АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XIII 1967 Вып. 3

УДК 534.2

О ПОЛУЧЕНИИ ОБРАЗЦОВ СЕЛЕНА В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ И ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛА TlSe

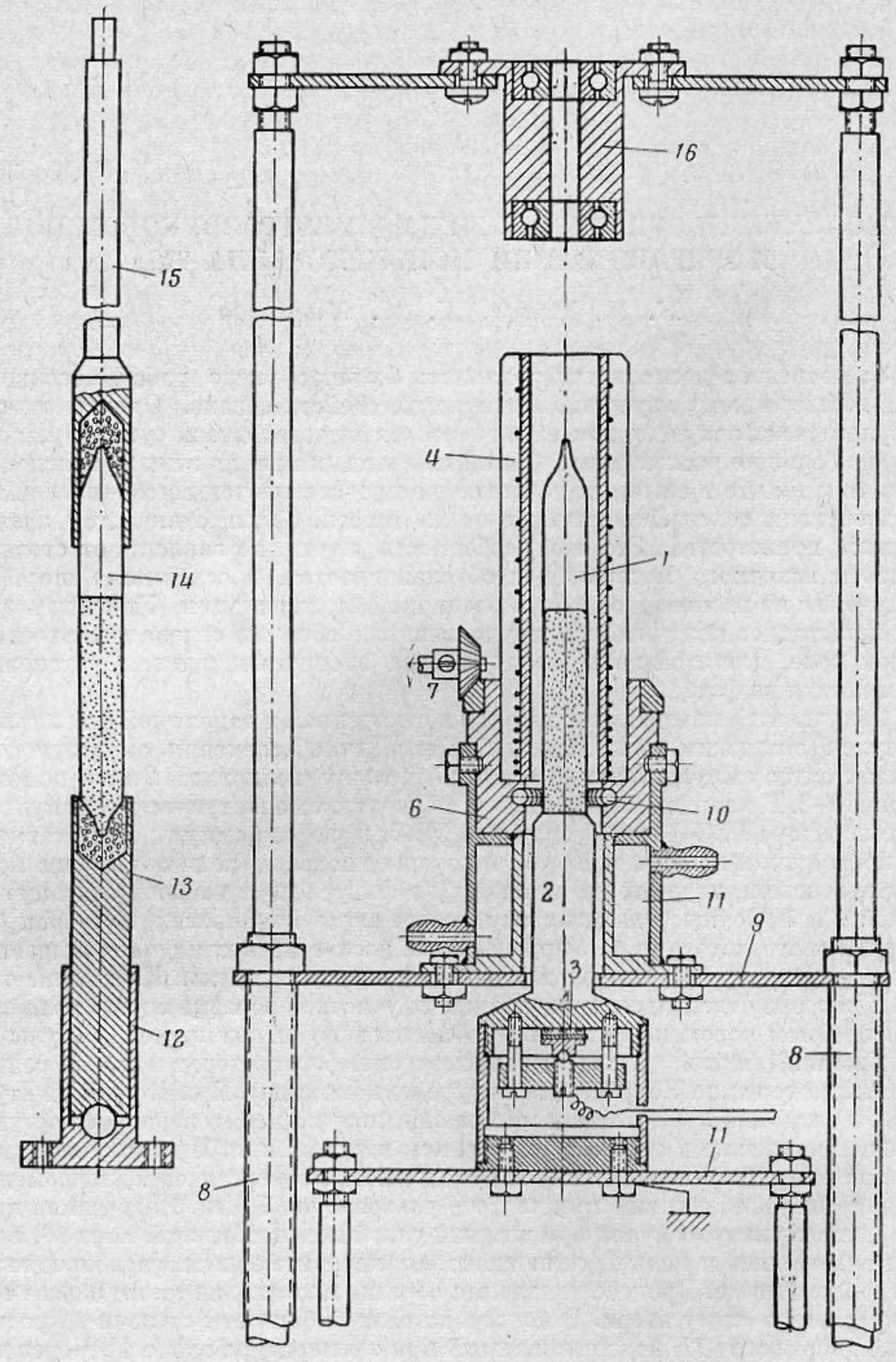
К. И. Рзаев, Х. М. Халилов

За последние десятилетия появилось большое число работ, посвященных всестороннему изучению физических свойств селена. Однако между результатами, полученными различными исследователями, существуют довольно большие расхождения. Одной из главных причин этих расхождений является то, что в обычных условиях не представляется возможным получать образцы селена, идентичные по плотности. Селен отличается значительной пористостью. Эта его особенность почти не зависит от степени чистоты исходного материала и обуславливается, в основном, способом получения из расплава образцов различной модификации. Учитывая это, мы попытались получить плотноупакованные образцы селена в ультразвуковом поле. Для этой цели была собрана экспериментальная установка, показанная на фиг. 1.

Облучаемый материал помещался в откаченной и запаянной стеклянной ампуле *1* с плоским шлифованным дном. Для обеспечения акустического контакта дно ампулы *1* приклеивалось к торцу волновода *2* при помощи клея БФ-2. К кварцевой пластинке *3* подводились электрические импульсы от генератора ГСС-6 через усилитель УЗ-5. Подогрев ампулы осуществлялся посредством печей *4* и *10*, ток к которым подводился при помощи контактных колец, надетых на деталь *6* (на фигуре не показаны). Вращение печей *4* и *10* осуществлялось при помощи пары конических шестерен *7* и редукторного мотора типа Уоррена. Этим достигалось наилучшее выравнивание температуры в пределах отдельных сечений ампулы. Изменение степени нагрева отдельных горизонтальных участков образца осуществлялось при плавном перемещении печей относительно неподвижной ампулы по вертикали. Для этой цели был предусмотрен набор шестерен и второй редукторный мотор типа Уоррена (на фигуре не показаны). При его работе втулки *8* и пластина *9* с деталями, опирающимися на нее, совершали поступательное движение в строго вертикальном направлении. При получении образцов аморфного селена ампула *1* с селеном подвергалась одновременно нагреванию и облучению при частоте ультразвука 5 *Мгц*. Нагревание производилось снизу, сначала при помощи узкой кольцеобразной печи *10*, а затем включалась и печь *4*, отличающаяся неравномерным расположением витков по высоте. Процесс плавления образца происходил таким образом по направлению снизу вверх. В непосредственной близости от печи *10* расположен термостат *11*, поддерживаемый при температуре около 1°. Через час включался двигатель, позволяющий перемещать печи и термостат вверх со скоростью 10 *см/час*. При этом последовательное и резкое охлаждение отдельных зон позволяло получать вполне совершенные образцы аморфной модификации селена, лишенные пузырьков газа и пор и отличавшиеся большой термической и механической устойчивостью.

Что касается способа получения уплотненных кристаллических образцов селена, то он, в какой-то мере, напоминает процесс вертикальной зон-

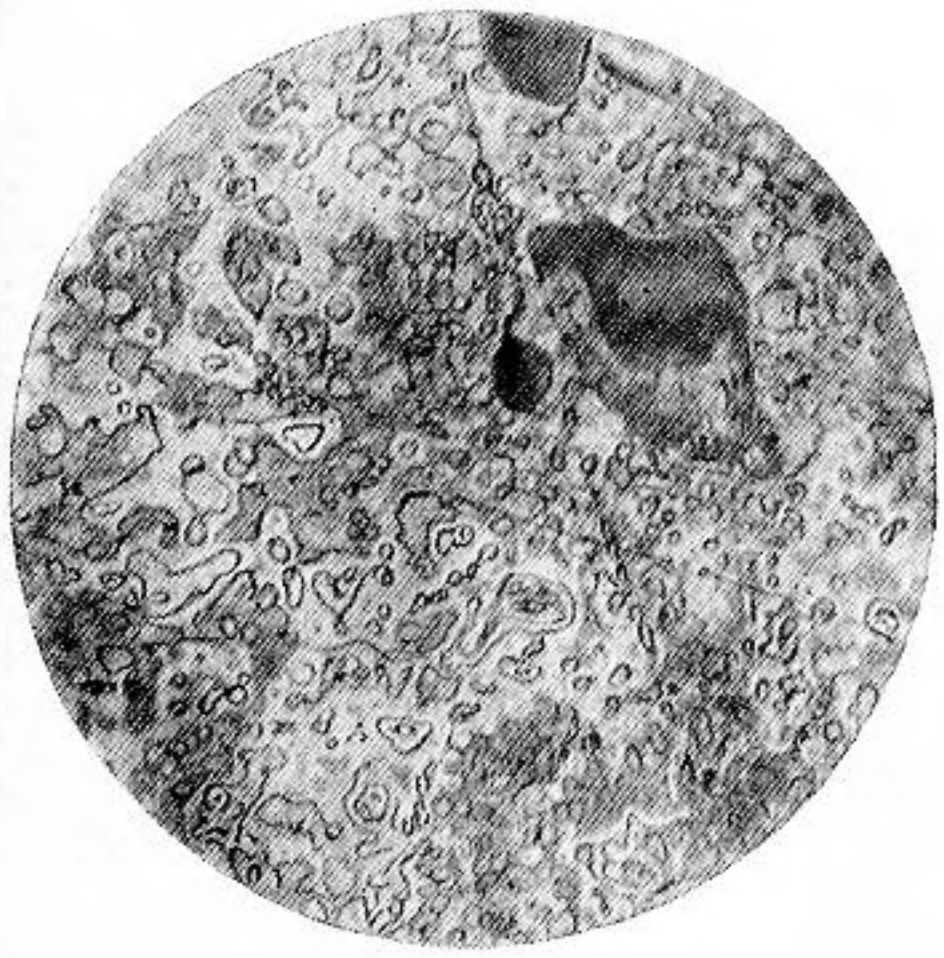
ной очистки веществ, если последняя совершается под воздействием ультразвука. В этом случае термостат *11* поддерживался при температуре 120°. В качестве термостатирующей жидкости было применено транс-



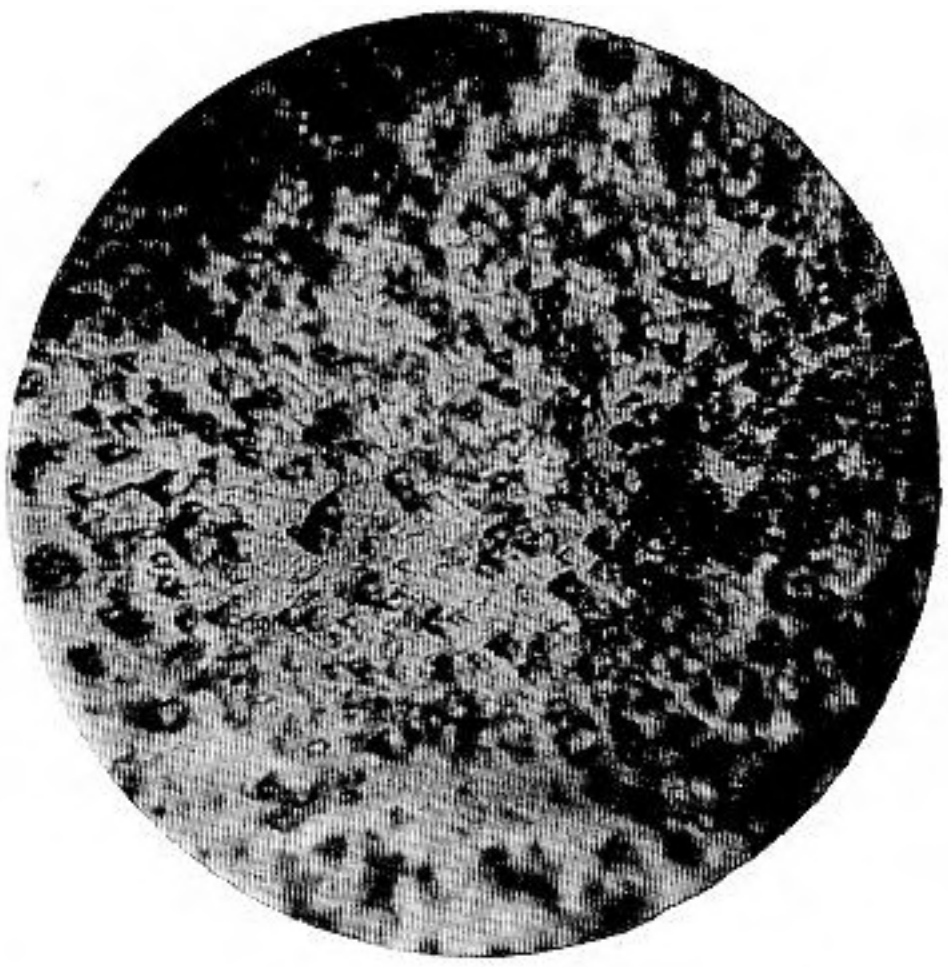
Фиг. 1

форматорное масло. Скорость движения деталей печей и термостата относительно ампулы составляла 8 *мм/час*. В остальном методика совпадала с таковой при получении образцов селена аморфной модификации.

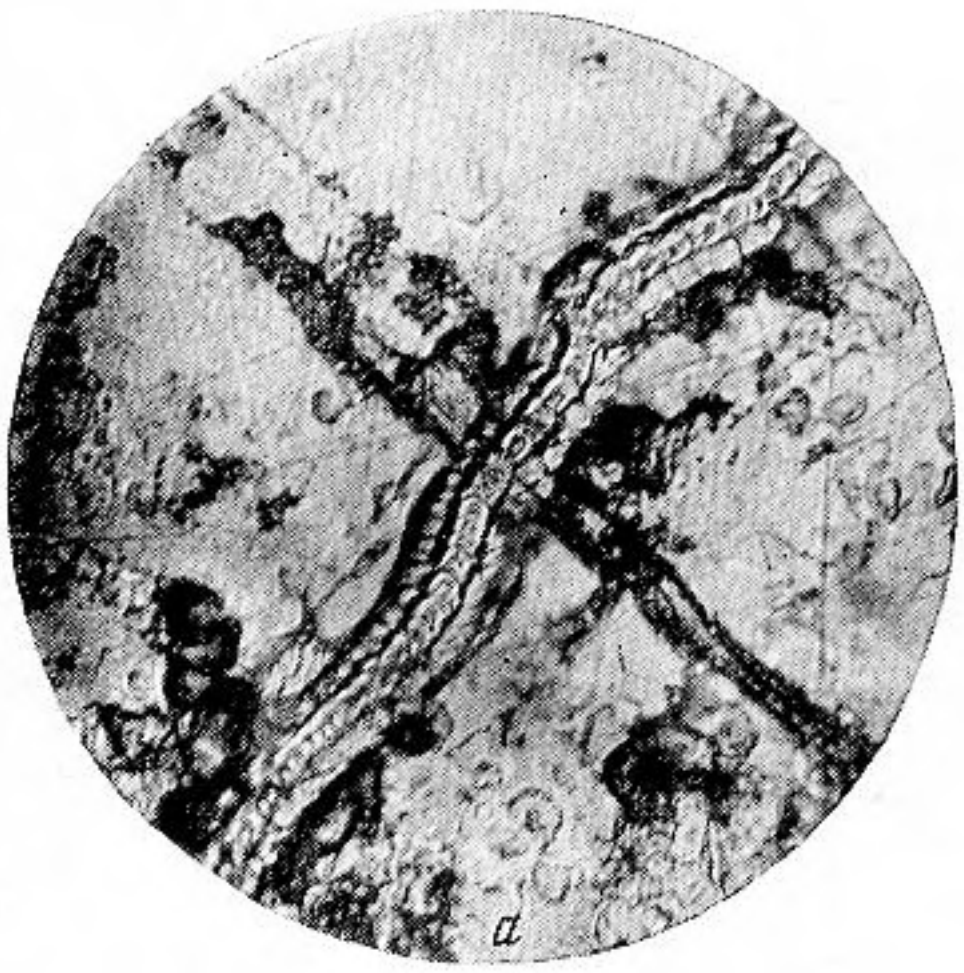
Образцы обеих модификаций были получены также и обычным путем (без применения ультразвука). Для получения аморфной модификации

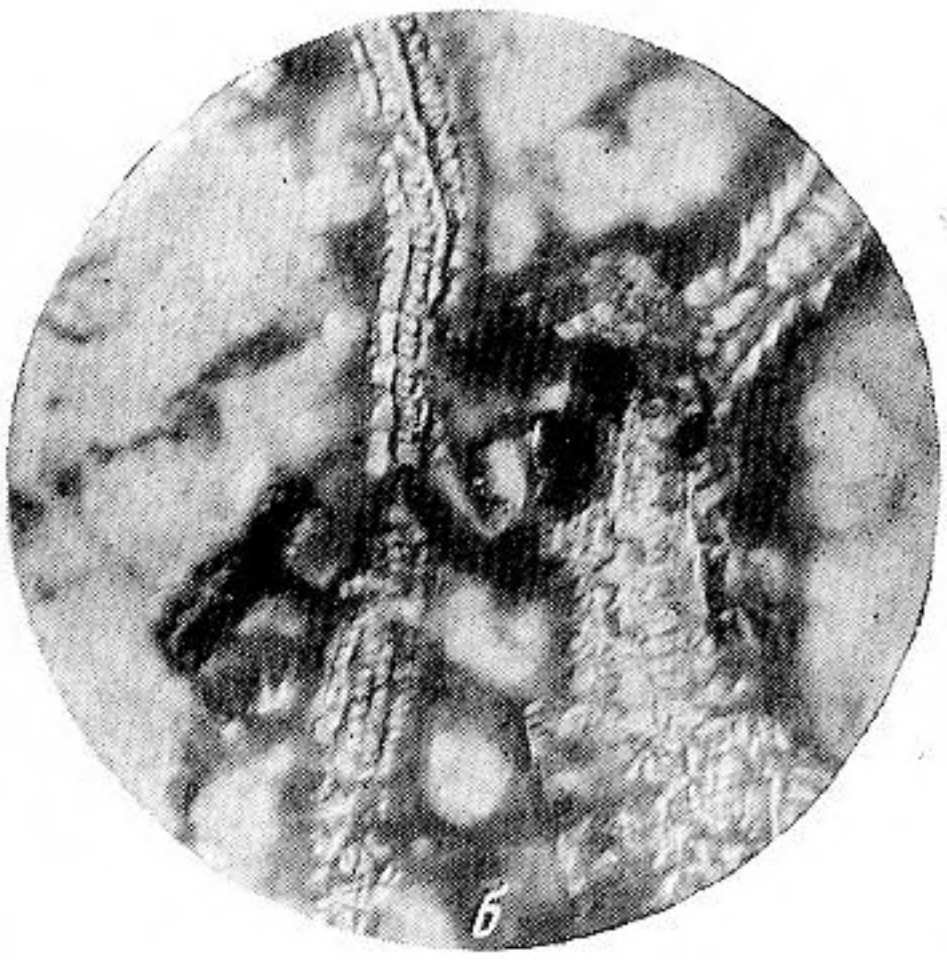


Фиг. 2



Фиг. 4





Фиг. 3

селен нагревался до 300° и быстро охлаждался погружением ампулы с образцом в воду с таящим льдом. Для получения кристаллической модификации предварительно расплавленный селен подвергался отжигу при температуре 120° в течение 24-х *час*.

Ультразвуковое поле не только ускоряет воздействие обычных травителей, но главным образом совершает и механическую работу раздробления менее прочных участков образца. В данном случае вместо химически активных травителей можно применять любую нейтральную рабочую жидкость. Между зернами поликристаллического селена существует пленка аморфного характера толщиной в несколько сот атомов; эта пленка аморфного селена менее прочна и легче поддается ультразвуковому раздроблению, чем кристаллические участки обрабатываемой поверхности образца. В этом и заключается сущность ультразвукового травления.

Торцы образцов кристаллического селена полировались и подвергались ультразвуковому травлению в дистиллированной воде. Конец концентратора преобразователя ПМС-7 (диаметром 40 *мм*) погружался в рабочую жидкость, где находился обрабатываемый образец. Преобразователь возбуждался на частоте 25 *кгц* от генератора с выходной мощностью 2,5 *квт*. Образцы обрабатывались в ультразвуковом поле в течение 3 *мин*. Затем были сняты их микрофотографии.

В образцах, полученных обычным путем, наблюдается наличие большого числа ямочек (фиг. 2, увеличение 600 раз). Известно, что в процессе кристаллизации селена образуются кольца и цепочки типа Se_8 и Se_∞. Регулируя темп охлаждения, можно получить различные сочетания колец и спиралей [1]. При кристаллизации кольца Se_8 состоят из большого количества атомов селена, которые распадаются на более короткие цепочки со свободными радикалоподобными концами. Эти короткие цепочки могут затем полимеризоваться в длинные цепочки кристалликов гексагонального селена (фиг. 3, *а*, увеличение 1000 раз). Получающиеся при этом цепочки кристалликов в общем случае не являются параллельными (фиг. 3, *б*), ибо возникновение их носит случайный характер.

Таким образом, образцы кристаллического селена, полученные обычным путем, содержат большое количество дефектов и имеют неоднородную структуру.

Совершенно иная картина наблюдается в кристаллической модификации селена, полученной в ультразвуковом поле (фиг. 4, увеличение в 575 раз). Этот образец состоит из совокупности тетраэдров и отличается сравнительно большей однородностью. Здесь не наблюдается наличие заметных дефектов, ямочек и случайно возникающих цепочек кристалликов.

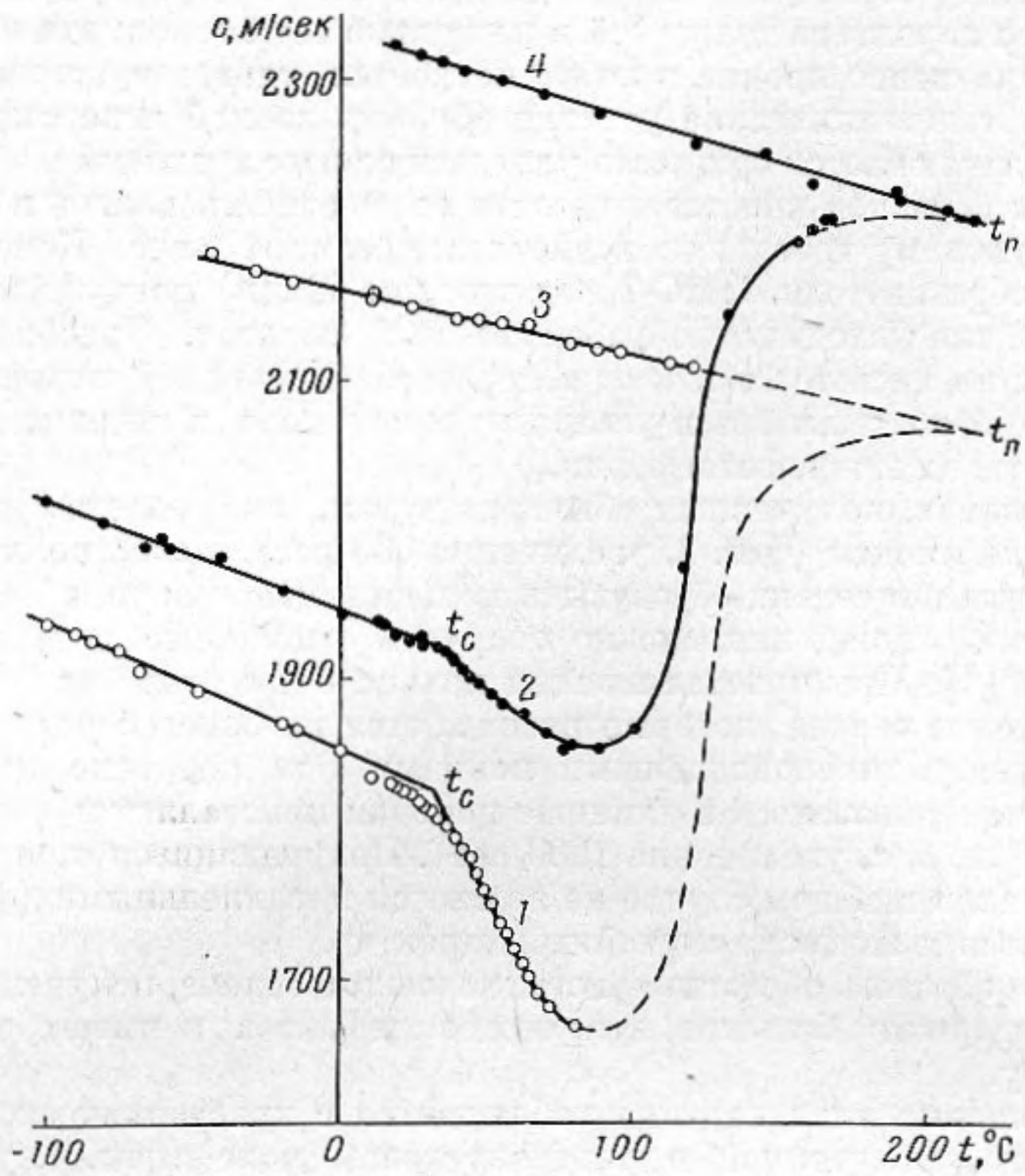
Для озвученных образцов была определена температурная зависимость скорости продольных волн и результаты измерения сопоставлены с данными, полученными ранее без воздействия ультразвука. Скорость ультразвука измерялась импульсным методом [2] с точностью до 0,5% при частоте 1,67 *Мгц* и температурах —95—215°.

Полученные результаты представлены на фиг. 5. Кривые *1* и *2* относятся к аморфному, а *3* и *4* — к кристаллическому селену. Из них кривые *1* и *3* характеризуют скорость ультразвука в необлученных образцах, а *2—4* — в облученных. Температурная зависимость скорости ультразвука в кристаллическом селене носит линейный характер. В аморфном селене такая же зависимость наблюдается ниже области его стеклования.

Из кривых *1* и *2* видно, что ниже $t_{ст}$ температурное изменение скорости ультразвука в селене незначительно. Это прежде всего обусловлено постоянством свободного объема. При температурах же от $t_{ст}$ до 70° имеет место резкое уменьшение скорости, вследствие быстрого увеличения свободного объема, а также податливости и эластичности отдельных сегментов макромолекулы, ведущих к уменьшению времени их релаксации. Выше 70° ход кривых усложняется.

Это обусловлено характером перехода селена из аморфной модификации в кристаллическую. Более интенсивная кристаллизация селена, следовательно, наиболее быстрое изменение c происходит именно в диапазоне температур $110 \div 140°$. При температурах $70 \div 150°$ значения c измеряли через каждые 10 *мин*, а в диапазоне температур $150 \div 166°$ — через каждые 30 *мин*.

У облученных образцов аморфного селена значение t_c равно 35°, а у необлученных — 32°. Ультразвуковое уплотнение образцов селена приводит



Фиг. 5

к изменению и других его параметров. В частности, увеличение скорость ультразвука при 0° в облученном образце аморфного селена по сравнению с необлученным составляет 5%, а в кристаллическом — 8%.

Вследствие перепутанности полимерных цепей селена и их искривленной формы в обычных условиях кристаллиты могут образоваться не во всем объеме, а лишь в местах благоприятной ориентации отдельных участков соседних макромолекул. При этом длинные цепи не могут самопроизвольно полностью вытянуться во время кристаллизации. Для этого необходимо затратить очень большую работу против сил теплового движения. В данном случае эта работа совершается ультразвуковым полем при ориентированных быстро сменяющихся сжатиях и разряжениях в расплаве селена. В результате этого происходит не только удаление пузырьков и пор, но имеет место и более плотная упаковка макромолекул, т. е. увеличение плотности селена. Сильное деформирование различных участков объекта способствует объединению мельчайших пузырьков в более крупные, которые легко могут выплывать из-за направленного действия ультразвукового поля и выталкивающих сил среды.

Представленное на фиг. 1 устройство пригодно также и для выращивания монокристаллов некоторых веществ под предварительным воздействием ультразвука. В свое время на нем нами был выращен монокристалл

TlSe [3]. Для этого (см. фиг. 1 слева) на неподвижную пластинку *11* укреплялось основание опорного устройства *12*, со штоком *13*. Предварительно очищенный (методом зонной плавки) образец TlSe вводился в ампулу *14*. Затем дно откаченной и запаянной ампулы приклеивалось к штоку *13*, а ее верхний конец уплотнялся асбестом в гнезде штока *15*. Верхний конец этого штока проходил через подшипники, находящиеся на детали *16*. Вращение ампулы осуществлялось парой шестерен, связанных с верхним концом штока *15* и осью мотора Уоррена (мотор и шестерни на фиг. 1 не показаны). Вращение ампулы исключало возможность одностороннего перегрева вследствие недостаточной ее центрировки относительно печей и позволяло получать монокристаллы со строго определенной ориентацией главных кристаллографических направлений. Холодильник *11* использовался для создания резкого градиента температуры между расплавленными и охлаждаемыми зонами образца. Направления вращения печей и ампулы были противоположны. Вращение печей уменьшает вероятность влияния на расплав неравномерности температуры, которая все же может иметь место в пределах горизонтальных сечений ампулы. При выращивании монокристаллов ампула вращалась со скоростью не менее трех оборотов в минуту, а печи — 0,5 оборотов в минуту.

Характер полученных монокристаллов зависел от формы дна ампулы и теплового режима. Когда монокристалл выращивался в ампуле с заостренным донышком, то приходилось совершать около 10 проходов кольцевой печью *10*. При этом ширина расплавленной зоны была 20 *мм*, а скорость движения печи — 5—10 *мм/час*. У монокристаллов TlSe, выращенных таким путем, главное кристаллографическое направление [001] получалось параллельным оси симметрии ампулы. Если же ампула имела плоское дно, то она медленно вводилась в печи *4* и *10*, действующие одновременно, причем постепенное плавление объекта происходило снизу вверх. В противном случае на ампуле появлялись трещины. При проведении этих опытов печь *10* поддерживалась при температуре 370°, печь *4* — при 340°, а холодильник — при 20°. У монокристаллов, выращенных при этих условиях, плоскость [110] оказалась перпендикулярной оси симметрии ампулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. М. Чижиков, В. П. Счастливый. Селен и селениды. М., «Наука», 1964.
2. Х. М. Халилов, К. И. Рзаев. Температурная зависимость скорости распространения ультразвука в селене. Изв. АН Азерб.ССР, сер. физико-технических и математических наук, 1966, 3.
3. Х. М. Халилов, К. И. Рзаев и Г. Д. Гусейнов. Распространение ультраакустических волн в монокристалле TlSe. Ультразвук. техн., 1966, № 5.

Институт Физики АН Азерб.ССР,
г. Баку

Поступила в редакцию
16 апреля 1965 г.