

УДК 536.2 + 546.23

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ АМОРФНОГО СЕЛЕНА В ОБЛАСТИ
РАЗМЯГЧЕНИЯ

С. И. Мехтиева, Д. Ш. Абдинов, Г. М. Алиев

Благодаря физическим свойствам селена он находит среди полупроводников наиболее широкое применение в современной технике. Это, по-видимому, обусловлено тем, что селен как неорганический полимер обладает аморфной, α и β -моноклинной, гексагональной модификациями, кольцеобразными, цепочечными и спиральными молекулами, которые могут иметь различное число атомов (от 8 до 10^3).

В связи с широким применением гексагональной модификации селена в выпрямителях, вентильных фотоэлементах, фотосопротивлениях, поляризаторах света и т. д. его исследованию посвящено много работ, а остальные модификации, особенно аморфная, остаются малоизученными.

Однако в последнее время широкое применение аморфного селена в электрофотографии требует всестороннего изучения его физических свойств. Особый интерес представляет проведение этих исследований при переходе от стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Высокоэластическое состояние характеризуется беспорядочным тепловым движением отдельных элементов в цепи, появлением ограниченно свободного вращения звеньев друг относительно друга в длинноцепочечных молекулах полимера [1]. Однако такое тепловое движение отдельных элементов в молекуле ослабляется, как известно, с понижением температуры. При температурах ниже точки стеклования (T_c) структура замораживается, аморфный селен, подобно стеклу, становится хрупким, подвижность молекул ничтожна и вращение отдельных элементов цепной молекулы прекращается. В то же время выше T_c молекулы становятся подвижными, что ведет к изменению теплопроводности (λ) в области T_c .

Температура стеклования зависит от химического строения молекул и величин межмолекулярных связей. Введение различных примесей будет изменять степень межмолекулярного взаимодействия, а следовательно, подвижность и форму молекул. Это ведет к смещению T_c и изменению λ в температурном интервале стеклования.

Поэтому представляет интерес выяснение влияния некоторых примесей, например, кадмия (Cd) и фосфора (P) на λ аморфного селена в интервале температур 19—45°, внутри которого расположена и T_c селена. Указанные примеси значительно влияют на энергию внутри- и межмолекулярных связей, а также на процессы кристаллизации селена [2, 3].

Образцы аморфного селена марки В₅ (с чистотой 99,9999%) получали из расплава путем быстрого охлаждения. Содержание примесей было следующее: 0; 0,05; 0,5; 1% Cd и 0,05% P (вес.).

Измерения λ проводили через каждые 3°, а около точки T_c через 1—2°, с точностью 3%, абсолютным методом в стационарном режиме [4].

Результаты измерений температурной зависимости λ приведены на рис. 1. Как следует из рисунка (кривые 1 и 2), при введении 0,05% Cd λ аморфного селена уменьшается от $1,20 \cdot 10^{-3}$ до $1,01 \cdot 10^{-3}$ кал/см·сек·град, т. е. на $\sim 17\%$ при 20° .

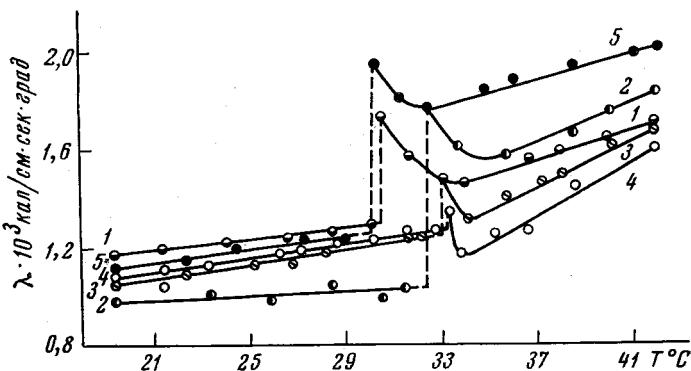


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности аморфного селена:

1 — чистый Se, 2 — Se + 0,05% Cd, 3 — Se + 0,5% Cd, 4 — Se + 1% Cd,
5 — Se + 0,05% P

Теплопроводность чистого селена (кривая 1) до T_c растет с температурой линейно и выражается эмпирической формулой

$$\lambda = aT. \quad (1)$$

При $T_c \approx 31^\circ$ λ увеличивается скачком на $\sim 39\%$, т. е. от $1,24$ до $1,72 \cdot 10^{-3}$ кал/см·сек·град. Эта температура, соответствующая T_c аморфного селена, была определена и другими методами [5, 6]. Выше T_c λ

несколько падает, а после $\sim 34^\circ$ продолжает первоначальный ход, но с другим наклоном. Коэффициент a в формуле (1) до T_c равен $0,4 \cdot 10^{-5}$, а далее — $-0,51 \cdot 10^{-5}$ кал/см·сек·град².

Примеси Cd, влияя на температурный ход λ , меняют величину скачка при T_c и смещают ее в сторону высоких температур. При 0,05% Cd скачок λ получается при $\sim 32,5^\circ$ и составляет $\sim 62\%$. С дальнейшим увеличением концентрации Cd величина скачка уменьшается до $\sim 8,5\%$ и смещается до $\sim 33,5^\circ$ (рис. 1, кривая 4).

В случае примеси 0,05% P скачок λ возникает при $\sim 30^\circ$ и составляет $\sim 68\%$. В этом образце выше T_c λ всегда больше, чем у чистого образца и чем у селена с Cd (кривая 5).

На рис. 2 показана температурная зависимость скорости распространения ультразвуковых колебаний (V) в аморфном селене, измеренная импульсным методом, в интервале температур $100 - 80^\circ$, в который входит и T_c селена *.

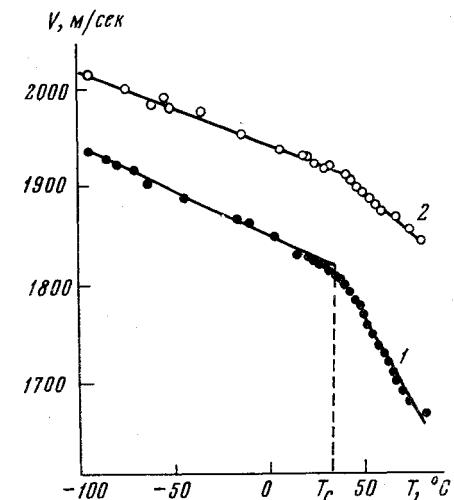


Рис. 2. Температурная зависимость скорости ультразвука в аморфном селене:
1 — аморфный селен, полученный обычным способом; 2 — аморфный селен, полученный под действием ультразвука

* Кривые температурной зависимости скорости ультразвука построены по данным Х. М. Халилова и К. И. Рзаева, за что авторы им благодарны.

Кривая 1 показывает температурную зависимость V в образце, полученным обычным способом, т. е. быстрым охлаждением расплавленного селена в вакууме, а кривая 2 — в образце, обработанном ультразвуковыми колебаниями. Из рис. 2 видно, что V линейно уменьшается с ростом температуры, затем в точке T_c испытывает излом и, наконец, опять продолжает уменьшаться.

Полученные результаты могут быть объяснены, исходя из полимерной природы селена. В стеклообразном селене атомы составляют спиральные цепи или кольца. Такие молекулы хаотически расположены друг относительно друга и в ряде областей соприкасаются. Каждый атом колеблется около положения равновесия, обмениваясь энергией с взаимодействующими соседними атомами.

Длины волн фононов, несущих тепловую энергию в аморфных телах, равны среднему расстоянию между молекулами. Концентрация молекулярных неоднородностей в структуре аморфного селена не зависит от температуры. Только при высоких температурах отжиг может привести к упорядочению структуры, т. е. кристаллизации селена. Поэтому температура мало влияет на рассеяние волн, и средняя длина свободного пробега фононов не зависит от температуры.

Измерения λ и V чистого аморфного селена при комнатной температуре дают $1,20 \cdot 10^{-3}$ кал/см·сек·град и $1,84 \cdot 10^5$ см/сек соответственно. Теплоемкость (C) и плотность (ρ) аморфного селена равны $0,051$ кал/г·град [7] и $4,28$ г/см³ [8] соответственно.

Подставив значения λ , V , C и ρ для чистого аморфного селена в формулу

$$\lambda = \frac{1}{3} CV\rho l, \quad (2)$$

можно вычислить длину свободного пробега фононов, которая оказалась равной ~ 4 Å. Это значение согласуется с теоретическими соображениями, высказанными Иоффе [9—11].

Несмотря на то, что V линейно уменьшается с температурой, λ до и после T_c линейно возрастает с повышением температуры за счет увеличения теплоемкости селена. Появление в селене скачка λ при $\sim 31^\circ$ можно объяснить следующим образом: ниже T_c аморфный селен является хрупким, так как подвижность молекул в нем ничтожна, а в точке T_c возникает вращательное колебание отдельных звеньев, участвующих в переносе тепловой энергии.

Возникновение подвижности цепных молекул селена приводит к изменению теплоемкости, диэлектрической постоянной, коэффициента преломления [12], электропроводности [14], удельного объема, коэффициента теплового расширения [13], энталпии [6], температуропроводности [15] и т. д.

Введение примесей кадмия увеличивает межмолекулярные связи в селене, что приводит к затруднению в них вращательных колебаний. Вследствие этого с увеличением концентрации введенной примеси (от 0,05 до 1 % Cd) T_c смещается в сторону более высоких температур, а скачок λ при этом уменьшается.

Введение примесей фосфора приводит к возникновению сетчатой структуры селена, находящейся в полимерном состоянии. Поэтому выше T_c связь между молекулами в случае P сильнее, чем в случае чистого Se и с Cd. Это приводит к тому, что λ селена с примесью P выше T_c всегда больше, чем λ остальных образцов.

Авторы выражают искреннюю благодарность Г. Б. Абдуллаеву, под руководством которого выполнена эта работа.

Выводы

1. Исследовано влияние примеси Cd и P на теплопроводность (λ) аморфного селена в интервале температур 19—45°, включая и температуру стеклования (T_g).

2. Установлено, что λ аморфного селена марки B₅ (99,99999%) от 19 до 31° линейно растет с температурой, при 31° скачкообразно увеличивается от $1,24 \cdot 10^{-3}$ до $1,72 \cdot 10^{-3}$ кал/см·сек·град, затем несколько падает и выше ~34° опять линейно растет. Увеличение λ при T_g объясняется появлением вращательных колебаний в отдельных звеньях длинноцепочечных молекул.

3. Предполагается, что Cd и P, сшивая цепи аморфного селена, увеличивают энергию связи между молекулами и затрудняют вращательные колебания отдельных звеньев. Поэтому с введением примеси T_g смещается в сторону высоких температур, а величина скачка λ при этом уменьшается от ~39% (для чистого Se) до ~9% (для Se с 1% Cd).

Институт Физики
АН Азерб. ССР

Поступила в редакцию
1 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Вестн. ЛГУ, 1950, № 3, 45.
2. Н. Кребс, Z. anorgan. und allgem. Chem., 265, 156, 1951.
3. Б. Б. Кулиев, С. Абасов, Х. М. Халилов, Физика твердого тела, 7, 1860, 1965.
4. Х. И. Амирханов, Изв. АН Азерб. ССР, 1946, № 4, 3.
5. A. Eisenberg, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 61, 483, 1962.
6. G. Gattow, G. Heinrich, Z. anorgan. und allgem. Chem., 331, 275, 1964.
7. C. T. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1036, 1937.
8. А. А. Кудрявцев, Химия и технология селена и теллура, Изд. Высшая школа, М., 1964.
9. А. В. Иоффе, А. Ф. Иоффе, Докл. АН СССР, 97, 821, 1954; 98, 757, 1954.
10. А. В. Иоффе, А. Ф. Иоффе, Ж. техн. физ., 22, 2005, 1952.
11. А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, Изд. АН СССР, М.—Л., 1957.
12. Г. Тамман, Стеклообразное состояние, ОНТИ, М.—Л., 1935.
13. G. Tamman, A. Kohlhaas, Z. anorgan und allgem. Chem., 182, 49, 1929.
14. G. Tamman, Z. anorgan. und allgem. Chem., 197, 1, 1931.
15. H. J. Orthmann, K. Uebelreiter, Kolloid-Z., 147, 129, 1956.

HEAT CONDUCTIVITY OF AMORPHOUS SELENIUM IN THE REGION OF SOFTENING

S. I. Mekhtieva, D. Sh. Abdinov, G. M. Aliev

Summary

It was studied the effect of Cd and P admixtures on heat conductivity of amorphous selenium (λ) in the temperature range 19—45°C which included glass temperature (T_g). λ of the amorphous selenium of B₅ type (99,99999%) was linearly increased with temperature from 19 to 31°C and then was suddenly risen from $1,24 \times 10^{-3}$ to $1,72 \times 10^{-3}$ cal/cm·sec·grad, then it was somewhat decreased and above ~34°C again was linearly increased. The growth of λ at T_g was attributed to initiation of rotary vibrations in units of the long chain molecules. It was supposed that Cd and P crosslinking the chains of amorphous selenium increased intermolecular interaction and hindered rotary vibrations of the separate units. Therefore at admixtures addition T_g was shifted to higher temperatures and the value of rise was dropped from ~39% for pure Se to ~9% for Se with 1% of Cd.