

# DTA-UNTERSUCHUNGEN VON DER KRISTALLISATION DES GLASIGEN SELENS MIT S- UND Te-BEIMISCHUNGEN

W. Świątkowski<sup>1</sup> und Z. Górkiewicz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut für Strahlenchemische Technik der Technischen Hochschule, 90-924 Łódź, Polen

<sup>2</sup>Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule, 90-924 Łódź, Polen

(Eingegangen am Juni 17, 1993; in revidierter Form am Januar 22, 1994)

## Abstract

The DTA method has been used for determination of the initial crystallization temperature  $T_A$  of the vitreous selenium with admixtures of sulphur (crystallization inhibitor) and tellurium (crystallization catalyst). It was found that both admixtures raise the value of  $T_A$ .

The obtained results suggest that each foreign atom distorts the structures of the chain in vitreous selenium and consequently inhibits the nucleation.

The values of the heat of transformation and degree of crystallization have been also determined.

**Keywords:** crystallization temperature, DTA

## Einleitung

Das glasige Selen ( $Se_{\text{glas}}$ ) entsteht durch rasche Abkühlung einer Selen-schmelze. Es besteht aus kleinen Ringen ( $Se_6$  oder  $Se_8$ ), langen unperiodischen Ketten und mehr oder weniger geordneten hexagonalen Gebieten [1–3]. Die Polymere werden durch schwache van der Waalssche Bindungen miteinander verknüpft [2].

Oberhalb 70°C wandelt sich das glasige Selen in die hexagonale Modifikation ( $Se_{\text{hex}}$ ) um. Sie enthält periodische parallel gelagerte Ketten [4], wobei die Abstände zwischen ihnen kleiner als im glasigen Selen sind [3, 4]. Sie verknüpfen sich mit den relativ starken Resonanzbindungen, an denen die *p*-Elektronen teilnehmen [2, 5]. Wenn man die Bindekraft zwischen zwei Atomen in der Kette als 1 annimmt, beträgt die entsprechende Grösse für Atome zweier benachbarter Polymere 0.273 [6].

Während der Umwandlung  $Se_{\text{glas}} \rightarrow Se_{\text{hex}}$ , die man auch die Kristallisation nennt, verlaufen zwei Prozesse [1, 7, 8]:

- I Verbindung der kleinen Ringe zu parallelen ungeordneten Ketten
- II Ordnung der inneren Struktur und die gegenseitige Näherung der Ketten.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt von den Zusätzen anderer Elemente ab, mit denen das Selen geschmolzen wurde. Die ein- und zweiwertigen Elemente, deren Atome X (J, Na, Te) mit den Se-Atomen die Se-X-Bindungen schwächer als Se-Se bilden, beschleunigen die Kristallisation [1, 9]. Weil die schwächeren Bindungen im flüssigen Selen leichter zerfallen, wird das Gleichgewicht  $n/8\text{Se}_8(\text{Ring}) = \text{Se}_n(\text{Kette})$  [10] in Richtung der Ketten verschoben. Schliesslich nimmt der Gehalt an Ketten im glasigen Selen zu, was die Umwandlung beschleunigt [1, 9].

Die Beimischungen dreiwertiger Elemente (P, As, Sb) hemmen die Kristallisation. Sie bewirken räumliche Vernetzung der Ketten, was ihre parallele Anordnung im hexagonalen Gitter unmöglich macht [1, 9]. Auch die S-Beimengung ist ein starker Umwandlungsinhibitor [11, 12], was nicht ganz erklärt wird. Die Se-S-Bindungen sind nämlich kräftiger als die Se-Se-Verknüpfungen [13]. In flüssigem Selen mit einer kleinen Menge vom Schwefel muß die Zahl der schwächeren Se-Se-Bindungen nur gering vermindert sein. Es ist also zu erwarten, dass die Struktur und die von ihr abhängige Kristallisationskinetik sich auch nur wenig verändert. In Wirklichkeit beobachtet man eine starke und deutlich hemmende Wirkung der S-Beimischung. Wahrscheinlich verzerren die S-Atome den Bau der Ketten, was die Bildung der Verknüpfungen zwischen ihnen erschwert und ihre Annäherung hemmt [14].

Die Kristallisation verläuft in zwei Stadien: die Bildung und das Wachstum der Keime. Bis jetzt wurde der Einfluss der Beimischungen auf die Keimbildung noch nicht untersucht, die den Umwandlungsmechanismus nicht vollständig erkennen lässt.

In vorliegender Arbeit wurden mittels DTA die Temperaturen  $T_A$  des Kristallisationsbeginns des glasigen Selens mit S- und Te-Beimengungen bestimmt. Weil die  $T_A$ -Werte von der Keimbildungsgeschwindigkeit abzuhängen scheinen [15], ermöglichen sie den Einfluss der Beimischungen auf die Keimprozesse zu prüfen. Zusätzlich wurden die Umwandlungswärme  $Q_{\text{exp}}$  und der Kristallinitätsgrad  $\gamma$  gemessen [21]. Man erwartete, dass die Ergebnisse neue Hinweise auf den Wirkungsmechanismus obiger Beimengungen liefern können.

## Experimenteller Teil

Die Gewinnung des glasigen Selens mit Beimischungen, die DTA-Apparatur und die Forschungsmethode wurden in [14–17] beschrieben. Man muß erwähnen, dass nach der DTA-Untersuchung die Heizung ausgeschaltet und die Probenhalterungen bis etwa 85°C abgekühlt wurden. Danach wurde das Erwärmen

wieder eingeschaltet. Bei der Temperatur 90°C wurde das die Probe enthaltende Gefäßchen durch Berührung mit einem metallischen Stäbchen ein wenig abgekühlt. Die erhaltene graphische Abhängigkeit  $\Delta T=f(t)$  der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen den Probenhalterungen von der Zeit  $t$  wurde zur Bestimmung der Apparaturkonstante  $\beta$  verwendet [18, 19]. Auf Grund der  $n=18$  Messungen wurde ein Mittelwert für  $\beta=0.58 \text{ Min}^{-1}$  mit einem mittleren Fehler  $\sigma=0.013 \text{ Min}^{-1}$  berechnet.

Auf dieselbe Weise, wie das glasige Selen untersucht worden war, wurde die DTA-Analyse auch an fünf Proben von *m*-Dinitrobenzol durchgeführt, das für kalorimetrische Bestimmungen als Vergleichssubstanz benutzt wurde. Seine Schmelztemperatur und Schmelzwärme betragen 90°C und 103.4 J/g [19]. In diesem Fall wurde die Apparaturkonstante  $\beta'=0.58 \text{ Min}^{-1}$  mit einem Fehler von  $\sigma'=0.015 \text{ Min}^{-1}$  erhalten. Auf Grund der Untersuchungen von *m*-Dinitrobenzol wurde der Quotient  $F_v/m_v$  der Fläche des Schmelzpeaks  $F_v$  und der Einwaage der Vergleichssubstanz  $m_v$  bestimmt. Der Mittelwert dieses Quotients betrug  $8000 \text{ mm}^2/\text{g}$  mit einem mittlerem Fehler von  $\sigma=28 \text{ mm}^2/\text{g}$ . Man muß erwähnen, dass bei den Berechnungen der Fläche  $F_v$  und der unten angegebenen Größen  $F$  und  $F_t$  die Verschiebung der Basislinie berücksichtigt wurde [19, 20] (diese Verschiebung war klein).

Nach der DTA-Untersuchung wurden manche Proben des Selen aus Glaspullen herausgenommen und pulverisiert. Mittels röntgenographischer Methode hat man ihren Kristallinitätsgrad  $\gamma$  gemessen [21].

## Ergebnisse

Es wurden Proben glasigen Selen mit 0 ("reines" Selen, Daten aus Arbeit [15]), 0.5, 1.0, 1.5, 2.0% At.S und mit 2.0, 4.0, 6.0% At.Te geprüft. Alle untersuchten Proben wurden bei der Temperatur  $T_f=250^\circ\text{C}$  geschmolzen.

Typische DTA-Kurven für die Se, Se+2% At.S und Se+6% At.Te-Proben wurden auf Abb. 1 dargestellt. Für alle untersuchten Proben wurden die onset-Temperaturen  $T_A$  bestimmt. Diese Werte, die hier mit den Temperaturen des Kristallisationsbeginns [15] identifiziert werden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es sieht, daß sowohl die S-Beimischung (Inhibitor), als auch der Te-Zusatz (Katalysator) die  $T_A$ -Werte erhöhen.

Für eine bessere Darstellung der erhaltenen Ergebnisse wurde auf Abb. 2 die Abhängigkeit des Umwandlungsgrades  $X$  von der Proben temperatur  $T$  und von der Zeit  $t$  angegeben. Die Grösse  $X$  wurde aus Formel (1) berechnet [18, 19]:

$$X = \frac{\beta \cdot F_t + h}{\beta \cdot F} \quad (1)$$

wo  $F$  die Gesamtfläche des Umwandlungspeaks ist und  $F_t$  und  $h$  in Abb. 1 dargestellt sind.

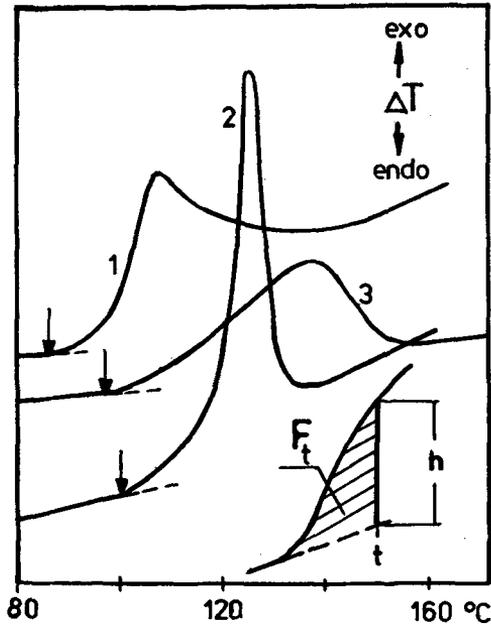


Abb. 1 Typische DTA-Kurven von dotiertem glasigem Selen. 1 - "reines" Se, 2 - Se + 6% At. Te, 3 - Se + 2% At. S. Die Proben wurden bei  $T_f=250^\circ\text{C}$  geschmolzen. Aufheizgeschwindigkeit: 1.2 deg/Min. Vorschubgeschwindigkeit des Papiers: 2.5 mm/Min. 1 mm auf der  $\Delta T$ -Achse = 2 mm auf der Registriergeräteskala (etwa 0.02 K) ---- Basislinie. Die Pfeile  $\downarrow$  zeigen die onset-Punkte der Kristallisation an

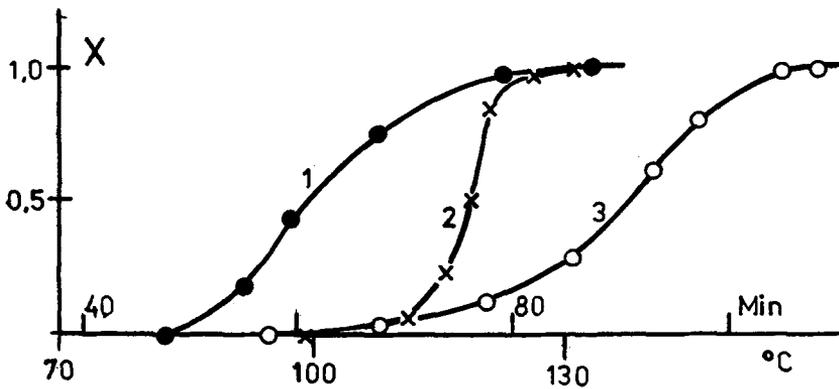


Abb. 2 Kinetische Kurven der Kristallisation von dotiertem glasigem Selen. 1 - "reines" Se, 2 - Se + 6% At. Te, 3 - Se + 2% At. S

Es sieht, dass oberhalb der Temperatur  $T_A$  die Se+S-Probe langsamer als "reines" Selen kristallisiert. Die Se+Te-Probe wandelt sich auch anfangs langsam um. Erst später wird die Geschwindigkeit grösser, als im Falle des "reinen" Selen.

In Tabelle 1 wurden auch die röntgenographisch bestimmten Kristallinitätsgrade  $\gamma$  [21] und die Wärmen  $Q_{exp}$  zusammengestellt. Die  $Q_{exp}$ -Werte wurden aus Formel (2) berechnet:

$$Q_v = \frac{F/m}{F_v/m_v} \quad (2)$$

wo  $m$  die Einwage des glasigen Selen ist (andere Grössen wurden schon früher beschrieben).

In thermochemischem Sinne ist der  $Q_{exp}$ -Wert nicht die Kristallisationswärme, da die Umwandlung nicht vollständig beendet wurde ( $\gamma < 1$ , Tabelle 1). Für die energetische Charakteristik des obigen Prozesses wurde der Quotient  $Q_{exp}/\gamma$  berechnet (Tabelle 1), der der Entstehung von 1 g hexagonalen Selen entspricht [16, 21]. Die S-Beimengungen beeinflussen weder auf den Kristallinitätsgrad  $\gamma$ , noch auf den  $Q_{exp}/\gamma$ -Wert (eine eventuelle kleine Vergrösserung dieses Quotienten ist unüberzeugend). Die Te-Zusätze erhöhen den  $\gamma$ -Wert und senken den Quotient  $Q_{exp}/\gamma$  ganz deutlich, was mit den Ergebnissen der Arbeit [16] übereinstimmt.

**Tabelle 1** Die onset-Temperaturen  $T_A$ , die Kristallinitätsgrade  $\gamma$ , die Wärmen  $Q_{exp}$  und  $Q_{exp}/\gamma$  für das glasige Selen mit S- und Te-Beimischungen. (Die Temperatur der Seleneschmelze  $T_f=250^\circ\text{C}$ )

Probeart	$T_A / ^\circ\text{C}$	$Q_{exp} / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$\gamma$	$Q_{exp}/\gamma / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
Se	85.6	58.2	0.452	128.8
	86.2	54.0	0.411	131.4
	86.7	58.2	0.423	137.6
	80.3	55.2	—	—
	90.8	55.6	0.431	129.1
Se + 0.5% S	83.5	58.6	—	—
	79.8	62.3	0.448	139.2
	85.5	54.0	—	—
	90.6	61.5	0.427	144.0
Se + 1.0% S	84.1	56.1	0.463	121.1
	85.7	59.8	—	—
	91.6	53.6	—	—
	86.4	65.7	0.452	145.3

Tabelle 1 Fortsetzung

Probearart	$T_A / ^\circ\text{C}$	$Q_{\text{exp}} / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$\gamma$	$Q_{\text{exp}}/\gamma / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
Se + 1.5% S	93.7	62.3	–	–
	92.6	57.7	0.425	135.8
Se + 2.0% S	95.8	64.0	0.434	147.5
	91.2	76.1	–	–
	90.4	65.7	0.462	142.2
	89.9	63.2	0.457	138.3
	94.7	62.3	0.448	139.1
Se + 2.0% Te	86.7	50.6	–	–
	90.4	51.0	0.512	99.7
	90.0	51.9	–	–
	87.8	52.3	0.600	87.2
Se + 4.0% Te	89.9	54.4	0.542	100.4
	85.6	56.9	0.584	97.4
	88.7	51.0	–	–
	91.0	–	–	–
Se + 6.0% Te	92.0	55.2	–	–
	96.8	57.3	0.623	92.0
	96.3	55.2	0.632	87.4
	98.4	51.0	–	–

## Diskussion

Die durch die S- und Te-Beimischungen bewirkte Erhöhung der Temperaturen  $T_A$  des Kristallisationsbeginnes sind wahrscheinlich auf folgende Weise zu deuten. Für die Bildung und das Wachstum des Keimes ist eine Ordnung der inneren Struktur der Ketten und ihre gegenseitige Annäherung notwendig. Obige Prozesse können in der Folge der Entstehung der Bindungen zwischen entsprechenden Atomen der benachbarten Ketten zustande kommen [14]. Weil die Orbitale der *p*-Elektronen, die diese Bindungen bilden [2, 5], räumlich orientiert sind, müssen die bindenden Atome der benachbarten Polymere entsprechende Lagen besitzen [14].

Alle geometrische Zerstörungen der Struktur und der gegenseitigen Lage der Ketten [3] sind für die Entstehung der zwischenmolekularen Bindungen und für die Keimprozesse ungünstig. Deshalb können diese Prozesse erst bei höheren Temperaturen verlaufen. Da die fremden Atome andere Eigenschaften

(Atomradien, Elektronennegativität usw.) haben, zerstören sie den Kettenbau zusätzlich, was auch die Entstehung der Verknüpfungen zwischen den Polymeren erschwert und die Geschwindigkeit der Keimprozesse noch mehr hemmt. Infolgedessen wird die Temperatur  $T_A$  des beobachtbaren Kristallisationsbeginns höher. Vermutlich ist es dessen Ursache, daß die  $T_A$ -Werte sowohl durch die S-Zusätze (Hemmstoff), als auch durch die Te-Beimischungen (Katalysator) erhöht werden (Tabelle 1, Abb. 1).

Oberhalb der Temperatur  $T_A$  hängt die Kristallisationskinetik vom Gehalt an Ketten und von der Zahl der wachsenden Keime ab [15]. Die Se+S-probe, in der die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile annähernd ungeändert bleiben, kristallisiert langsam, da die S-Beimischung auf oben beschriebene Weise auch das Wachstum der Kristallite hemmt. In der Se+Te-Probe ist die Konzentration der Ketten bedeutend vergrößert, wodurch vermutlich die Zahl der Keimzentren stark zunimmt. Die Zahl der wachsenden Keime ist also nach der verlängerten Keimbildungszeit sehr gross, was die Kristallisation beschleunigt, obwohl die Wachstumsgeschwindigkeit des einzelnen Keimes durch die Te-Atome verkleinert wird.

Das Problem der Umwandlungsenergetik  $Se_{glas} \rightarrow Se_{hex}$  wurde früher in den Arbeiten [16, 21] erklärt. Der Quotient  $Q_{exp}/\gamma$  ist die Summe aus den Effekten  $Q_I$  und  $Q_{II}$ , die den exothermen Prozessen I und II entsprechen (s. Einleitung zu dieser Arbeit). Der  $Q_I$ -Wert hängt von der Menge der kleinen Ringe im glasigen Selen ab. Der  $Q_{II}$ -Wert ist die Wärme der Entstehung von 1 g hexagonaler Modifikation während des Prozesses II. Weil die S-Zusätze keine Strukturänderungen des glasigen Selens bewirken, bleiben die  $Q_{exp}/\gamma$ -Werte ungeändert (Tabelle 1). Die Se+Te-Proben enthalten wenig kleine Ringe. Die  $Q_I$ -Wärme ist also klein. Deshalb nehmen die  $Q_{exp}/\gamma$ -Werte ab (Tabelle 1).

## Literatur

- 1 H. Krebs, Z. Angew. 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 A. J. Bradley, Phil. Mag., 48 (1924) 477.
- 5 H. Krebs, Acta. Cryst., (Copenhagen) 9 (1956) 95.
- 6 I. N. Stranski, R. Kaischew und L. Krastanow, Z. Krist., 88 (1934) 325.
- 7 W. Świątkowski, Wiad. Chem., 25 (1971) 211.
- 8 M. C. Coughlin und B. Wunderlich, J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed., 11 (1973) 1735.
- 9 K. Krebs, Angew. Chem., 65 (1953) 293.
- 10 A. Eisenberg und A. V. Tobolsky, J. Polym. Sci., 46 (1960) 19.
- 11 Gmelinhandbuch "Selen" B.10 A, Auflage VIII, Verlag Chemie GmbH Weinkorn/Bergstrasse 1953.
- 12 M. El'Masch und E. Y. Borissowa, Izv. Akad. Nauk. SSSR Nieorg. Mater. SU, 3 (1967) 923.
- 13 M. L. Huggins, J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 4123.

- 14 W. Świątkowski, *J. Phys. Chem. Solids*, 42 (1981) 755.
- 15 W. Świątkowski, *J. Thermal Anal.*, 37 (1991) 2675.
- 16 Z. Gałdecki, Z. Górkiewicz, W. Reimschuessel und W. Świątkowski, *Polish J. Chem.*, 52 (1978) 233.
- 17 J. Kroh, E. Szajdzińska und W. Świątkowski, *Bull. de l'Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.* XXIV, 3 (1976) 253.
- 18 W. Świątkowski und A. Bednarek, *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej Chemia*, 22 (1973) 55.
- 19 D. Schultze, "Differentialthermoanalyse" VEB Deutschen Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969, S.81–83, S.33–35 und S.80.
- 20 W. Świątkowski, *J. Thermal Anal.*, 35 (1989) 1459.
- 21 Z. Gałdecki, Z. Górkiewicz, W. Reimschuessel und W. Świątkowski, *Roczniki Chemii*, 50 (1976) 1231.

**Zusammenfassung** — Mittels DTA-Methode wurden die Temperaturen  $T_A$  des Kristallisationsbeginns von glasigem Selen mit S – (Kristallisationsinhibitor) und Te – (Kristallisationskatalysator) Beimischungen bestimmt. Die  $T_A$  -Werte wurden durch beide Arten an Beimengungen erhöht.

Vermutlich wird die Kettenstruktur durch jedes Fremdatom zerstört, was die Keimbildung im glasigen Selen hemmt.

Es wurden auch die Umwandlungswärme und die Kristallinitätsgrade gemessen.