

von diesem Standpunkt aus als sekundär durch Randeffekte infolge eines nichtverschwindenden HALL-Feldes bedingt. In diesem Sinne sind unsere Untersuchungen ferner ein experimenteller Beitrag zur Stützung der KOHLERSchen Deutung der Leitungstypen zu werten.

Da durch die vorstehende Diskussion belegt ist, daß unsere Meßergebnisse an streifenartigen Proben und die indirekt erschlossenen HALL-Konstanten gut mit bekannten Literaturwerten übereinstimmen, er-

halten unsere Schlußfolgerungen über den Zusammenhang zwischen der *wahren* magnetischen Widerstandsänderung, dem HALL-Feld und der allgemeinen Theorie der Leitungstypen der Metalle erhöhtes Gewicht.

Den Herren Prof. JUSTI und KOHLER danken wir für anregende Diskussionen und Herrn Prof. JUSTI außerdem für die Möglichkeit zur experimentellen Durchführung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Bereitstellung von Sachbeihilfen und ein Stipendium.

## Struktur des festen amorphen und geschmolzenen Selens im Temperaturbereich von $-180$ bis $430^{\circ}\text{C}$

Von H. RICHTER u. F. HERRE

Aus dem RÖNTGEN-Institut der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart  
(Z. Naturforsch. 13 a, 874—885 [1958]; eingegangen am 18. April 1958)

Es wurde das feste amorphe Se unterschließlich Herstellung sowie das flüssige Se bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß in den Se-Schichten, die bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Aufdampfen erhalten wurden, eine Schichtpaket-Bildung aus  $\text{Se}_6$ -Ringen vorliegt. Diese Struktur ist auch nach Erwärmen der tief kondensierten Schichten auf Zimmertemperatur noch weitgehend vorhanden. In den Se-Präparaten, die bei Zimmertemperatur hergestellt wurden, liegt dagegen in kleinsten Bereichen eine gemischte Phase vor; sie setzt sich wie folgt zusammen: 1. Normales Se-Gitter, 2. aufgeweitetes Se-Gitter nach RICHTER, KULCKE und SPECHT und 3. gefaltete  $\text{Se}_6$ -Ringe in steter Verbindung miteinander. Die Zusammensetzung dieser gemischten Phase hängt von der Präparatherstellung ab. Die gemischte Phase aus den obigen drei Komponenten liegt auch im aufgeschmolzenen Se vor, selbst bei höheren Temperaturen.

Das feste amorphe (glasige) Se wurde schon mehrfach röntgenographisch untersucht. BRIEGLB<sup>1</sup> und TANAKA<sup>2</sup> beobachteten erstmalig verbreiterte DEBYE-SCHERRER-Ringe bei Aufnahmen an glasigem Se. TANAKA stellte außerdem das Auftreten kristalliner Interferenzen beim Erwärmen der Se-Proben fest. Aus den verbreiterten Interferenzen berechneten LARK-HOROVITZ und MILLER<sup>3</sup> mittels der BRAGG-Schen Gleichung die zugehörigen  $d$ -Werte; sie erhielten dadurch eine gewisse Vorstellung von der Packungsdichte der Atome im amorphen Se. HENDUS<sup>4</sup> bestimmte aus der Streukurve mittels FOURIER-Analyse die bevorzugten Atomabstände und die zugehörigen Atomzahlen.

In einer Reihe neuerer Arbeiten wurde im hiesigen Institut die Struktur des nichtkristallinen Se verschiedenster Herstellungsart untersucht. Um eine größtmögliche Differenzierung der Atomverteilungs-

kurve zu erreichen, wurden neben Aufnahmen mit  $\text{CuK}_{\alpha}$  auch solche mit  $\text{MoK}_{\alpha}$  und gefilterter Ag-Strahlung hergestellt. So untersuchte GRIMMINGER<sup>5</sup> Se, das bei der Temperatur der flüssigen Luft ( $t = -180^{\circ}\text{C}$ ) aufgedampft wurde, GRÜNINGER<sup>5</sup> vorwiegend aus der Schmelze gepreßte Se-Präparate und SCHMELZER<sup>6</sup> Se-Aufdampfschichten von Zimmertemperatur sowie das flüssige Se. Von den Verfassern<sup>7</sup> selbst liegen Aufnahmen an glasig erstarrtem und an geschmolzenem Se von  $225^{\circ}$  bis  $430^{\circ}\text{C}$  vor. Die Untersuchungen an nichtkristallinem Se umfassen also einen Temperaturbereich von  $-180^{\circ}$  bis  $430^{\circ}\text{C}$ .

### I. Streubilder und Streukurven

In Abb. 1 sind einige Aufnahmen von amorphem Se wiedergegeben. Sämtliche Aufnahmen liefern etwa den gleichen Intensitätsverlauf, wie er in Abb. 2

<sup>1</sup> G. BRIEGLB, Z. phys. chem. A **144**, 321 [1929].

<sup>2</sup> K. TANAKA, Mem. Coll. Sci. Kyoto, Imp. Univ. **17**, 59 [1934].

<sup>3</sup> K. LARK-HOROVITZ u. E. P. MILLER, Phys. Rev. **51**, 380 [1937].

<sup>4</sup> H. HENDUS, Z. Phys. **119**, 265 [1942].

<sup>5</sup> H. GRIMMINGER, H. GRÜNINGER u. H. RICHTER, Naturwiss. **42**, 256 [1955]. — H. GRIMMINGER, unveröffentlichte Versuche.

<sup>6</sup> G. FROHNMEYER, H. RICHTER u. G. SCHMELZER, Z. Metallk. **46**, 689 [1955].

<sup>7</sup> H. RICHTER u. F. HERRE, Naturwiss. **44**, 31 [1957].



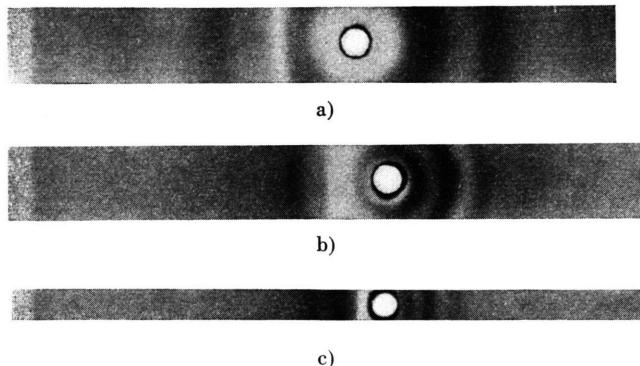
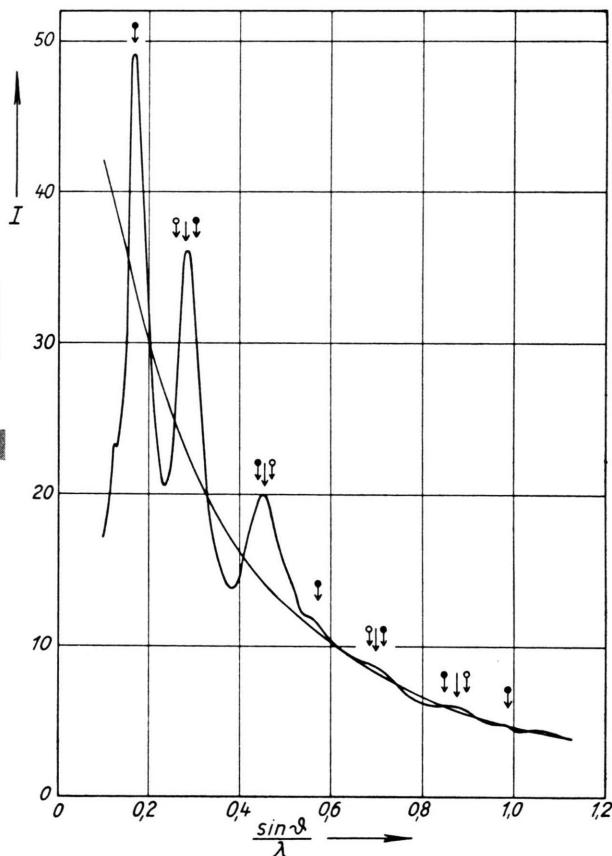


Abb. 1. Aufnahmen von festem amorphem Selen (links: Reflexion, rechts: Durchstrahlung).

- a) Aufnahme mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung,
- b) Aufnahme mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,
- c) Aufnahme mit gefilterter Ag-Strahlung (Filter=150  $\mu$  Pd-Folie).

Abb. 2. Korrigierte Intensitätskurve von festem amorphem Selen bei  $-180^\circ\text{C}$  mit angeglichenener Atomformfaktorkurve (Pfeile=berechnete Interferenzlagen).

dargestellt<sup>8</sup> ist. Auf drei ausgeprägte Maxima folgt eine Reihe – bis zu fünf je nach Herstellungsart – verschieden großer Maxima. Die eingezeichneten Pfeile<sup>10</sup>  $\downarrow, \downarrow$  geben die für  $r_1 = 2,37$  und  $r_2 = 3,67 \text{ \AA}$  nach  $r \sin \vartheta / \lambda = \text{const}$  berechneten Interferenzlagen an. Bei eng benachbarten Pfeilen  $\downarrow, \downarrow$  sind die tatsächlichen Lagen der Maxima an den mit



dem Pfeil  $\downarrow$  markierten Stellen zu erwarten (vgl. RICHTER<sup>11</sup>). In Abb. 3 sind einige Streukurven von festem amorphem und geschmolzenem Se wiedergegeben, wie man sie nach der Zählrohr-Goniometer-Methode mit gebogenem Quarzkristall in asymmetrischer Anordnung bei Verwendung von monochromatischer Cu-Strahlung erhält. Danach werden die Maxima mit steigender Temperatur

<sup>8</sup> Bei den Tieftemperaturversuchen beobachtet man mit der Verschiebung des ersten Interferenzringes nach großen  $\sin \vartheta / \lambda$ -Werten gleichzeitig ein Ansteigen seiner Intensität (vgl. hierzu RICHTER u. Mitarb.<sup>9</sup>).

<sup>9</sup> H. RICHTER, W. KULCKE u. H. SPECHT, Z. Naturforschg. 7 a, 511 [1952].

<sup>10</sup> In Abb. 2 stimmt bezüglich des ersten Interferenzmaximums die berechnete Lage mit der experimentellen überein. Bei Streukurven von Se-Präparaten, die bei Zimmertemperatur hergestellt wurden, ist das erste Maximum nach kleinen  $\sin \vartheta / \lambda$ -Werten verschoben (vgl. Tab. 1). Dieser Unterschied in den Lagen der Maxima ist nicht durch eine thermische Kontraktion der tief kondensierten Präparate bedingt ( $\alpha = 0,000037 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ); denn sonst müßten sich auch die Lagen der übrigen Interferenzen in Tab. 1 ändern, und zudem müßte man in Tab. 2 eine Verringe-

zung von  $r_1$  beobachten. Der Unterschied in den Lagen für das erste Maximum ist vielmehr ein unmittelbarer Hinweis dafür, daß in beiden Fällen eine verschiedene Struktur vorliegt (vgl. RICHTER<sup>11</sup>).

Im Gegensatz zu den bei Zimmertemperatur aufgedampften Se-Schichten zeichnet sich in Abb. 2 der zweit-kürzeste Atomabstand  $r_2 = 3,67 \text{ \AA}$  auch bei großen  $\sin \vartheta / \lambda$ -Werten ab, d. h. hier liegt ein stabiler Grundbaustein ( $\text{Se}_6$ -Ring) vor. Die beiden Abstände  $r_1$  und  $r_2$  mit den Atomzahlen  $N_1 = N_2 = 2$  legen praktisch den Verlauf der Streukurve fest. Dem dritten Atomabstand im  $\text{Se}_6$ -Ring  $r_3 = 4,36 \text{ \AA}$  ( $[N_3] = 1$ ) ist vielleicht das kleine Maximum bei  $\sin \vartheta / \lambda \approx 0,120$  auf dem ansteigenden Aste des ersten Maximums in der Streukurve der Abb. 2 zuzuordnen.

<sup>11</sup> H. RICHTER, Z. Naturforschg. 13 a, 321 [1958].

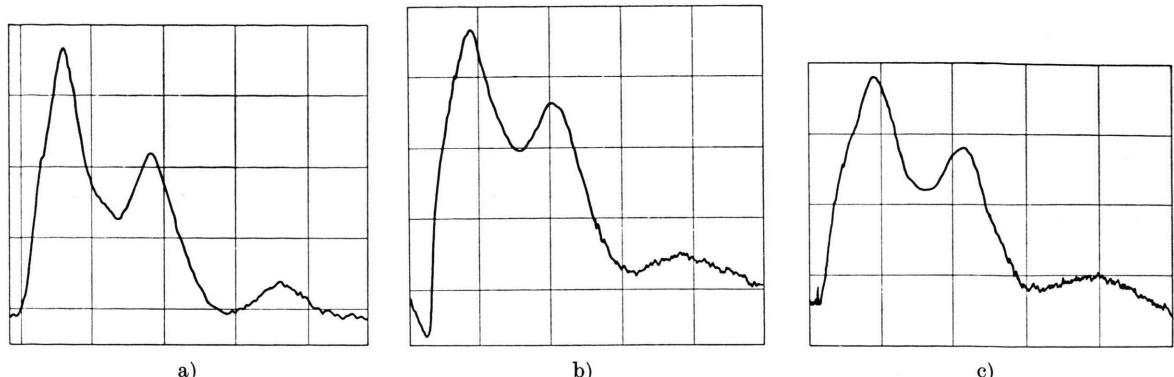


Abb. 3. Streudiagramme von festem amorphem und geschmolzenem Selen nach der Zählrohr-Goniometer-Methode mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung. a) Streukurve von festem amorphem Selen bei Zimmertemperatur, b) Streukurve von geschmolzenem Selen bei  $270\text{ }^\circ\text{C}$ , c) Streukurve von geschmolzenem Selen bei  $420\text{ }^\circ\text{C}$ .

immer breiter und flacher, so daß sich die äußeren Maxima nur noch wenig vom Verlaufe der  $(F^2 + I_{\text{ink}})$ -Kurve abheben. Trotz des nahezu gleichen Aussehens der Streukurven sind die Lagen bzw. die Periodenwerte der Interferenzmaxima, insbesondere die  $d_1$ -Werte zum Teil sehr verschieden voneinander. Diese Periodenwerte sind in Tab. 1 zu-

Zustand und beim Erhitzen<sup>12</sup> der Se-Schmelze auf höhere Temperaturen ist bemerkenswert.

Die Mo- und Ag-Aufnahmen sind bei zu geringer Schwächung der K-Eigenstrahlung von Se nicht ohne weiteres verwendbar. Deshalb wurden hier die Streukurven jeweils aus einer Cu- und einer Mo- bzw. Ag-Aufnahme zusammengesetzt. In solchem Falle kann man nämlich die restliche Se-Eigenstrahlung durch Korrektion eliminieren. Ihr Anteil lag im Falle der Mo-Aufnahme, je nach Filterung mit 1400 bis  $1600\text{ }\mu\text{Al}$  bzw.  $100\text{ }\mu\text{ Ag}$  zwischen 20 bzw. 50% der kleinsten, bei großen Streuwinkeln noch zu beobachtenden kohärenten Streuintensität. Alle Aufnahmen mit den obigen drei Wellenlängen ergaben bei gleichem Präparat dieselbe Intensitätsverteilung. Die FOURIER-Analyse der Streukurve führte im Falle der MoK $_\alpha$ -und Ag-Strahlung wegen Erfassung der äußeren Interferenzen zu einer stärkeren Differenzierung der Atomverteilungskurve. Bezüglich weiterer Einzelheiten über Präparatherstellung und Aufnahmetechnik vgl. RICHTER, KULCKE und SPECHT<sup>9</sup> sowie FROHNMAYER, RICHTER und SCHMELZER<sup>6</sup>.

## II. Präparatherstellung und Atomverteilungskurven

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden nichtkristalline Se-Präparate verschiedenster Herstellung untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß sich die Art der Präparatherstellung in der Atomverteilungskurve stärker als in der Intensitätskurve auswirkt.

In allen Verteilungskurven der Abb. 5 bis 12 sind die zwei kürzesten Atomabstände innerhalb der Se-

<sup>12</sup> Der  $d_1$ -Wert von geschmolzenem Se von  $420\text{ }^\circ\text{C}$  dürfte wegen der experimentellen Schwierigkeiten weniger genau sein.

Präparat-Herstellung	$d_0$	$d_1$	$d_2$	$d_3$
Se, kondensiert bei $-180\text{ }^\circ\text{C}$ u. bei derselben Temp. aufgen.	4,17 4,17	3,05 3,00	1,71 1,73	1,12 1,12
Se, kondensiert bei $-180\text{ }^\circ\text{C}$ u. bei Zimmertemp. aufgen.	— —	3,22 3,18	1,75 1,76	1,12 1,12
Se, kondensiert und aufgenommen bei Zimmertemp.	—	3,30	1,76	1,12
Se, aufgeschmolzen und aufgenommen bei $270\text{ }^\circ\text{C}$	—	3,42	1,76	1,12
Se, aufgeschmolzen und aufgenommen bei $420\text{ }^\circ\text{C}$	—	3,62	1,82	1,15
Se, glasig nach LARK-HOROVITZ und MILLER <sup>3</sup>	—	3,42	1,73	1,13
Se, glasig nach HENDUS <sup>4</sup>	—	3,32	1,79	1,13
Se, aufgeschmolzen nach PRINS <sup>17</sup>	—	3,38	1,79	1,15
Se-Schichten, tief kondensiert nach HOWE und LARK-HOROVITZ <sup>19</sup> (Elektronenbeugungs-Versuche)	—	3,18	1,72	1,10

Tab. 1. Periodenwerte von festem amorphem und aufgeschmolzenem Selen.

sammengestellt. Die  $d_0$ -Werte für die bei höheren Temperaturen untersuchten nichtkristallinen Se-Proben sind schwer festzulegen. Das Ansteigen der  $d_1$ -Werte beim Übergang vom festen in den flüssigen

Berechnete Atomabst. u. Atomzahl. (in Kl.)	$r_1$	$r_{K_1}$	$r_2$	$r_{K_2} = a_H$	$(r_3)_{Se_6}^{Ring}$	$r_{K_3}$	$r_{K_4}$	$r_3 = c_H$	$r_{K_5}$	$(r)_{Se_6}$	$r_{K_6}$	$r_{K_7}$	$r_{K_8}$
in kristallinem (hexagonalen) Se	2,32 (2)	3,46 (4)	3,69 (2)	4,34 (6)		4,49 (4)	4,92 (4)	4,95 (2)	5,69 (4)		6,04 (4)	6,58 (12)	6,68 (4)
in festem amorphem Se (aufgew. Gitter-Strukt.)	2,32 (2)	3,80 (4)	3,69 (2)	4,74 (6)		4,76 (4)	5,28 (4)	4,95 (2)	5,99 (4)		6,42 (4)	6,85 (12)	7,02 (4)
bei Schichtpaket-Bildg. aus $Se_6$ -Ringen (vgl. Abb. 4)	2,37 (2)		3,67 (2)		4,36 (1)					5,77			
Beobachtete Atomabstände													
Präparat-Herstellung nach Methode 1)	2,37		3,67	$(4,40)$	$(4,75)$					5,77		vgl. Abb. 4	
nach 2)	2,34		3,78	$4,38$	$(4,80)$	5,30				5,77		—	
nach 3)	2,34	$(3,46)$	3,80	4,40	4,82	5,27				5,76		vgl. Abb. 5	
nach 4)	2,34	3,45	3,86	4,40	4,76	5,20			5,70			vgl. Abb. 6	
nach 5)	2,33	$3,55$	3,80		$4,50$		$4,95$		5,70			vgl. Abb. 7	
nach 6a)	2,32	$(3,44)$	3,78	$(4,40)$	4,74	5,22				5,70		vgl. Abb. 8	
nach 6b)	2,33	$3,50$	3,80	4,40	4,82				5,92			vgl. Abb. 9	
nach 7)	2,31	$3,58$	3,82		$4,63$		5,20		5,95			vgl. Abb. 10	
bei $270^\circ C$	2,32	$3,55$	3,88	4,46	4,82							vgl. Abb. 11	
nach 8)	2,33	—	3,88										vgl. Abb. 12

Tab. 2. Atomabstände und Atomzahlen in kristallinem, festem amorphem und geschmolzenem Selen  
[( )=Maxima von geringer Größe].

Kette mit<sup>13</sup>  $r_1 = 2,32$  und  $r_2 = 3,69 \text{ \AA}$ , welche die Abmessungen des Grundbausteines, eines gleichschenkligen Dreieckes, festlegen, durch Striche mit beiderseitigen Querbalken I eingezzeichnet. Weiter sind in den Verteilungskurven der Abb. 5 u. a., welche auf das Vorliegen von kristallinem (hexagonalen) Se schließen lassen, einige charakteristische Atomabstände des Se-Gitters (Kettenabstände  $r_K$ ) bei  $r_{K_1} = 3,46$ ;  $r_{K_2} = a_H = 4,34$ ;  $r_{K_3} = 4,49 \text{ \AA}$  u. a. durch Pfeile ↓ markiert. Die berechneten Atomabstände für das Se-Gitter sind mit den zugehörigen Atomzahlen in Tab. 2 (oberer Teil) zusammengestellt, ebenso sind hier die Atomabstände und Atomzahlen für das Strukturmodell des festen amorphen Se mit  $r_{K_1} = 3,80 \text{ \AA}$  an Stelle des Gitterwertes  $r_{K_1} = 3,46 \text{ \AA}$  als kürzestem Kettenabstand (Abstand

der Atome von Kette zu Kette) angegeben sowie für eine Schichtpaket-Bildung aus  $Se_6$ -Ringen. Weiter sind in Tab. 2 (unterer Teil) die experimentell erhaltenen Abstandswerte aufgeführt. Ein Vergleich der Tab. 2 mit Tab. 3 von RICHTER und Mitarb.<sup>9</sup> zeigt, daß jetzt infolge der stärkeren Differenzierung der Atomverteilungskurven weit mehr Maxima auftreten, so daß das Vorhandensein der kristallinen Komponente neben der amorphen deutlich zu Tage tritt.

Im Strukturmodell für das amorphe Se sind sämtliche Kettenabstände gegenüber dem Se-Gitter vergrößert (aufgeweitete Gitterstruktur). Die Einführung dieses Kettenmodells wird vor allem durch die neuen Kettenabstände  $r_{K_1} = 3,80$  und  $r_{K_2} \approx r_{K_3} = r_K = 4,75 \text{ \AA}$  nahegelegt; sie zeichnen sich in den Abb. 5 bis 11 zum Teil sehr deutlich ab, besonders der Kettenabstand  $r_K = 4,75 \text{ \AA}$ . Das von RICHTER und Mitarb.<sup>9</sup> früher angegebene Strukturmodell für das

<sup>13</sup> In Abb. 4 liegt ein  $Se_6$ -Ring mit  $r_1 = 2,37$ ;  $r_2 = 3,67$  und  $r_3 = 4,36 \text{ \AA}$  vor; diese Atomabstände sind hier in gleicher Weise (I) markiert.

amorphe Se wird durch die vorliegenden Untersuchungen mit Mo- und Ag-Strahlung bestens bestätigt.

Im folgenden seien die verschiedenen Methoden der Präparatherstellung und die zugehörigen Atomverteilungskurven kurz besprochen. Der Auswertung wurde die Dichte  $\sigma_{\text{amorph}} = 4,28 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $\sigma_{\text{flüssig}} = 4,26 \text{ g/cm}^3$  zugrunde gelegt.

*1. Selen, bei  $-180^{\circ}\text{C}$  aufgedampft und bei derselben Temperatur aufgenommen*

Bei diesen Untersuchungen wurde der Träger für den Se-Niederschlag während der Präparatherstellung und Aufnahme mit flüssiger Luft gekühlt; weiter wurde für eine gute Wärmeableitung, insbesondere während des Aufdampfens (Dauer = 2 Stdn.) Sorge getragen. Auf diese Weise sollten die  $\text{Se}_6$ -Moleküle der Dampfphase mit ihrer geringen thermischen Energie eingefroren und eine Oberflächenwanderung bzw. ein Ordnungsvorgang der Atome über größere Bereiche verhindert werden. Abb. 4 zeigt eine Atomverteilungskurve, wie sie von GRIMMINGER<sup>5</sup>

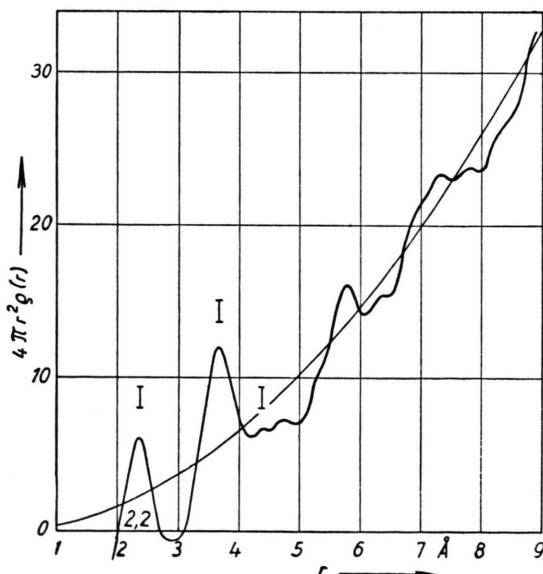


Abb. 4. Radiale Atomverteilung in festem amorphem Selen, kondensiert bei  $-180^{\circ}\text{C}$  und bei derselben Temperatur aufgenommen.

MINGER<sup>5</sup> bei Tieftemperaturversuchen erhalten wurde. Diese Kurve besitzt im wesentlichen drei stark ausgeprägte Maxima bei  $r = 2,37$ ;  $3,67$  und  $5,77 \text{ \AA}$ . Auffallend ist das Fehlen von Maxima im Bereich von  $r = 4,0$  bis  $5,0 \text{ \AA}$  (vgl. dagegen die Abb. 5 bis

11). Das Vorhandensein von so wenigen Maxima deutet auf das Vorliegen einer einfachen Struktur hin.

*2. Selen, bei  $-180^{\circ}\text{C}$  aufgedampft und bei Zimmertemperatur aufgenommen*

Auf die gleiche Weise stellte SCHMELZER<sup>6</sup> Se-Präparate bei der Temperatur der flüssigen Luft her.

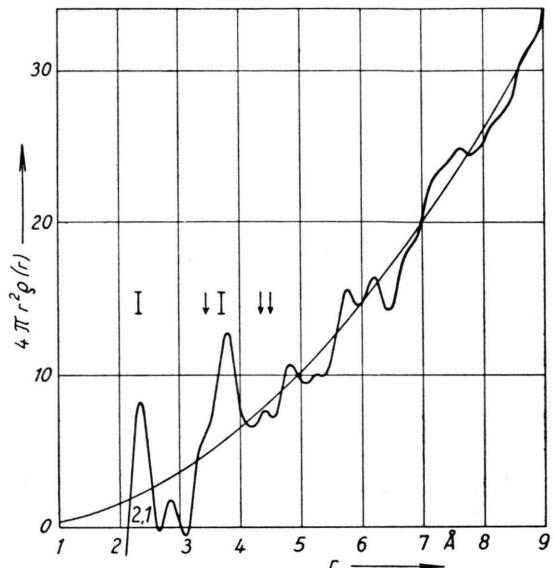


Abb. 5. Radiale Atomverteilung in festem amorphem Selen, kondensiert bei Zimmertemperatur und anschließend aufgenommen.

Abweichend von GRIMMINGER<sup>5</sup> wurden jetzt die Proben auf Zimmertemperatur gebracht und mit dem Zählrohrgoniometer untersucht. Die Atomverteilungskurve von SCHMELZER ist trotz beginnender Nivellierung der ausgeprägten Maxima bei  $r = 2,37$ ;  $3,67$  und  $5,77 \text{ \AA}$  und trotz des stärkeren Hervortretens der schwachen Maxima bei  $r \approx 4,40$ ;  $4,75 \text{ \AA}$  u. a. mit der von GRIMMINGER in Abb. 4 identisch (vgl. Tab. 2). Man darf daraus schließen, daß die Atomanordnung, die sich bei der Temperatur der flüssigen Luft einstellt, beim Erwärmen der Se-Präparate auf Zimmertemperatur weitgehend erhalten geblieben ist. Diese Schichten sind wegen ihrer praktisch einheitlichen Struktur für Untersuchungen in der Halbleiterphysik sehr geeignet.

*3. Selen, bei Zimmertemperatur aufgedampft und unmittelbar aufgenommen*

Die Atomverteilungskurven dieser Präparategruppe zeigen ausgeprägte Maxima (vgl. Abb. 5)

bei  $r_1 = 2,34$ ;  $r_2 = 3,80$ ;  $r = 4,82$ ; 5,76 und 6,24 Å. Auffallend ist das Vorhandensein einer leichten Wellung auf dem ansteigenden Aste des zweiten

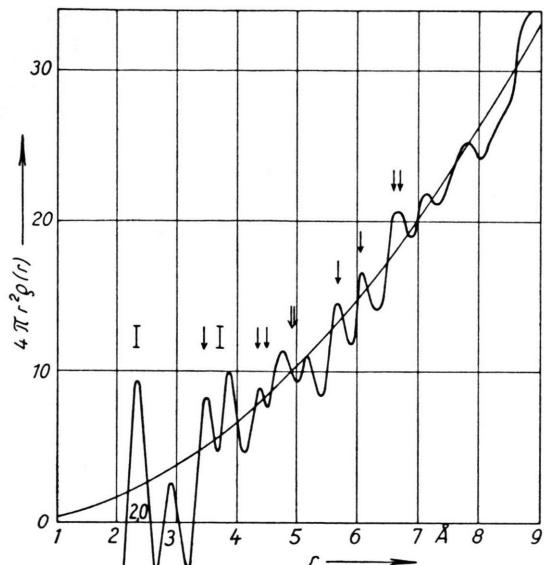


Abb. 6. Radiale Atomverteilung in festem amorphem Selen, kondensiert bei 80 °C und bei Zimmertemperatur aufgenommen.

Maximums. Mitunter ist diese Wellung zu einem deutlichen Maximum beim kürzesten Kettenabstand des Se-Gitters mit  $r_{K1} = 3,46$  Å ausgeprägt (vgl. z. B. Abb. 6). In Abb. 5 sind erstmalig auch einige Kettenabstände des Se-Gitters durch die Pfeile ↓ hervorgehoben.

#### 4. Selen, bei 80 °C aufgedampft und bei Zimmertemperatur aufgenommen

In der Atomverteilungskurve der Abb. 6 sind die Maxima, wie erwartet, besonders steil und scharf. Den eingezeichneten Pfeilen I, ↓ von kristallinem Se kann man – einem einzelnen Pfeil oder zwei Pfeilen gemeinsam – ausgeprägte Maxima zuordnen. Dieser Befund lässt auf das Vorliegen größerer Bereiche von kristallinem Se schließen (vgl. Abb. 6 mit 15 a), zeigte doch schon das Beugungsbild einige schwache Kristall-Interferenzen von hexagonalem Se. Diese Gitter-Interferenzen heben sich aus dem sonst verwaschenen Streubild deutlich ab. Bei der Auswer-

tung der Intensitätskurve wurden die kristallinen Interferenzen<sup>14</sup> nicht mitberücksichtigt. In Abb. 6 treten weitere (zusätzliche) deutliche Maxima bei  $r_{K1} = 3,86$ ;  $r_K = 4,76$  Å u. a. auf; sie sind als neue kürzeste Kettenabstände des amorphen Se (aufgeweitete Gitterstruktur) zu deuten (vgl. Abb. 6 mit 15 c). Diese Maxima sind von gleicher Schärfe<sup>15</sup> wie die von kristallinem Se; ihnen müssen daher ebenfalls definierte Atomlagen zugeordnet werden. Die neuen Kettenabstände  $r_{K1}$ ,  $r_K$  u. a. zeichnen sich in Abb. 4 nicht oder nur andeutungsweise ab.

#### 5. Se-Präparate der S.A.F., Nürnberg

Diese Präparate wurden durch Impulsbedämpfung von WEBER<sup>16</sup> hergestellt und dem hiesigen Institut zwecks Untersuchung zur Verfügung gestellt. Bei dieser Aufdampfmethode wurde den niedergeschla-

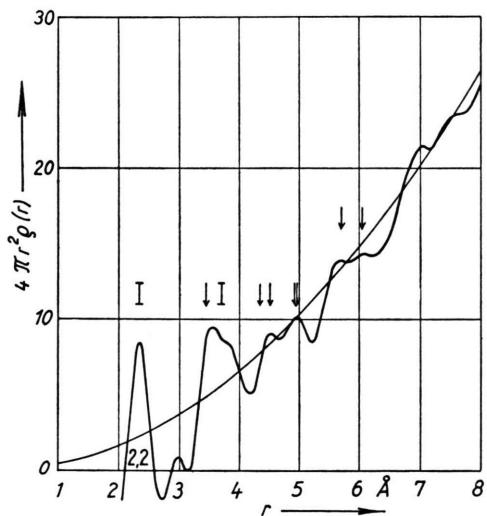


Abb. 7. Radiale Atomverteilung im Se-Präparat der S.A.F., Nürnberg.

genen Schichten eine beträchtliche Wärmemenge zugeführt. Das Beugungsbild zeigt indessen nur die bekannten drei verwaschenen Ringe der Abb. 1. Eine Atomverteilungskurve dieser Präparatengruppe ist in Abb. 7 wiedergegeben. Die eingezeichneten Pfeile I, ↓ geben die kürzesten Atomabstände im Se-Gitter an. In Abb. 7 hebt sich bei  $r_{K1} \approx 3,80$  Å der kürzeste Kettenabstand des amorphen Se durch einen leich-

<sup>14</sup> Allein bei dieser Methode der Präparatherstellung traten im Streubild scharfe Interferenzen von Se auf.

<sup>15</sup> Die Breite des ersten Maximums in den Atomverteilungskurven fester amorpher Stoffe ergibt sich zu  $\Delta \approx 2 \pi / s_{\max}$  [ $s_{\max} = 4 \pi \sin \vartheta_{\max} / \lambda$  = maximale Integrationslänge, Ab-

brucheffekt], d. h. die Maximabreite wird lediglich durch den Abbrucheffekt bestimmt. Eine Lagestreuung der Atome zeichnet sich in den Verteilungskurven, selbst bei Verwendung von Mo- und Ag-Strahlung nicht ab.

<sup>16</sup> J. WEBER, Z. Naturforsch. 8 a, 564 [1953].

ten Knick auf dem abfallenden Aste des zweiten Maximums ab.

### 6. Aus der Schmelze durch Pressen erstarrte Se-Präparate

#### a) Rasch erstarrt

GRÜNINGER<sup>5</sup> stellte plattenförmige Se-Präparate durch Pressen, d. h. durch raschen Wärmeentzug, her. Dabei wurde ein Tropfen von flüssigem Se zwischen zwei kalten, geschliffenen Stahlplatten zu

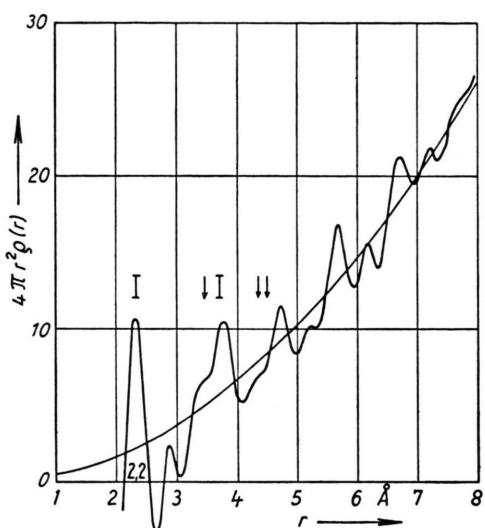


Abb. 8. Radiale Atomverteilung in festem amorphem Selen, aus der Schmelze durch Pressen rasch erstarrt.

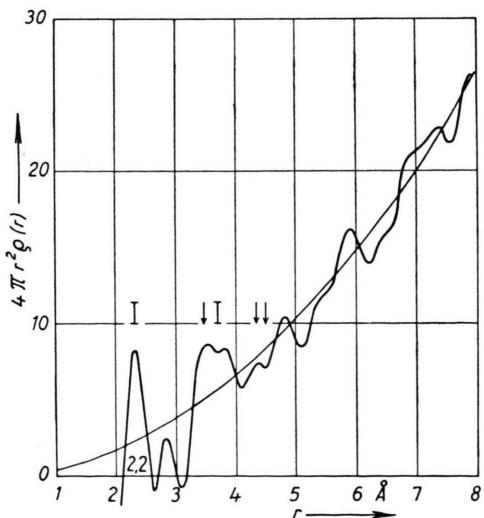


Abb. 9. Radiale Atomverteilung in festem amorphem Selen, aus der Schmelze durch Pressen langsam erstarrt.

einem dünnen Plättchen der Dicke 0,1 mm gepreßt. Eine Atomverteilungskurve dieser Präparatengruppe ist in Abb. 8 wiedergegeben. Die Maxima sind auffallend steil und scharf; sie treten ausnahmslos bei den Abstandswerten des amorphen Se auf ( $r_{K1} = 3,80$ ;  $r_K = 4,75$  Å u. a.). Sehr deutlich zeichnet sich in Abb. 8 auch das Maximum bei  $r = 5,70$  Å ab (vgl. Abb. 4). Die kürzesten Kettenabstände des hexagonalen Se ( $r_{K1} = 3,46$ ;  $r_{K2} = 4,34$ ;  $r_{K3} = 4,49$  Å u. a.) sind dagegen nur sehr schwach zu beobachten.

#### b) Langsam erstarrt

Wurden die Stahlplatten für den Preßvorgang auf etwa 40 °C angewärmt, so ergab die Auswertung einer Aufnahme die Atomverteilungskurve der Abb. 9. Jetzt treten die für das kristalline Se charakteristischen Maxima deutlicher hervor als in Abb. 8 (vgl. auch Abb. 7); d. h. der Anteil an hexagonalem Se ist jetzt größer als ohne Erwärmung der Stahlplatten.

### 7. Aus der Schmelze durch langsames Abkühlen erstarrte Se-Präparate

Wie nach 6 b) zu erwarten war, erhielt man jetzt Atomverteilungskurven (vgl. Abb. 10) nach Art der Abb. 9. Die Verteilungskurve der Abb. 10 läßt ebenfalls auf das Vorliegen von kristallinem (hexagonalem) Se schließen.

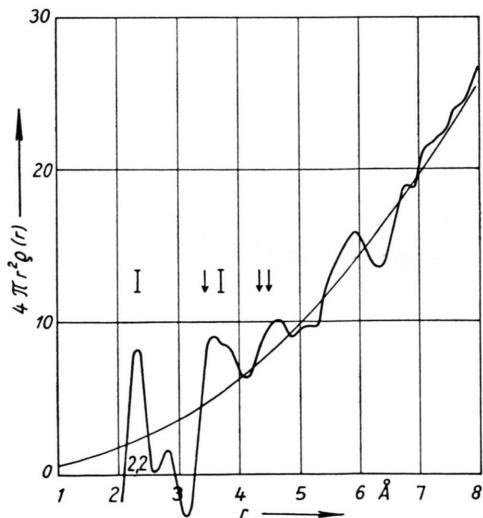


Abb. 10. Radiale Atomverteilung in glasigem Selen, aus der Schmelze langsam erstarrt.

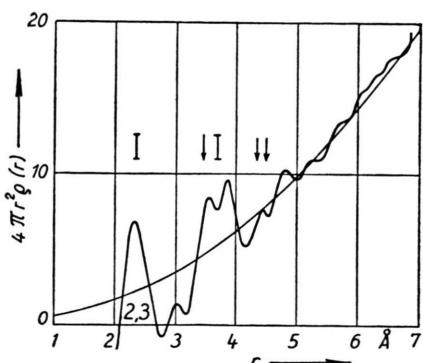


Abb. 11. Radiale Atomverteilung in geschmolzenem Selen bei  $270^{\circ}\text{C}$ .

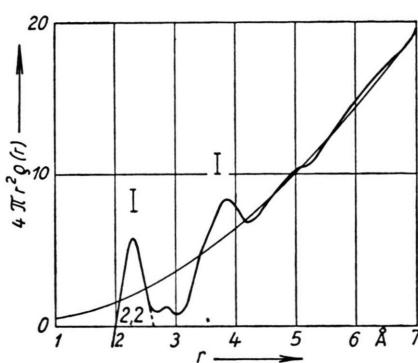


Abb. 12. Radiale Atomverteilung in geschmolzenem Selen bei  $420^{\circ}\text{C}$ .

### 8. Geschmolzenes Selen

Struktur-Untersuchungen mit RÖNTGEN-Strahlen an geschmolzenem Se sind nur von PRINS<sup>17</sup> durchgeführt worden. In der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Streukurven von geschmolzenem Se unmittelbar über dem Schmelzpunkt ( $t_{\text{S}} = 217^{\circ}\text{C}$ ) aufgenommen, d. h. im Temperaturintervall von  $225^{\circ}$  bis  $240^{\circ}\text{C}$ . Eine weitere Serie von Aufnahmen erfolgte im Bereich von  $270^{\circ}$  bis  $300^{\circ}\text{C}$  und eine letzte Versuchsreihe zwischen  $400^{\circ}$  und  $430^{\circ}\text{C}$ .

Die Atomverteilungskurven von aufgeschmolzenem Se bis etwa  $300^{\circ}\text{C}$  zeigen (vgl. Abb. 11) für kleine Abstandswerte einen ähnlichen Verlauf wie die von festem amorphem Se der Herstellungsart 6 b) und 7. (vgl. Abb. 11 mit den Abb. 9 und 10). In Abb. 11 sind lediglich die Maxima für  $r < 5 \text{ \AA}$  deutlich ausgeprägt; für  $r > 5 \text{ \AA}$  beobachtet man nur noch eine schwache Oszillation um die  $4\pi r^2 \rho_0$ -Kurve. Steigert man die Temperatur der Se-Schmelze auf  $420^{\circ}\text{C}$ , so erhält man die Atomverteilungskurve der Abb. 12 mit zwei deutlichen Maxima bei  $r_1 = 2,33$  und  $r_{\text{K}} = 3,88 \text{ \AA}$ .

### III. Diskussion der Atomverteilungskurven

Bei Betrachtung der Atomverteilungskurven für das nichtkristalline Se in den Abb. 4 bis 12 gelangt man trotz der Vielfalt der Präparatherstellung zu einer Einteilung in drei Gruppen. Die erste Gruppe umfaßt die bei der Temperatur der flüssigen Luft

durch Aufdampfen hergestellten Präparate, die zweite die durch Aufdampfen bei Zimmertemperatur und aus der Schmelze durch Pressen oder Abkühlen erhaltenen Präparate und die dritte Gruppe das aufgeschmolzene Se.

#### 1. Se-Präparate, bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Aufdampfen hergestellt

Die Atomverteilungskurven dieser Präparate (vgl. Abb. 4) zeigen drei ausgeprägte Maxima bei  $r = 2,37$ ;  $3,67$  und  $5,77 \text{ \AA}$ . Wie hat man diese Maxima zu deuten? Einen gewissen Anhaltspunkt hierfür bieten die chemischen Vorstellungen vom Aufbau des Se-Dampfes. Danach besteht der Se-Dampf bei Temperaturen über  $900^{\circ}\text{C}$  aus  $\text{Se}_2$ -Molekülen, unter  $900^{\circ}\text{C}$  indessen aus gefalteten  $\text{Se}_6$ -Ringen. Das monokline Se baut sich dagegen aus gefalteten  $\text{Se}_8$ -Ringmolekülen auf.

Sehr sorgfältige Messungen von NEUMANN und LICHTENBERG<sup>18</sup> zeigen, daß der Se-Dampf aller festen Modifikationen aus  $\text{Se}_6$ -Ringen besteht. Dieser Befund ist im Einklang mit Ergebnissen von HOWE und LARK-HOROVITZ<sup>19</sup>; sie schließen aus Elektronenbeugungs-Aufnahmen von tief kondensierten Se-Schichten auf das Vorhandensein von  $\text{Se}_6$ -Ringen in festem amorphem Se bzw. im Se-Dampf (vgl. auch v. HIPPEL<sup>20</sup> sowie DE BOER<sup>21</sup>).

Im folgenden soll versucht werden, an Hand der erhaltenen Atomverteilungskurven zu entscheiden, ob in den bei tiefen Temperaturen hergestellten Schich-

<sup>17</sup> J. A. PRINS, Trans. Faraday Soc. **33**, 110 [1937].

<sup>18</sup> K. NEUMANN u. E. LICHTENBERG, Z. phys. Chem. A **184**, 89 [1939].

<sup>19</sup> J. D. HOWE u. K. LARK-HOROVITZ, Amer. Phys. Soc. **11**, 13 [1936], ebenda **51**, 380 [1937].

<sup>20</sup> A. v. HIPPEL, J. Chem. Phys. **16**, 372 [1948].

<sup>21</sup> F. DE BOER, J. Chem. Phys. **16**, 1173 [1948].

ten eine gefaltete  $\text{Se}_6$ - oder  $\text{Se}_8$ -Ringstruktur vorliegt. KREBS und SCHULTZE-GBEHARDT<sup>22</sup> schließen aus ihren Verteilungskurven auf das Vorhandensein von  $\text{Se}_8$ -Ringen im glasigen Se von Zimmertemperatur. Von den verschiedenen durchgerechneten  $\text{Se}_6$ -Molekül-Anordnungen stimmt die in Abb. 13 wieder-

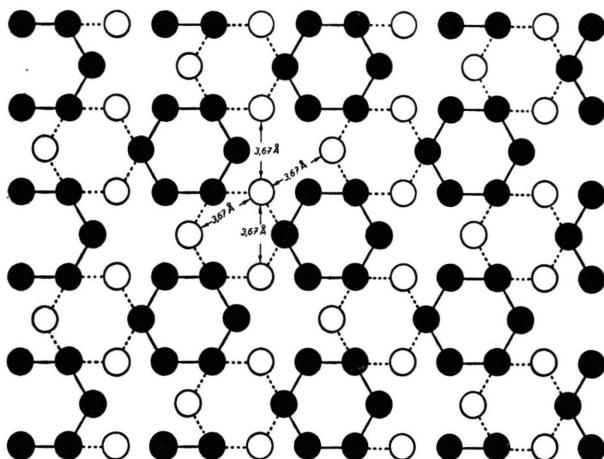


Abb. 13. Struktur-Modell für eine Schichtbildung und Schichtlagerung aus  $\text{Se}_6$ -Ringen nach GRIMMINGER<sup>5</sup> (Ausgefüllte Kreise = Atome der oberen Schicht, nichtausgefüllte Kreise = Atome der unteren Schicht).

gegebene Schichtpaket-Bildung mit dem experimentellen Befund in Abb. 4 am besten überein. In Abb. 13 sind die  $\text{Se}_6$ -Ringe innerhalb der Einzelschicht und von Schicht zu Schicht im Abstand  $r_{K1} = 3,67 \text{ \AA}$  an- bzw. übereinandergelagert. Hier sind einige Atome der unteren Schicht (nichtausgefüllte Kreise) durch die darüber liegenden Atome der oberen Schicht verdeckt. Dieses Strukturmodell (Zweischicht-Folge) zeichnet sich durch eine hohe Symmetrie der Atomlagen aus. Jedes Atom ist in gleicher Weise von Nachbarn umgeben. Ein analoges Modell kann man auch aus  $\text{Se}_8$ -Ringen aufbauen; allerdings muß man dabei den kürzesten Abstand von Ring zu Ring innerhalb der Einzelschicht zu  $r = 3,35 \text{ \AA}$  wählen, um wenigstens annähernd die experimentell gefundenen Abstandswerte zu erhalten. Die Schichtkopplung erfolgt auch hier im Abstande  $r = 3,67 \text{ \AA}$ .

Die konstruktiv erhaltene Atomverteilungskurve für die obige Schichtpaket-Bildung aus gefalteten

$\text{Se}_6$ -Ringen ist in Abb. 14 dargestellt (gestrichelte Kurve). Dabei wurde das gewählte Modell nach dem von RICHTER, BREITLING und HERRE<sup>23</sup> angegebenen Verfahren verwackelt, d. h. die Schwankungsbreite der Atomabstände wurde proportional zu  $r$  angenommen. Die Streuung der Atomlagen proportional zu  $\sqrt{r}$  führt dagegen zu erheblich schärferen Maxima<sup>24</sup>. Man erkennt in Abb. 14 die überraschend

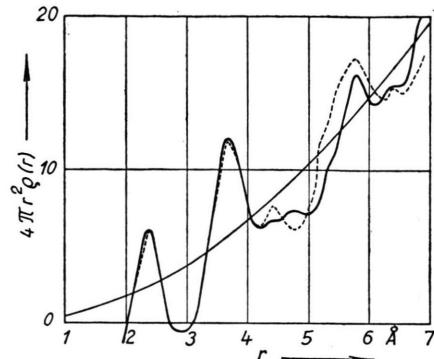


Abb. 14. Vergleich von experimenteller (ausgezogener) Atomverteilungskurve und konstruierter (gestrichelter) für eine Schichtpaket-Bildung aus  $\text{Se}_6$ -Ringen.

gute Übereinstimmung zwischen der experimentellen Atomverteilungskurve und der aus dem  $\text{Se}_6$ -Ringmodell konstruierten Kurve. Dieses Strukturmodell vermag vor allem das ausgeprägte Maximum bei  $r = 5,77 \text{ \AA}$  zu liefern, welches die aufgeweitete Gitter-Struktur von RICHTER und Mitarb.<sup>9</sup> nicht zu erklären vermochte (vgl. Abb. 15 c). Keine Übereinstimmung besteht dagegen für eine Schichtpaket-Bildung<sup>25</sup> aus  $\text{Se}_8$ -Ringen. Es ist daher höchst unwahrscheinlich, daß in den bei  $-180^\circ\text{C}$  aufgedampften Schichten  $\text{Se}_8$ -Ringe vorliegen. Die Se-Präparate der Tieftemperaturversuche bestehen offensichtlich aus den gefalteten  $\text{Se}_6$ -Ringen der Dampfphase, die wegen ihrer geringen thermischen Energie und wegen der starken Kühlung des Präparatenträgers beim Kondensationsvorgang nicht aufgekrackt wurden.

## 2. Se-Präparate, durch Aufdampfen bei Zimmertemperatur und aus der Schmelze durch Pressen oder Abkühlen hergestellt

Zur Diskussion der Atomverteilungskurven der zweiten Präparatengruppe in den Abb. 5 bis 10 ist es

<sup>22</sup> H. KREBS u. F. SCHULTZE-GBEHARDT, Act. Cryst. **8**, 412 [1955].

<sup>23</sup> H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Z. angew. Phys. **8**, 433 [1956].

<sup>24</sup> Zudem verlagert sich in diesem Falle das Maximum in der gestrichelten Kurve der Abb. 14 bei  $r = 5,77 \text{ \AA}$  nach  $r = 5,5 \text{ \AA}$ .

<sup>25</sup> Auch hier wurden verschiedene Modelle durchgerechnet.

angezeigt, Kurven von etwa gleichem Aussehen zusammenzufassen und miteinander zu besprechen. In Abb. 7, die am Se-Präparat der S.A.F., Nürnberg, erhalten wurde, markieren die eingezzeichneten Pfeile I, ↓ die kürzesten Atomabstände im hexagonalen Se. Man sieht, daß sich die beobachteten Maxima ohne Schwierigkeit bestimmten Gitterabständen zuordnen lassen, d. h. im amorphen Se der Impulsbedämpfung herrschen die kristallinen Bereiche mit Abmessungen von etwa 7 Å vor. Die amorphe Form zeichnet sich lediglich im schwach angedeuteten Maximum bei  $r_{K1} = 3,80$  Å ab.

Ähnlich liegen die Verhältnisse in den Abb. 9 und 10. Die zugehörigen Se-Präparate wurden durch langsame Wärmeentzug beim Pressen bzw. Erstarren aus der Schmelze erhalten. Auch hier sind kleinste Kristallbereiche neben amorphen vorhanden; nur ist jetzt der amorphe Anteil erheblich größer als in Abb. 7. Dieser Anteil hat in Abb. 9 das Auftreten eines ausgeprägten Maximums bei  $r_K = 4,82$  Å zur Folge, das für das amorphe Se neben dem bei  $r_{K1} = 3,80$  Å charakteristisch ist. In Abb. 10 beobachtet man indessen eine Überlage-

rung der Maxima von Abb. 9 bei  $r \approx 4,40$  Å und  $r_{K1} = 4,75$  Å zu einem resultierenden Maximum bei  $r = 4,63$  Å. In den Atomverteilungskurven der bei höherer Temperatur niedergeschlagenen Aufdampfschichten (vgl. Abb. 6) kommt das Nebeneinander beider Phasen weit deutlicher zum Ausdruck, da jetzt die kristallinen und amorphen Bereiche ausgedehnter und infolgedessen die Maxima wesentlich schärfer sind. Nach Abb. 6 überwiegen die amorphen Bereiche geringfügig (vgl. auch Abb. 6 mit 15 a und c).

Von den Atomverteilungskurven des festen amorphen Se sind noch die Kurven der Abb. 5 und 8 zu besprechen. Gepreßte Se-Präparate, die durch raschen Wärmeentzug hergestellt wurden, lieferten Verteilungskurven nach Art der Abb. 8. Diese Kurve zeigt besonders deutlich die Maxima der amorphen Se-Modifikation ( $r_{K1} = 3,80$ ;  $r_K = 4,75$  Å u. a.); die kristalline Form (↓) ( $r_{K1} = 3,46$  und  $r \approx 4,40$  Å) hebt sich dagegen nur ganz schwach ab. Aus der Schärfe der (amorphen) Maxima ist zu schließen, daß im amorphen Se die Ketten des aufgeweiteten Gittermodells in kleinsten Bereichen eine weitgehende

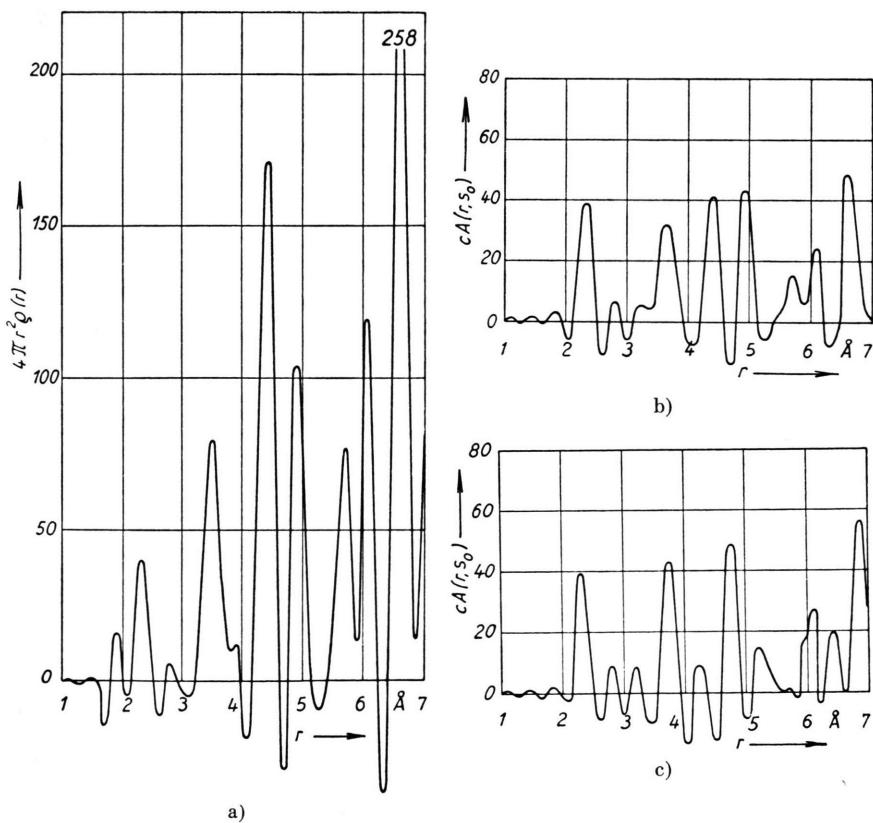


Abb. 15. Berechnete Atomverteilungskurven für vorgegebene Struktur-Modelle.  
 a) Se-Gitter (unendlich ausgedehnt), b) Einzelschicht des Se-Gitters ( $r_{K1} = 3,46$  Å),  
 c) Einzelschicht der aufgeweiteten Gitterstruktur ( $r_{K1} = 3,80$  Å), [ohne Berücksichtigung der regellosen Atomverteilung.  
 Bereichsgröße 10 Å,  $s_{\max} = 16,0 \text{ Å}^{-1}$ ].

Ordnung<sup>26</sup> besitzen. Weiter ist die Schärfe des Maximums bei  $r=5,70 \text{ \AA}$  auffallend. Bei einem Vergleich der Abb. 8 mit 4 zeigt sich, daß dieses Maximum offenbar mit dem dritten Maximum der Abb. 4 zu identifizieren ist, d. h. im geschmolzenen Se liegen ebenfalls  $\text{Se}_6$ -Ringe vor, welche durch den Preßvorgang bei Schichtbildung in kleinsten Bereichen parallel zueinander orientiert wurden. Abb. 5 zeigt eine ganz ähnliche Atomverteilungskurve, die durch Aufdampfen bei Zimmertemperatur erhalten wurde. Auch diese Verteilungskurve spricht vornehmlich für das Vorliegen von amorphem Se, die kristalline Komponente ist ebenfalls nur sehr schwach vertreten und im Maximum bei  $r=5,76 \text{ \AA}$  zeichnet sich auch hier die Schichtbildung aus  $\text{Se}_6$ -Ringen ab.

Das Maximum bei  $r \approx 5,76 \text{ \AA}$  kann weder durch die hexagonale Gitterstruktur noch durch dessen Aufweitung nach RICHTER und Mitarb.<sup>9</sup> erklärt werden. Dieser Sachverhalt läßt sich nämlich rechnerisch überprüfen. In den Abb. 15 a, b, c sind die berechneten Atomverteilungskurven für das Se-Gitter und die Einzelschicht mit  $r_{K1}=3,46 \text{ \AA}$  bzw.  $r_{K1}=3,80 \text{ \AA}$  bis  $r=7,0 \text{ \AA}$  gezeichnet; dabei wurden jeweils Bereiche von  $10 \text{ \AA}$  Größe betrachtet, und die Integrationslänge zu  $s_{\max}=16,0 \text{ \AA}^{-1}$  gewählt. Man sieht in Abb. 15 – ausgenommen Abb. 15 c –, daß bei  $r \approx 5,70 \text{ \AA}$  wohl ein Maximum auftritt, doch ist das resultierende Maximum bei  $r \approx 4,40 \text{ \AA}$  weit ausgeprägter. Das Maximum bei  $r \approx 4,40 \text{ \AA}$  müßte sich bei Vorliegen der betrachteten kristallinen Strukturen in den experimentellen Verteilungskurven am ehesten abheben. In den Abb. 5 und 8 ist dieses Maximum aber nur andeutungsweise vorhanden, d. h. das Maximum bei  $r \approx 5,76 \text{ \AA}$  kann nicht einem Anteil an kristallinem (hexagonalem) Se zugeschrieben werden.

Man gelangt also nur dann zu einer befriedigenden Erklärung der Struktur der zweiten Gruppe von Präparaten, wenn man in kleinsten Bereichen das Vorliegen von drei verschiedenen Phasen annimmt, und zwar: 1. Das normale (hexagonale) Se-Gitter, 2. das aufgeweitete Se-Gitter nach RICHTER, KULCKE und SPECHT<sup>9</sup> und 3. gefaltete  $\text{Se}_6$ -Ringe in steter Verbindung miteinander. Der Aufbau dieser gemischten Phase hängt offenbar von der Herstellungsart

der Präparate, d. h. von der thermodynamischen Vorgeschichte ab.

### 3. Geschmolzenes Selen

Die Atomverteilungskurven von geschmolzenem Se bis zu Temperaturen von etwa  $300^\circ\text{C}$  zeigen nahezu gleiches Aussehen wie die des festen amorphen Se der Herstellungsart 6 b) und 7. (vgl. Abb. 11 mit 9 bzw. 10). So zeichnen sich in Abb. 11 die charakteristischen Atomabstände sowohl für das kristalline Se mit<sup>27</sup>  $r_{K1}=3,46$  und  $r \approx 4,40 \text{ \AA}$  (vgl. Tab. 2) als auch für das amorphe mit  $r_{K1}=3,80$  und  $r_K=4,75 \text{ \AA}$  zum Teil recht deutlich ab. Hieraus und aus dem annähernd gleichen Verlauf der Atomverteilungskurven von festem amorphem [Präparatsherstellung: 6 b) und 7] und geschmolzenem Se ist zu schließen, daß selbst in der Se-Schmelze bis etwa  $300^\circ\text{C}$  noch Ketten mit weitgehend geordneter Parallelage (aufgeweitetes Se-Gitter mit  $r_{K1}=3,88 \text{ \AA}$ ) und kleinste Kristallbereiche mit  $r_{K1}=3,55 \text{ \AA}$ , also von hexagonaler Struktur, vorhanden sind. Für eine solche Ordnung spricht vor allem die Schärfe der beobachteten Maxima in der Atomverteilungskurve der Abb. 11. Wie weiter die Preßversuche an geschmolzenem Se zeigen (vgl. Abb. 8), hat man in der Se-Schmelze auch mit einem ganz erheblichen Anteil an  $\text{Se}_6$ -Ringen in steter Verbindung miteinander zu rechnen. Für  $r > 5 \text{ \AA}$  sind nur noch geringe Oszillationen um die mittlere Atomverteilungskurve zu beobachten, d. h. die Schwankungen der Atomlagen sind hier bereits so groß, daß sich diese Abstände in der Verteilungskurve nicht mehr abzuheben vermögen.

Wird die Se-Schmelze auf  $420^\circ\text{C}$  erhitzt, dann zeigt die Atomverteilungskurve in Abb. 12 nur noch zwei deutliche Maxima bei  $r_1=2,33 \text{ \AA}$  und  $r_{K1}=3,88 \text{ \AA}$  (vgl. hierzu die Temperaturversuche an Schmelzen von glasigem  $\text{B}_2\text{O}_3$  nach RICHTER und HERRE<sup>28</sup>, insbesondere die Abb. 5 und 6). Aus dem Anstieg, der Form und Lage des zweiten Maximums ist zu schließen, daß selbst jetzt noch letzte Reste der hexagonalen Gitterstruktur und des festen amorphen Zustandes (aufgeweitetes Gittermodell) neben  $\text{Se}_6$ -Ringen in geschmolzenem Se vorhanden sind.

<sup>26</sup> Man könnte hier geradezu von einer neuen Se-Modifikation sprechen, die nur in kleinsten Bereichen vorkommt. Das amorphe Se kann an Stelle des räumlich aufgeweiteten Gittermodells auch durch eine Schichtpaket-Struktur

mit  $r_{K1}=3,80 \text{ \AA}$  als kürzestem Ketten- und Schichtabstand gedeutet werden.

<sup>27</sup> In Abb. 11 ist  $(r_{K1})_{\text{krist.}}=3,55$  und  $(r)_{\text{krist.}} \approx 4,46 \text{ \AA}$  und  $(r_{K1})_{\text{amorph}}=3,88$  und  $(r_K)_{\text{amorph}}=4,82 \text{ \AA}$ .

<sup>28</sup> F. HERRE u. H. RICHTER, Z. Naturforschg. 12 a, 545 [1957].

So spiegelt sich die komplexe Struktur des festen amorphen Se in seiner Schmelze deutlich wider, und zwar bis zu hohen Temperaturen. Die obige Einteilung der experimentell erhaltenen Atomverteilungskurven in eine dritte Gruppe ist also strukturmäßig nicht gerechtfertigt. Das Nebeneinander der drei verschiedenen Ordnungszustände (normales Se-Git-

<sup>29</sup> H. W. HENKELS, J. Appl. Phys. **22**, 916 [1951].

ter, aufgeweitete Gitterstruktur und  $Se_6$ -Ringe) in geschmolzenem Se erklärt vielleicht die Tatsache, daß die Züchtung von Se-Einkristallen aus der Schmelze bisher nicht so recht gelungen ist (vgl. HENKELS <sup>29</sup>).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für vielseitige Unterstützung dieser Untersuchungen bestens gedankt.

## Structures of Bismuth Oxides Formed by Heating Bismuth Film in Air

By P. S. AGGARWAL and A. GOSWAMI

National Chemical Laboratory, Poona-8, India

(Z. Naturforsch. **13 a**, 885—887 [1958]; eingegangen am 9. Juni 1958)

Two new forms of bismuth oxide ( $a_0=5.65 \text{ \AA}$  and  $7.02 \text{ \AA}$ ) have been observed during the oxidation of bismuth films. The well-known tetragonal variety ( $a_0=10.93 \text{ \AA}$  and  $c_0=5.65 \text{ \AA}$ ) seems to be a superstructure form of oxide (I).

Bismuth forms two well-known oxides  $Bi_2O_3$  and  $Bi_2O_5$ , but the trioxide exists in polymorphic forms whilst the structure of the pentoxide is not known. The existence of the suboxide ( $BiO$ ) has occasionally been reported<sup>1, 2</sup> but its structure has not yet been established. During the oxidation of bismuth films condensed from vapour phase we have, however, observed two new oxides and the results are reported below.

### Experimental

Bismuth was evaporated in *vacuo* ( $\simeq 10^{-2} \text{ mm Hg}$ ) from a nichrome filament onto glass substrates placed about a few cm away. The evaporation was carried out in a glass tube ( $\simeq 5 \text{ cm. dia.}$ ) fitted with a rubber stopper through which the filament terminals were introduced and heating was done by a low voltage a. c. supply. The tube was continuously evacuated from the other side by means of a rotary oil pump. The pressure inside the system was measured by a suitable vacuum gauge.

The deposits were then oxidised either in partial *vacuo* or in air at about  $250-300^\circ\text{C}$  and also by passing over a bunsen flame. In the latter case, however, the deposits melted during oxidation. Both the deposits and the oxide coatings were separately examined before and after oxidation in a Finch type of electron diffraction camera with accelerating voltage of  $50-65 \text{ kV}$ .

<sup>1</sup> S. TANTAR, Z. anorg. Chem. **27**, 437 [1901].

<sup>2</sup> F. J. BRISLEE, J. Chem. Soc. **93**, 154 [1908].

\* Fig. 1, 2, 3 and 5 see p. 886 a.

<sup>3</sup> H. WILMAN, Acta Cryst. **5**, 782 [1952].

### Results

Bismuth generally developed a shining black appearance on condensation onto glass substrate. The diffraction patterns (Fig. 1 \*) obtained from deposits-films opaque to transmitted light, indicated that the deposit crystals were hexagonal but polycrystalline in nature and developed a preferred orientation such that the  $\{0111\}$  planes were parallel to the glass surface. The orientation was also confirmed from (i) the appearance of  $0111$  reflection and its high order in the plane of incidence, (ii) the disposition of arcs corresponding to angles between sets of planes given by the relation

$\text{Cos } \Theta =$

$$\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3}{4} (a^2/c^2) l_1 l_2}{\sqrt{[h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4} (a^2/c^2) l_1^2]} \sqrt{[h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4} (a^2/c^2) l_2^2]}}$$

where  $\Theta$  is the angle between the two sets of planes  $h_1 k_1 l_1$  and  $h_2 k_2 l_2$  of the crystal and (iii) the theoretical pattern drawn by the method of WILMAN <sup>3</sup>.

These deposits, on oxidation in air or in low *vacuo*, changed in colour from black to greenish-yellow. The pattern (Fig. 2) revealed that the rings were due to polycrystalline deposits and the ring radii were in ratio of  $\sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{8} : \sqrt{11}$  etc. corresponding to all odd or all even indices of the reflections, thus indicating that the oxide films had a f. c. c. structure with the lattice constant =  $5.65 \text{ \AA}$ . It is interesting to note that the intensities of the