

DTA-UNTERSUCHUNGEN DER KRISTALLISATION DES GLASIGEN SELENS

W. Swiatkowski

INSTITUT FÜR STRAHLENCHEMISCHE TECHNIK DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE,
90-924 LÓDZ, POLEN

(Eingegangen 29 December, 1990)

The DTA method has been used for determination of the initial crystallization temperature T_A for the vitreous selenium samples remelted in the different temperatures T_f . The decrease of the T_A values with increase of T_f temperatures was observed. These results may be explained by assumption that the increase of concentration of the chains accelerates the nucleation process in the vitreous selenium.

Durch rasche Abkühlung einer Selenschmelze entsteht die glasige Modifikation (Se_{glas}). Sie enthält kleine Ringe (Se_6 oder Se_8), lange unperiodisch gebaute Ketten und mehr oder weniger geordnete hexagonale Gebiete [1–3]. Die Erhöhung der Schmelztemperatur T_f bewirkt eine Abnahme des Gehaltes an kleinen Ringen (z.B. von 41 auf 23% mit zunahme von T_f von 220 auf 400 °C) und an Gebieten, die bei $T_f > 350$ °C verschwinden [1, 2, 4].

Oberhalb der Temperatur 70 °C wandelt sich das glasige Selen in die hexagonale Modifikation (Se_{hex}) um. Sie besteht aus periodischen parallelen Ketten, wobei die Abstände zwischen ihnen kleiner sind als im glasigen Selen [5]. Während der Umwandlung $Se_{\text{glas}} \rightarrow Se_{\text{hex}}$ die man auch Kristallisation nennt, müssen also zwei Prozesse auftreten [1, 6, 7]:

1. Verbindung der kleinen Ringe zu den parallelen ungeordneten Ketten.
2. Anordnung der unperiodisch gebauten Ketten und ihre gegenseitige Näherung.

Die Umwandlung verläuft in zwei Etappen: Bildung und Wachstum der Keime.

In der Arbeit [8] wurde mit der kalorimetrischen Methode festgestellt, dass die Erhöhung der Temperatur T_f der Selenmelze die Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit verursacht. Diese Untersuchungen wurden bei solchen Umwandlungstemperaturen durchgeführt, bei denen die Proben sofort zu kristallisieren begannen. In diesem Fall wurden also nur die wachsenden Keime beobachtet. Dagegen war die Prüfung der Keimbildung unmöglich.

Die DTA-Untersuchungen können Hinweise auf den Verlauf dieses Prozesses liefern, den die Erwärmungszeit, nach der die Probe zu kristallisieren beginnt, muss von der Keimbildungskinetik abhängen. Dieser Zeit entspricht eine Temperatur T_A des Kristallisationsanfanges, die mittels DTA leicht zu bestimmen ist.

Es scheint, dass die Zunahme der Konzentration der Ketten im glasigen Selen die Keimprozesse beschleunigt. Um diese Vermutung zu prüfen, wurden in vorliegender Arbeit die T_A -Werte für die bei verschiedenen Temperaturen T_f umgeschmolzenen Proben des glasigen Selen festgestellt. Man erwartete, dass die Abhängigkeit $T_A = f(T_f)$ abnimmt, weil der Gehalt an Ketten mit der Erhöhung der T_f -Werte ansteigt [1, 2, 4].

Experimenteller Teil

Für die Untersuchungen wurden in Glasampullen verschlossene Selenproben (99.995% Se) benutzt [9]. Die Selen- (Einwaage ca 0.45 g) und die Glasmenge (Einwaage ca 0.5 g) wurden mit einer Genauigkeit von ± 0.0001 g ermittelt. Die Probe wurde 0.5 Stunden lang bei einer bestimmten Temperatur T_f erhitzt. Danach wurde sie in flüssigen Stickstoff eingeworfen. Dort wurde die Probe bis zur DTA-Untersuchung belassen.

Die DTA-Apparatur und die Forschungsmethode wurden in [10, 11] beschrieben. Analog wie früher [10, 11] wurden zusammen mit der untersuchten Probe in das Gefäßchen des DTA-Apparates kleine Messingplättchen eingesetzt. Die Wärmekapazität der Probe und der Plättchen betrug in jedem Fall $0.77 \text{ J} \cdot \text{Grad}^{-1}$.

Ergebnisse

Es wurden die bei 225°, 250°, 300° und 340 °C umgeschmolzenen Proben des glasigen Selen geprüft. Erhaltene typischen DTA-Kurven wurden auf

Abb. 1 dargestellt. Es scheint, dass die Erhöhung der Schmelztemperatur T_f eine Hemmung der Kristallisation bewirkt. Es ist zu bemerken, dass die DTA-Kurven der bei $T_f > 300^\circ\text{C}$ umgeschmolzenen Proben zwei Peaks zeigen (Kurve c und d), was vom Verlauf der Umwandlung in zwei Stadien zeugt [8].

Für alle untersuchten Proben wurden die onset-Temperaturen bestimmt, die man als Temperatur T_A des Kristallisationsanfanges annehmen darf. Die Abhängigkeit $T_A = f(T_f)$ wurde in Abb. 2 gezeigt.

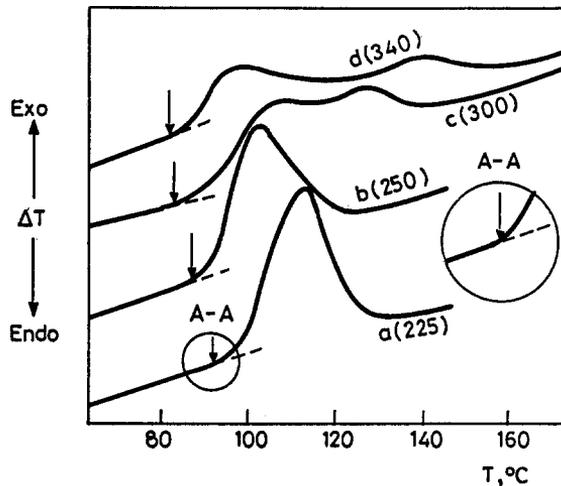


Abb. 1 DTA-Kurven von bei verschiedenen Temperaturen T_f umgeschmolzenen Proben des glasigen Selen (T_f -Werte werden in Klammern). Die Pfeile \downarrow zeigen die onset-Punkte (Fragment A-A wurde in Vergrößerung dargestellt). --- die Basislinie 1 mm auf der ΔT -Achse = 2 mm auf der Registriergerätskala (= etwa 0.02 K). Aufheizgeschwindigkeit: 1.2 deg/Min. Vorschubgeschwindigkeit des Papiers: 2.5 mm/Min.

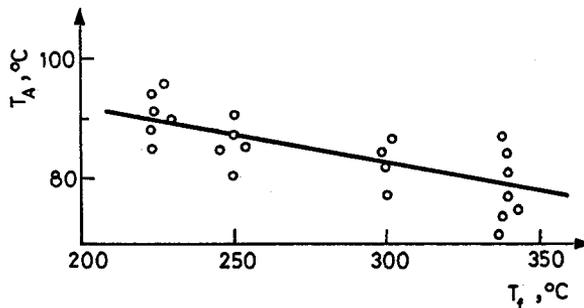


Abb. 2 Die Temperaturen T_A des Kristallisationsanfanges in Abhängigkeit von der Temperatur T_f der Selschmelze

Es scheint, dass die Zunahme der T_f -Werte den Kristallisationsanfang zu niedrigeren Temperaturen hin verschiebt.

In der Annahme, dass die Funktion $T_A = f(T_f)$ (Abb. 2) linear ist, wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate die Gleichung $T_A = 112.42 - 0.0991 T_f$ erhalten. Der Korrelationskoeffizient für die Steigung r beträgt -0.735 . Die für alle Resultate $n=22$ (Abb. 2) berechnete Zufallsveränderliche $t = r\sqrt{(n-2):(1-r^2)}$ ist gleich 4.86. Der in der Tabelle von Student gefundene Grenzwert für die Sicherheitswahrscheinlichkeit 0.001 beträgt 3.850 ($< t$). Der negative Wert der Steigung ist also unzufällig.

Diskussion

Wahrscheinlich sind die erhaltenen Resultate (Abb. 2) auf folgende Weise zu deuten.

Die in glasigem Selen vorhandenen hexagonalen Gebiete können Keimbildungszentren sein, in denen die Keime zuerst entstehen. Wenn ihre Zahl und Dimensionen entsprechende Werte erreichen, ist der Kristallisationsanfang zu beobachten. Je grösser die Konzentration der Ketten ist, desto schneller können die Bildung und das Wachstum der Keime verlaufen, was den Kristallisationsanfang zu niedrigeren Temperaturen hin verschiebt. Da sich der Gehalt an Ketten mit der Erhöhung der Schmelztemperatur T_f vergrössert, ist folglich die gefundene Funktion $T_A = f(T_f)$ (Abb. 2) abnehmend.

Also scheinen die erhaltenen Ergebnisse anzuzeigen, dass die Zunahme des Gehaltes an Ketten die Keimprozesse bedeutend beschleunigt.

Die Abhängigkeit der Kristallisationskinetik vom T_f -Wert (Abb. 1) wurde früher in [8] besprochen. Die Prozessgeschwindigkeit ist nämlich auch der Zahl der hexagonalen Gebiete proportional [8]. Da diese Zahl mit der Steigerung der Schmelztemperatur T_f abnimmt [1, 2, 4], wird auch die Umwandlungsgeschwindigkeit kleiner (Abb. 1).

Während der Kristallisation entstehen auch die Keime in anderen Zentren langsam, in denen örtliche Bedingungen für die Keimbildung weniger günstig sind [8]. In den bei Temperaturen von $T_f < 300^\circ\text{C}$ umgeschmolzenen Proben, in denen die Umwandlung am Ende relativ rasch geht, können sich diese Keime nicht in grosser Menge ansammeln. Also spielen sie keine Rolle. Aber in den bei Temperaturen von $T_f > 300^\circ\text{C}$ umgeschmolzenen Proben, die langsam kristallisieren, kann die Zahl der besprochenen Keime gross werden, was die Umwandlung beschleunigt.

Deshalb erscheint im späteren Zeitabschnitt der zweite Peak auf der DTA-Kurve (Abb. 1, Kurve c und d). Diese Resultate bestätigen auf experimentelle Weise die Erfolge der Arbeit [8], in der die kinetischen Kurven einen solchen Kristallisationsverlauf in zwei Stadien angezeigt haben.

Literatur

- 1 H. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem., 265 (1951) 156.
- 2 H. Krebs, Angew. Chem., 70 (1958) 615.
- 3 H. Richter und Mitarbeiter, Z. Naturforsch., 7a (1952) 511 und 13a (1958) 874.
- 4 G. Briegleb, Z. physik. Chem., A144 (1929) 321.
- 5 A. Bradley, Phil. Mag., 49 (1924) 477.
- 6 W. Swiatkowski, Wiad. Chem., 25 (1971) 211.
- 7 M. C. Coughlin, B. Wunderlich, J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed., 11 (1973) 1735.
- 8 W. Swiatkowski, J. Phys. Chem. Solids, 42 (1981) 137.
- 9 Z. Galdecki, Z. Górkiewicz, W. Reimschuessel, W. Swiatkowski, Roczniki Chemii, 50 (1976) 1231.
- 10 J. Kroh, E. Szajdzinska, W. Swiatkowski, Bull. de l'Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., XXIV (1976) 3, 253.
- 11 W. Swiatkowski, J. Thermal Anal., 35 (1989) 1459.

Zusammenfassung — Für die bei verschiedenen Temperaturen T_f umgeschmolzenen Proben des glasigen Selen wurden mittels DTA die Temperaturen T_A des Kristallisationsanfanges bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die T_A -Werte mit der Erhöhung der Schmelztemperatur T_f abnehmen.

Wahrscheinlich werden die Keimprozesse infolge der Vergrößerung des Gehaltes an Ketten im glasigen Selen beschleunigt.