

Václav Prosser

Příprava a identifikace krystalů monoklinického selenu  $\alpha$

*Acta Universitatis Carolinae. Mathematica*, Vol. 1 (1960), No. 2, 61--[65c]

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/142118>

**Terms of use:**

© Univerzita Karlova v Praze, 1960

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>

PŘÍPRAVA A IDENTIFIKACE KRYSTALŮ MONOKLINICKÉHO SELENU  $\alpha$

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ  
МОНОКЛИННОГО СЕЛЕНА  $\alpha$

PREPARATION AND IDENTIFICATION OF CRYSTALS  
OF MONOCLINIC SELENIUM  $\alpha$

VÁCLAV PROSSER

Katedra fyziky pevných látek matematicko-fyzikální fakulty University Karlovy  
v Praze.

V práci jsou popsány metody pěstování monokrystalů monoklinického selenu  $\alpha$  a uveden  
způsob rychlé rentgenografické identifikace těchto krystalů.

ÚVOD

Selen se vyskytuje ve čtyřech modifikacích: amorfní, hexagonální, monoklinické  $\alpha$  a monoklinické  $\beta$ .

Amorfní a hexagonální modifikace jsou důležité pro technickou aplikaci, a proto je jim v literatuře věnována značná pozornost. Naproti tomu jsou jen velmi málo známy základní vlastnosti monoklinického selenu. Je to způsobeno především tím, že dosud nebyly vypěstovány dobře definované monokrystaly selenu této modifikace. Výzkum monoklinického selenu může však mít značný význam jak pro poznání základních polovodivých vlastností selenu [1], [2], tak pro aplikace vzhledem k velké fotoelektrické citlivosti [3]. Metody pěstování monoklinického selenu  $\alpha$  uvádějí MUTHMAN [4], GUDDEN a POHL [5], KYROPOULOS [6], FRANK [7] a PROSSER [1]. Krystalografickými vlastnostmi a strukturou se zabývali MUTHMAN [4], HALLA, BOSCH a MEHL [8], KLUG [9], BURBANK [10].

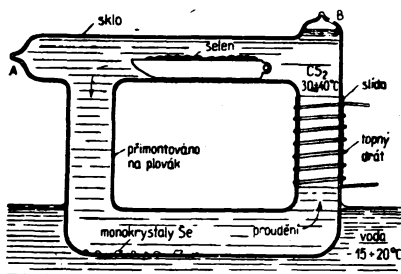
Přehled vlastností různých modifikačí selenu je podán v práci [11], [12].

METODY PĚSTOVÁNÍ MONOKRYSTALŮ

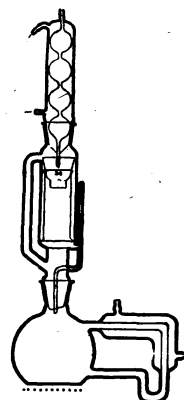
Monokrystaly obou modifikačí monoklinického selenu vznikají jedině krystalizací z roztoků. Nejvhodnější je nasycený roztok selenu v sirouhlíku. Selen je ve většině rozpustidel buď nerozpustný, nebo velmi málo rozpustný. V sirouhlíku je hexagonální selen nerozpustný. I amorfní selen se v sirouhlíku rozpouští poměrně špatně: přibližně se na 100 dílů  $\text{CS}_2$  rozpustí 0,1—1 díl selenu při  $50^\circ\text{C}$  [13]. Růst krystalů monoklinických modifikačí není dosud uspokojivě objasněn. Podle autorů v práci [8], [9], [10] vzniká monoklinický

selen  $\alpha$  při pomalém ochlazení nasyceného roztoku selenu v sirouhlíku z teploty kolem  $50^{\circ}\text{C}$  na teplotu pokojovou. Po vykrystalování selenu  $\alpha$  vzniká po jednom až dvou dnech při rychlejším odpařování roztoku modifikace  $\beta$  [9], [14].

V další části se budeme zabývat pouze přípravou monoklinického selenu  $\alpha$ . Autoři [5], [6], [7], [8] používali většinou krystalisace v koncentračním gradientu. Amorfni selen v sirouhlíku se rozpouštěl v trubici zahříváné na teplotu  $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$ . Část trubice byla chlazena, takže se vytvořil termosyfon a na chladnějších místech se vysrážely monokrystaly monoklinického selenu (schemat. obr. 1). Tímto způsobem byly získány během několika



Obr. 1. Pěstování monokrystalů monoklinického selenu z roztoku selenu v sirouhlíku (podle [7]).



Obr. 2. Úprava aparatury pro pěstování monokrystalů monoklinického selenu v sirouhlíku. Roztok selenu v sirouhlíku je zahříván na teplotu  $45^{\circ}\text{C}$ ; vyplňuje prostor varné baňky až k hrdlu.

týdnů až několika měsíců monokrystaly velikosti až  $1 \times 2 \times 3\text{ mm}$ .

Tyto metody však mají podle našich zkušeností značné nevýhody: 1. Vyrobené krystaly jsou nehomogenní a pórovité, nehodí se pro základní měření např. elektrických nebo optických konstant. 2. Doba pro krystalisaci poměrně malých krystalků je značně dlouhá. Amorfni selen se transformuje účinkem sirouhlíku v selen hexagonální (nerozpustný), takže koncentrace roztoku se během pěstování snižuje. Kromě toho i monoklinický selen přechází po delší době v sirouhlíku částečně v selen hexagonální. 3. Koncentrace roztoku vzhledem k malé rozpustnosti selenu v sirouhlíku je nízká; mimo to nerozpuštěný selen znečišťuje roztok.

Většina těchto nedostatků byla odstraněna tím, že jsme z pěstování použili roztok o velké koncentraci. V první úpravě [1] byl v Soxhletově aparátu získán nasycený roztok selenu v sirouhlíku a udržován na teplotě asi  $40^{\circ}\text{C}$ . Do roztoku byl pak ponořen skleněný chladič (teplota  $15\text{--}20^{\circ}\text{C}$ ), na němž vyrůstaly krystaly. Tato metoda byla dále zdokonalena: Varná baňka Soxhletova aparátu byla spojena skleněnou trubkou s další varnou baňkou, v níž byl umístěn chladič. Tím bylo možno v první varné baňce získávat nasycený roztok a čerstvým roztokem vždy plnit druhou varnou baňku. V ní vysrážením dochází totiž ke snižování koncentrace, a tedy ke zpomalení růstu krystalů.

Jako další vhodné metody jsme užili spojení Soxhletova aparátu s termosyfonem (obr. 2). V horní části extrakčního prostoru Soxhletova aparátu je umístěn ve skleněném filtru jemně rozmělněný amorfni selen. Takovým umístěním se urychlí extrakce a nerozpuštěný selen neznečišťuje roztok. Varná baňka

Soxhletova aparátu je spojena s trubicou, která prochází pláštovým chladičem, ohýbá se do tvaru písmene U a ústí opět do varné baňky v její spodní části. K chlazení je nejvhodnější užít kapalinového termostatu, popřípadě je možno při nižších teplotách chladit část trubice ve tvaru písmene U v kapalinách uchovávaných v Dewarově nádobě.

Tímto způsobem je možno již během několika hodin získat homogenní monokrystaly vhodné pro všechna základní měření, zvláště optická. Krystaly jsou jednak jehlicovitého tvaru ( $0,5 \times 1,5 \times 10$  mm), jednak destičky ve tvaru kosočtverce ( $1 \times 5 \times 5$  mm). Na obr. 3 je krystal, který se na povrchu zčásti přeměnil v hexagonální materiál.

Několik poznámek k pěstování:

1. Roztok ve varné baňce nesmí být zahříván na příliš vysokou teplotu, jinak se vysráží i selen hexagonální. Je proto nutná dobrá tepelná izolace jak baňky, tak trubky spojující varnou baňku s extrakčním prostorem; pak stačí udržovat baňku na teplotě asi  $45^\circ \text{C}$ .

2. Pro extrakci je vhodné užívat čerstvě připraveného amorfního selenu a během extrakce jej doplňovat. Nejvhodnější pro přípravu amorfního selenu se ukázalo rychlé zchlazení roztaveného selenu v kapalném vzduchu.

3. Je třeba udržovat koncentraci roztoku ve varné baňce a vytvořit termosyfonem značný koncentrační gradient. Podle našich zkušeností se krystaly destičkovitého tvaru tvoří při teplotě  $10\text{--}20^\circ \text{C}$ , krystaly jehlicovitého tvaru při teplotě kolem  $0^\circ \text{C}$ .

4. Krystaly smí zůstat v roztoku nejvýše dva až tři dny, jinak na povrchu transformují v selen hexagonální.

#### RENTGENOGRAFICKÁ IDENTIFIKACE MONOKLINICKÉHO SELENU $\alpha$ .

Identifikace je důležitá jednak proto, že monoklinický selen  $\alpha$  vzniká podle údajů autorů často současně s monoklinickou modifikací  $\beta$ , jednak proto, že monoklinický selen tvoří se sírou směsné krystaly s nepříliš odlišnými parametry elementární buňky [4], [15]. Síra je v sirouhlíku rovněž rozpustná.

Nejvhodnější je identifikace rentgenografickými metodami. Avšak v literatuře, pokud je nám známo, nejsou uvedeny ani linie rentgenogramů získané metodou Debye - Scherrerovou, ani snímky získané metodou otáčeného krystalu, takže identifikace je velmi pracná.

Při identifikaci bylo užito elementární buňky se 64 atomy a s parametry  $a = 14,77$  kX,  $b = 8,97$  kX,  $c = 14,46$  kX,  $\beta = 104^\circ 02'$ , grupa  $B 2_1/c$  [1], [8], [9], [10]. Tato elementární buňka není nejmenší, je však morfologicky nejvhodnější. Kosočtverečné plochy destičkovitých krystalů jsou plochy (001), směr kratší úhlopříčky kosočtverce je směr [010], směr delší úhlopříčky je směr [100] (obr. 3).

Pro zhotovení debyeogramů byly dobře vyvinuté krystaly monoklinického selenu rozdrceny a polykrystalický prášek proset na jemném sítku. Přesto Debyeovy linie zanikaly v černání pozadí. Teprve po promytí práškového materiálu éterem, který rozpustil zbytky roztoku na krystalitech, bylo možno získat dobré snímky (obr. 4, záření  $\text{Cu K}_\alpha$ , filtr Ni 0,02 mm, expozice 3 hod., průměr komůrky  $d = 63,7$  mm). Vyhodnocení takových debyeogramů je značně obtížné, vzhledem ke komplikovanosti struktury monoklinického selenu málo

rozdílné parametry  $a$ ,  $c$ . Silnější linie byly proto identifikovány ze snímků v komoře s větším poloměrem (obr. 5, záření Cu  $K_{\alpha}$ , filtr Ni 0,02 mm, expozice 6 hod., průměr komůrky  $d = 114,7$  mm).

K rychlé orientační identifikaci může sloužit dále metoda otáčeného krystalu. Krystaly monoklinického selenu  $\alpha$  jsou velmi křehké, dají se dosti špatně štípat, a to pouze ve směru [110]. Na obr. 6 je snímek zhotovený metodou otáčeného krystalu kolem osy [110] (záření Cu  $K_{\alpha}$ , filtr Ni 0,02 mm, expozice  $1\frac{1}{2}$  hod., průměr komůrky  $d = 63,7$  mm). K určení indexů jednotlivých reflexí bylo užito grafické metody Schieboldovy. U obrázku jsou kvůli přehlednosti uvedeny pouze některé indexy rovníkových reflexí.

Na Lauegramu (obr. 8) je prokázáno, že destičky jsou monokrystaly. Snímek byl zhotoven tak, že směr rentgenových paprsků souhlasil přibližně se směrem osy  $c$  [001] krystalu (záření Cu, film ve vzdálenosti 40 mm od vzorku, expozice  $1\frac{1}{2}$  hod.). Na snímku je patrná symetrie podle roviny (001). Velká elipsa přísluší zóně {103}.

Při transformaci při teplotě  $120^{\circ}\text{C}$  po dobu tří hodin se přeměnil monokrystal monoklinického selenu  $\alpha$  v hexagonální polykrystalický materiál (obr. 7), záření Cu  $K_{\alpha}$ , filtr Ni 0,02 mm, expozice  $1\frac{1}{2}$  hod., průměr komůrky  $d = 63,7$  mm).

#### ZÁVĚR

V práci byly uvedeny a srovnány metody pěstování monokrystalů monoklinického selenu  $\alpha$ . Byly navrženy další metody pěstování dobře definovaných monokrystalů. Krystaly byly identifikovány rentgenograficky metodou Debye-Scherrerovou a metodou otáčeného krystalu. Snímky mohou sloužit k rychlé orientační identifikaci monoklinického selenu  $\alpha$ .

Závěrem děkuji laborantce katedry fyziky pevných látek O. Kundrátové za pomoc při práci.

#### РЕЗЮМЕ

В работе приводятся и сравниваются методы выращивания монокристаллов моноклинного селена  $\alpha$ . Были предложены новые методы выращивания хорошо определяемых монокристаллов.

Кристаллы определялись по методу Дебая-Шерера и по методу вращения кристалла.

Снимки могут использоваться для быстрого ориентировочного определения моноклинного селена  $\alpha$ .

Д. О.

#### SUMMARY

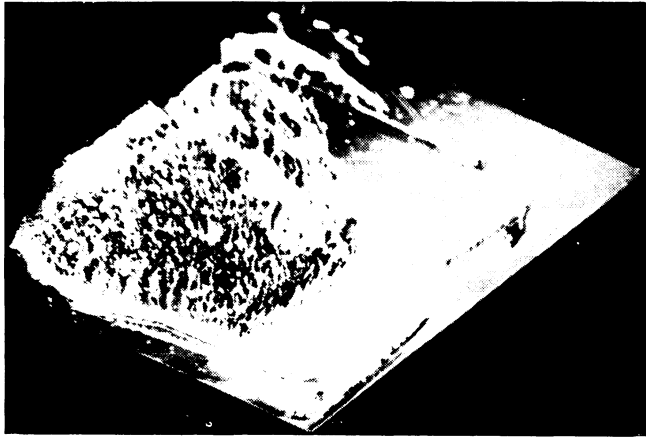
In this paper the author has mentioned and compared methods of growing single crystals of monoclinic selenium  $\alpha$ . Several other methods of growing well defined single crystals have been proposed. The crystals were identified by the Debye-Scherrer X-ray method and by the method of the rotating crystal. The figures can be used for a quick orientation and identification of monoclinic selenium  $\alpha$ .

E. N.

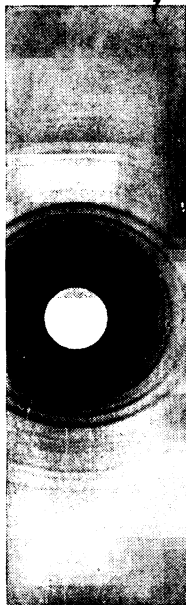
## LITERATURA

- [1] PROSSER V.: Čs. Čas. fys., 10 (1960), 35.
- [2] PROSSER V.: Czech. J. Phys B 10 (1960), 306.
- [3] PROSSER V.: bude publikováno.
- [4] MUTHMAN W.: Zs. Krist., 17 (1890), 353.
- [5] GUDDEN B., Pohl R.: Zs. Phys., 35 (1925), 243.
- [6] KYROPOULOS S.: Zs. Phys., 40 (1927), 620.
- [7] FRANK H.: Polovodiče v teorii a praxi, Praha (1955), str. 151.
- [8] HALLA F., Bosch. F. X., Mehl E.: Zs. phys. Ch. B, 11 (1931), 455.
- [9] KLUG H. P.: Zs. Krist., 88 (1934), 128.
- [10] BURBANK R. D.: Acta Cryst. 4 (1951), 140.
- [11] GMELIN: Handbuch der anorganischen Chemie, 10 - Selen, Berlin (1942), Weinheim (1950), Weinheim (1953).
- [12] PROSSER V.: Kandidátská disertační práce: Optické vlastnosti selenu, Praha (1958).
- [13] BRIEGLEB G.: Zs. phys. Ch. A, 144 (1929), 321.
- [14] BURBANK R. D.: Acta Cryst., 5 (1952), 236.
- [15] HALLA F., BOSCH F. X.: Zs. phys. Ch. B, 10 (1930), 149.

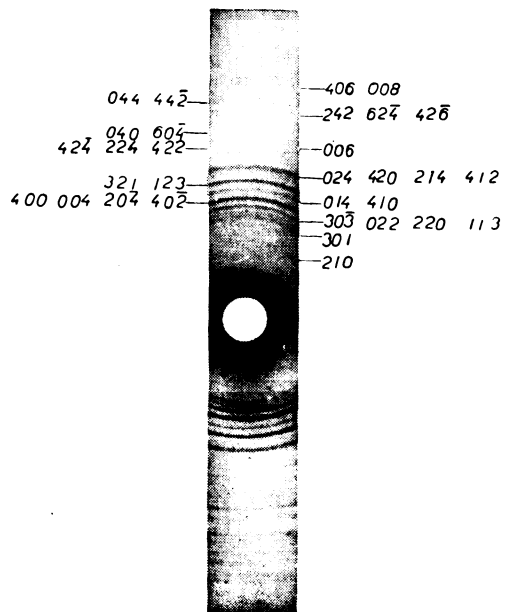




Obr. 3. Monokrystal monoklinického selenu  $\alpha$  (zvětšeno  $20\times$ ). Plocha destičky je rovina (001). Směr delší úhlopříčky je směr osy a.



Obr. 4. Debyeogram monoklinického selenu  $\alpha$  (Záření  $\text{CuK}\alpha$ , průměr komůrky  $d = 63,7$  mm).



Obr. 5.

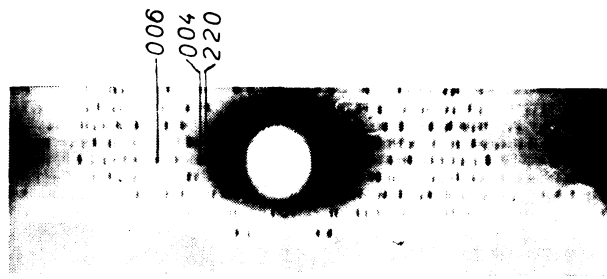




**Obr. 8.** Lauegram monokrystalu monoklinického selenu  $\alpha$ . Záření měděné antikatody. Vyznačený směr je směr osy  $b$ .



**Obr. 7.** Snímek těloží kry-  
stalu jako v obr. 5 po  
transformaci při teplotě  
 $120^{\circ}\text{C}$  po dobu tři hodin.  
Záření  $\text{CuK}\alpha$ .



**Obr. 6.** Snímek monokli-  
nického selenu  $\alpha$  získaný  
metodou otáčeného kry-  
stalu kolem osy  $[\text{110}]$ .  
Záření  $\text{CuK}\alpha$ .