

Über eine Makrostruktur des amorphen Selen

Von JOACHIM WEBER

Aus dem Standard Laboratorium der Süddeutschen Apparate-Fabrik, Nürnberg

(Z. Naturforsch. 8a, 565—566 [1953]; eingegangen am 16. Juli 1953)

Bekanntlich kann amorphes Selen eine Makrostruktur zeigen, die einen kristallinen Aufbau vortäuscht. Die Bedingungen, unter denen diese Struktur auftreten kann, werden angegeben. Abbildungen bei verschiedenen Vergrößerungen sollen einen Einblick in die Vorgänge bei der Entstehung einer amorphen Selenschicht mit bevorzugter Orientierung geben.

In einer Arbeit über das *amorphe Arsen*, welche sich in erster Linie mit der Feinstruktur des amorphen Arsens befaßt, berichtet Richter¹ über eine Stäbchenstruktur an aufgedampften amorphen Arsenschichten.

Wir fanden bei der Untersuchung aufgedampfter Selenschichten gelegentlich ähnliche Erscheinungsformen und stellten dem genannten Verfasser für eine entsprechende Arbeit über das amorphe Selen² die photographische Aufnahme einer amorphen Selenprobe mit ausgesprochener Stäbchenstruktur zur Verfügung. Es erscheint uns nützlich, einerseits über die Bedingungen zu berichten, unter denen derartige Strukturen beim Aufdampfen von Selen entstehen können, und andererseits an einigen Mikroaufnahmen den Aufbau der Selenschicht zu zeigen.

Bedingungen für die Entstehung der Stäbchenstruktur

Das Auftreten einer Stäbchenstruktur wurde von uns mehrmals an der in Abb. 1 wiedergegebenen Bedampfanordnung beobachtet. Die „Stäbchenpakete“ bildeten sich an einer wassergekühlten blankgezogenen Messingfläche, welche vor der Bedampfung mit Öl in Berührung gekommen war. Sie erhielt durch den rhythmisch sich darunter bewegendes Verdampfer eine Reihe von Bedampfungsimpulsen. Die Zeitdauer für einen Impuls war etwa 3 s, die Bedampfungslücke 50 s, wobei bei einem Totaldruck von 10^{-4} Torr im Mittel je Impuls 1,7 mg Selen pro cm^2 kondensiert wurden.

Das im Verdampfer befindliche Selen enthielt als Fremdbestandteil $5 \cdot 10^{-5}$ Gewichtsanteile Jod. Den gleichen Jodgehalt wies auch das Selen der Stäb-

chenpakete auf. Nach durchschnittlich zwölf Impulsen wurde eine längere Pause eingelegt, wobei die Apparatur geöffnet wurde.

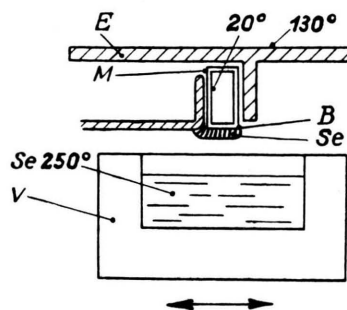


Abb. 1. Versuchsanordnung. E Eisenblech, B Basisfläche, M Messingrohr 16×8 , Se Selen, Se_{250}^0 Selen 250° , V Verdampfer, \leftrightarrow Bewegungsrichtung des Verdampfers.

Untersuchung der Stäbchenstruktur

In Abb. 2* wird ein Stäbchenpaket gezeigt, welches von der Basis abgelöst wurde. Vorn ist eine Bruchfront zu sehen, an der die einzelnen Stäbchen mit kristallähnlicher Struktur zu erkennen sind. Die Unterseite war dem Verdampfer zugewendet. Diese Wachstumsfront besteht aus einer Vielzahl von Kuppen, in die die senkrecht zur Basis parallel orientierten Stäbchen von 3,8 mm Länge auslaufen.

Die Proben sind parallel zur Wachstumsrichtung gut spaltbar.

In Abb. 3 wird eine besonders glatte Bruchfront an einem Stäbchenpaket bei einer mikroskopischen Vergrößerung von 1:8 gezeigt.

Man kann deutlich eine durchgehende Schichtung senkrecht zur Wachstumsrichtung erkennen. An der

¹ H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforsch. 6a, 721 [1951]; Abb. 2 s. Tafel S. 724b.

² H. Richter, W. Kulcke u. H. Specht, Z. Na-

turforsch. 7a, 511 [1952]; Abb. 14 a s. Tafel S. 516a, Anm. 33a.

* Abb. 2—5, s. Tafel S. 566a.



linken Seite der glatten Bruchfront ist die Krümmung der Basisfläche und die Orientierung der Stäbchen in Richtung des Krümmungsradius sichtbar. Unmittelbar an der Basis erscheint die Struktur verwischt und feinkörnig.

In Abb. 4 wird eine glatte Bruchfront bei einer mikroskopischen Vergrößerung von 1:150 gezeigt. In dieser Abbildung ist die Aufteilung der einzelnen Stäbchen in eine Vielzahl von Fasern sehr deutlich zu erkennen.

Außerdem ist die Aufeinanderfolge der einzelnen Impulse und der verschiedenen Bedampfungen mit großer Genauigkeit abzulesen. Diese Aufnahme läßt bereits Schlüsse auf das Entstehen der Stäbchen zu. Man sieht, daß jede Faser aus einer Reihe paralleler „Tröpfchenkettchen“ besteht. Die Ketten hängen im allgemeinen lotrecht zur Basisfläche. Mitunter treten schwache Abweichungen von dieser Richtung auf, die aber bei der nächsten Bedampfung wieder ausgeglichen werden. Charakteristisch für den Wachstumsprozeß ist die Tatsache, daß über viele Bedampfungen hinweg die Tröpfchen sich in der Weise aneinanderhängen, daß verhältnismäßig lange parallele Ketten entstehen. Diese Ketten liegen eng aneinander und bilden ein Bündel, in welchem sich die Tröpfchen, die aus dem gleichen Impuls stammen, auch seitlich berühren. In der Schicht, die den Anschluß an die vorhergehende Bedampfung bildet, sind die Tröpfchen verzerrt, während sie in der darauffolgenden Schicht bereits dieselbe Form haben wie in der Mitte der Impulsreihe. Eine lineare Vergrößerung der Aufnahme in Abb. 4 auf 1:6, entsprechend einer Gesamtvergrößerung von 1:900, zeigt diese Ketten sehr deutlich (Abb. 5).

Von mehreren Stäbchen mit etwa 0,6 mm Durchmesser wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen mit Cu-K α -Strahlung gemacht, wobei die Stäbchen um ihre Längsachse gedreht wurden mit dem Ergebnis, daß keine Interferenzen auftraten. *Obwohl die Proben ein kristallähnliches Aussehen haben, sind sie amorph.* Die gleichen Stäbchen ergaben nach einer Temperaturzeit von 30 min bei 217°C scharfe Interferenzen. Die Probe wurde dabei feinkristallin und grau; die ursprüngliche Makrostruktur verwischte. Für die Entstehung dieser auffälligen Makrostruktur kann eine befriedigende Erklärung vorläufig nicht gegeben werden. Man könnte annehmen, daß, durch eine dünne Adsorptionsschicht auf der Grundplatte begünstigt, bei den gegebenen Temperaturbedingungen das Selen die Basis nicht gleichmäßig benetzt hat, so daß sich auf der Kondensationsfläche ein Raster aus Selentröpfchen bilden konnte. An diese Tröpfchen haben sich dann bei jedem folgenden Impuls Schicht für Schicht weiterhin Tröpfchen angehängt in der Weise, daß die in den gezeigten Aufnahmen erkennbaren Ketten entstanden sind. Es ist möglich, daß auch der Jodgehalt des Selen in dem von Richter in der bereits erwähnten Arbeit angedeuteten Sinne die Ausbildung der Stäbchenstruktur begünstigt³. Richter nimmt an, daß bei Gegenwart von Fremdstoffen diese nicht allein die freien Valenzen abgebrochener Ketten ab-sättigen, sondern zudem die Se-Ketten schlauch-artig umhüllen und die Parallelorientierung begünstigen. In dieser Parallelorientierung im Feinbau wäre dann letzten Endes die Ursache für die Ausbildung der gezeigten Makrostruktur zu sehen.

³ 1. c.² S. 530.

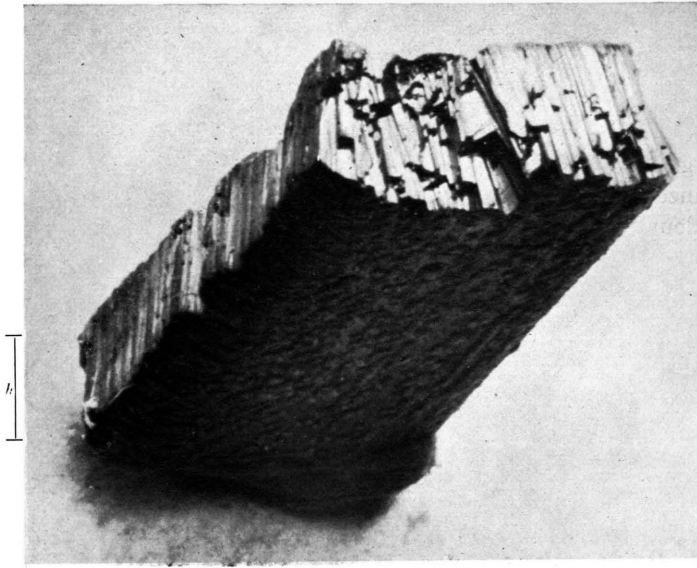


Abb. 2. Von der Basis abgelöstes Stäbchenpaket. $h = 3,8$ mm.

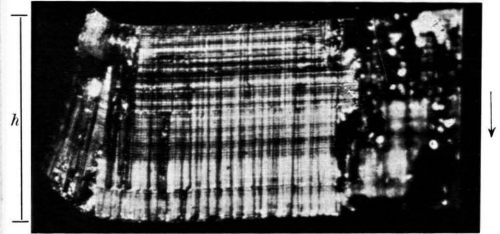


Abb. 3. Bruchfront an einem Stäbchenpaket. Mikroskopische Vergr. 1:8. $h = 3,8$ mm. Pfeil gibt Wachstumsrichtung an.



Abb. 4. Bruchfront. Mikroskopische Vergr. 1:150. $h = 40 \mu$. Striche weisen auf die Pausen zwischen den Bedampfungen hin.

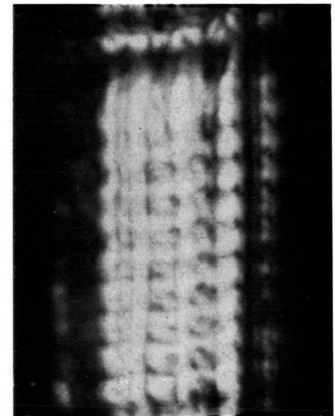


Abb. 5. Lineare Vergr. der Aufnahme in Abb. 4 auf 1:6. Gesamtvergr. 1:900.

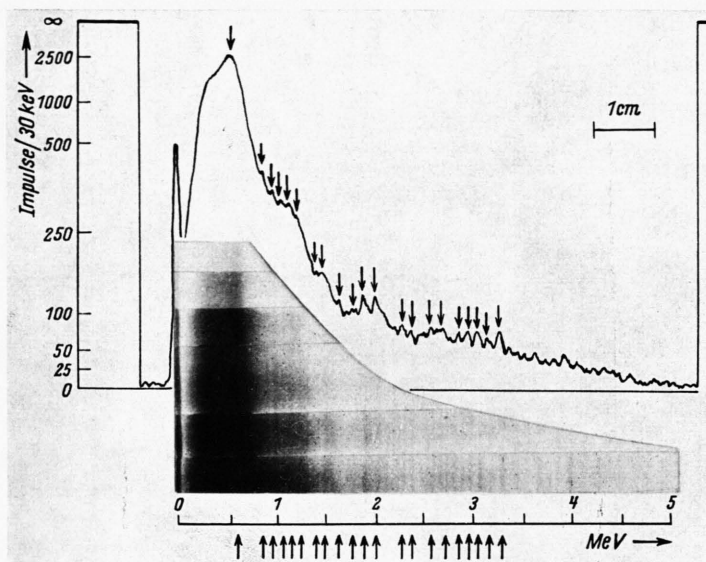


Abb. 3. Aufnahme und Photometerkurve der Energieverteilung der Stickstoff-Reaktionsprodukte (84 000 Impulse).

Abb. 4. Aufnahmen und Photometerkurven der Energieverteilung der Sauerstoff-Reaktionsprodukte (obere Aufnahme 38 000 Impulse, untere Aufnahme 256 000 Impulse).

