalů byly na silnějším konci duté.