

- ¹³ T. ISHITANI u. R. SHIMIZU, *Jap. J. Appl. Phys.* **11**, 125 [1972].
- ¹⁴ J. BÖTTIGER u. J. A. DAVIES, *Rad. Eff.* **11**, 61 [1971].
- ¹⁵ J. BÖTTIGER, H. WOLDER JORGENSEN u. K. B. WINTERBON, *Rad. Eff.* **11**, 133 [1971].
- ¹⁶ J. LINDHARD u. M. SCHARFF, *Phys. Rev.* **124**, 128 [1961].
- ¹⁷ O. B. FIRSOV, *Sov. Phys. – JETP* **7**, 308 [1958].
- ¹⁸ J. LINDHARD, V. NIELSEN u. M. SCHARFF, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **36**, No. 10 [1968].
- ¹⁹ M. BORN u. J. E. MAYER, *Z. Physik* **75**, 1 [1923].
- ²⁰ P. SIGMUND u. H. H. ANDERSEN, *Risø Rep.* No. 103 [1965].
- ²¹ G. LEIBFRIED u. O. S. OEN, *J. Appl. Phys.* **33**, 2257 [1962].
- ²² G. LEIBFRIED, *Bestrahlungseffekte in Festkörpern*, B. G. Teubner-Verlag, Stuttgart 1965.
- ²³ G. BETZ, Dissertation, Universität Wien 1971.
- ²⁴ E. D. CASHWELL u. C. J. EVERET, *A Practical Manual on the Monte-Carlo Method for Random Walk Problems*, Pergamon-Press, New York 1959.
- ²⁵ M. ABRAMOWITZ u. I. A. SEGUN, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, Inc., New York 1968.
- ²⁶ M. KAMINSKY, *Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces*, Springer-Verlag, Berlin 1965.
- ²⁷ O. ALMEN u. G. BRUCE, *Nucl. Instr. Meth.* **11**, 257 [1961].
- ²⁸ E. FORMANN, F. P. VIEHBÖCK u. H. WOTKE, *Can. J. Phys.* **46**, 753 [1968].
- ²⁹ F. BROWN u. J. A. DAVIES, *Can. J. Phys.* **41**, 844 [1963].
- ³⁰ R. BEHRISCH, *Can. J. Phys.* **46**, 527 [1968].

Infrarotmessungen zur Ring-Ketten-Struktur des amorphen Selen

H. GOBRECHT, G. WILLERS*, D. WOBIG und J. ZIRKE

II. Physikalisches Institut, Technische Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1246–1251 [1972]; eingegangen am 15. Juni 1972)

IR-Studies on the Ring-Chain-Structure of Amorphous Selenium

The infra-red spectrum of red amorphous selenium has been studied in the region of 1 μm to 25 μm . The formation of Se_8 -ring molecules as well as polymeric chains Se_n has been observed by investigating non-fundamental vibrations. Additional absorption bands at 7.85 μm (1274 cm^{-1}), 8.95/9.35 μm (1117/1070 cm^{-1}) and 12.35 μm (810 cm^{-1}) are reported. They are assigned to multiphonon processes of the type E fundamental of Se_n at 74.1 μm (135 cm^{-1}).

Einleitung

Durch Vergleich der Infrarot- und Raman-Spektren der kristallinen und der amorphen Selenmodifikationen gelang es LUCOVSKY et al.¹, Aussagen über die Molekülstruktur des amorphen Selen zu gewinnen. Sie beobachteten im Grundschriftungsspektrum des glasigen Selen die Anregung von Moden, die in guter Näherung entweder dem trigonalen oder dem α -monoklinen Selen entsprechen (Tab. 1).

Tab. 1. Vergleich der IR-Absorptionsspektren von trigonalem, α -monoklinem und glasigem Selen¹,

trigonales Selen $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	α -monoklines Selen $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	glasiges Selen $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	λ [μm]	Schwin- gungs- form
144	92/97 D	95	105	Se_8 , E_1
	116/122 D	120	83,4	Se_8 , B_2
		135	74,1	Se_n , E
	254	254	39,4	Se_8 , E_1
		490	20,4	$2 \times \text{Se}_8$, E_1
		743	13,5	$3 \times \text{Se}_8$, E_1
		983	10,2	$4 \times \text{Se}_8$, E_1

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. GOBRECHT, II. Physikalisches Institut der Techn. Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Hardenbergstraße 34.

Durch Vergleich lassen sich die im glasigen Selen gefundenen Absorptionsbanden^{2–4} bei 20,4 μm (490 cm^{-1}), 13,5 μm (743 cm^{-1}) und 10,2 μm (983 cm^{-1}) als 2-, 3- und 4-Phononenprozesse der Se_8 - E_1 -Grundschriftung bei 39,4 μm (254 cm^{-1}) deuten. Mehrphononenprozesse der einzigen, im glasigen Selen nachgewiesenen infrarotaktiven Ketten-grundschriftung, der Typ-E-Mode bei 74,1 μm (135 cm^{-1}), sind bisher nicht beobachtet worden. Nach dem Vorangegangenen gilt das Vorhandensein von sowohl Se_8 -Ringern als auch polymeren Ketten von sehr ähnlichem Aufbau wie in den kristallinen Modifikationen als gesichert. Nach einer Theorie von EISENBERG und TOBOLSKY⁵ sollen sie sich in ein stark temperaturabhängiges Gleichgewicht setzen.

Kalorische und Röntgen-Messungen⁶ ergaben für die in dieser Theorie eingeführte Übergangstemperatur einen Wert von 30 °C. Unterhalb 30 °C sollen danach nur Se_8 -Ringe vorliegen, die beim Übergang zu Temperaturen über 30 °C aufzubrechen beginnen und mit wachsender Temperatur in zunehmender Anzahl zu Ketten polymerisieren.

* Jetzt: Staatl. Fachhochschule Lübeck für Technik und Seefahrt.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Es wurde festgestellt, daß bei Temperaturen unterhalb 30°C nach genügend langer Zeit vollständig monoklines Selen gebildet wird, oberhalb 30°C die Umwandlung irreversibel über einen amorphen Zwischenzustand (das schwarze amorphe Selen) in die trigonale, als einzige thermodynamisch stabile Selenstruktur führt.

Die Einstellung des Gleichgewichts ist bei glasigem Selen, indem beim Abschrecken Ketten eingefroren werden, stark gehemmt. Daß eine vollständige Rückbildung von Ketten in Ringe unterhalb 30°C möglich erscheint, legen Beobachtungen von DAS GUPTA et al.⁷ nahe. Sie stellten fest, daß sich an der Oberfläche einer sieben Jahre bei 28°C gelagerten Probe ausschließlich monoklines Selen gebildet hatte.

Das untersuchte rote amorphe Selen wurde durch Abschrecken aus der Dampfphase gewonnen. In den IR-Spektren zeigten sich gegenüber dem glasigen Selen wesentliche Abweichungen, was auf Strukturunterschiede hindeutet. Einen weiteren Hinweis dafür erhält man durch Vergleich der Verbrennungswärmen von rotem amorphem und glasigem Selen⁸. Mittels der Infrarotstrukturanalyse war es möglich, die strukturellen Veränderungen im Spektrum des roten amorphem Selen zu verfolgen, wobei besondere Aufmerksamkeit dem Umwandlungsverhalten der roten in die schwarze amorphe Modifikation gewidmet wurde.

Präparation der Proben

Um eine sehr reine und von der Vorgeschichte unabhängige amorphe Probensubstanz herzustellen, wurde Selen der Reinheit 99,999% (American Smelting and Refining Company) auf 1000°C erhitzt und der entstehende Selendampf anschließend auf flüssigen Reinstickstoff geblasen. Das dabei entstehende rote Pulver feinsten Selenpartikel wurde abgesaugt und bildete auf einem Filter eine bröcklige Schicht mit guten Oberflächeneigenschaften. Die eben beschriebene Abschreckmethode zur Gewinnung des roten amorphem Selen ist wegen ihrer größeren Reinheit der sonst üblichen chemischen Fällung vorzuziehen, wie Vergleichsmessungen gezeigt haben. Die Herstellung der Proben glasigen Selen erfolgte in der bekannten Weise durch Abschrecken aus der Schmelze². Die Proben wurden bei Temperaturen nahe 30°C isotherm, dunkel, trocken und unter Reinstargon gelagert.

Meßmethode

Für die IR-Messungen im Bereich $1-25\ \mu\text{m}$ wurde ein Perkin-Elmer-Spektrophotometer Mod. 13 U verwendet. Im Hinblick auf die starken Streuverluste bei

Transmissionsmessungen an rotem amorphem Selen im nahen Infrarot und die Gefährdung durch thermische Belastung der Probe während des Meßvorgangs wurden die Experimente im Einstrahlbetrieb mit monochromatischer Strahlung durchgeführt.

Meßergebnisse

Infrarotmessungen an frisch hergestellten Proben roten amorphem Selen zeigten deutliche Abweichungen vom Transmissionsspektrum des glasigen Selen (Abb. 1). Wegen der starken Streureflexion an den Pulverkorngrenzen wurde eine halblogarithmische Darstellung gewählt, um auch die Banden im Be-

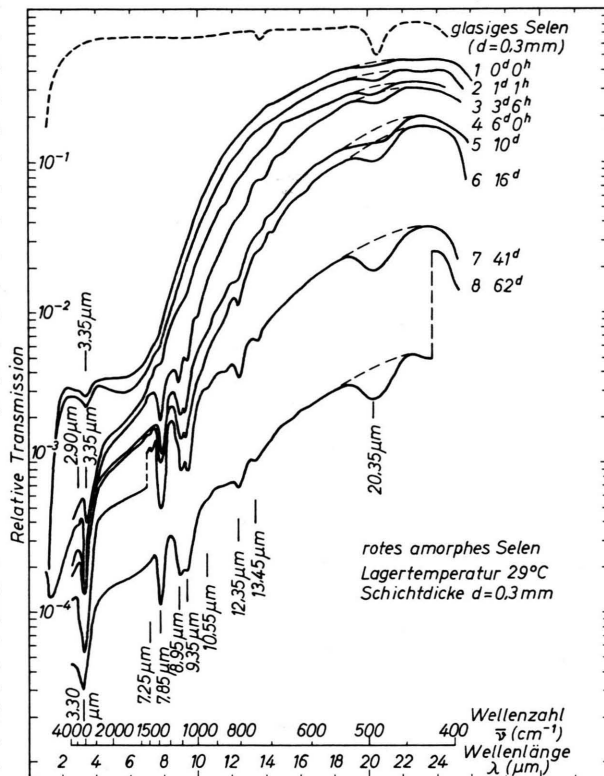


Abb. 1. Infrarotspektrum von rotem amorphem Selen bei 29°C Lager Temperatur.

reich starker Streuverluste zeichnerisch noch gut erfassen zu können. Das hinreichend bekannte Oberschwingungsspektrum des glasigen Selen^{2,3} ist gekennzeichnet durch ausgeprägte Absorptionsbanden bei $20,4\ \mu\text{m}$ und $13,5\ \mu\text{m}$. Aus dem Fehlen der $13,5\ \mu\text{m}$ -Bande im frisch hergestellten roten amorphem Selen, die auf Kombinationsschwingungen des Se_8 -Ringes zurückzuführen ist¹, kann geschlossen werden, daß ein viel geringerer Anteil an Se_8 -Ring

als im glasigen Selen vorhanden ist. Andererseits weisen Extraktionsmessungen⁹ auf die Abwesenheit von polymeren Ketten hin. Man kann also annehmen, daß in diesem Zustand im wesentlichen niedermolekulares Selen vorliegt, das z. B. Ringe Se_5 , Se_6 , Se_7 und Se_8 enthält.

Gewisse Anhaltspunkte für die Anwesenheit solcher Moleküle liefern Messungen am Selendampf. Während Selendampf bei Temperaturen über 900°C vorwiegend aus Se_2 -Molekülen besteht¹⁰, treten bei Temperaturen um 180°C die eben genannten Moleküle auf¹¹. Es erscheint deshalb möglich, daß während der schnellen Abkühlung von ca. 1000°C auf -196°C zunächst Moleküle mit wenigen Atomen gebildet werden.

An den Absorptionsspektren (Tab. 2), die während der Lagerung bei Temperaturen im Bereich von $27-32^\circ\text{C}$ aufgenommen wurden, kann man folgende Beobachtungen machen:

Zunächst wird ein generelles Anwachsen aller Banden bis zu einem Zeitpunkt festgestellt, der um so früher erreicht wird, je höher die Temperatur gewählt wird (bei 32°C nach ca. 20 Tagen, bei 29°C nach ca. 40 Tagen, bei 27°C in 60 Tagen nicht erreicht); danach beobachtet man außer im Falle der 27°C -Meßreihe wieder eine Abnahme der Absorptionsbanden. Die Bildung der Se_8 -Ringe kann insbesondere an der stärkeren $20,35\text{-}\mu\text{m}$ -Bande verfolgt werden. Die $3\text{-}\mu\text{m}$ -Doppelbande ($2,90/3,35\text{-}\mu\text{m}$) wurde bereits am trigonalen und glasigen Selen gefunden^{3,12} und auf Intrabandübergänge im Valenzband zurückgeführt.

Die übrigen bisher nicht gefundenen Absorptionsbanden bei $7,25\text{-}\mu\text{m}$, **$7,85\text{-}\mu\text{m}$** , **$8,95/9,35\text{-}\mu\text{m}$** , $10,55\text{-}\mu\text{m}$ und **$12,35\text{-}\mu\text{m}$** zeigen sowohl in ihrer zeitlichen Entwicklung als auch in der Abhängigkeit von der Lagertemperatur ein gleichsinniges Verhalten, was insbesondere an den drei gekennzeichneten starken Banden verfolgt werden kann.

Besonders ausgeprägt sind die Absorptionsbanden bei Meßreihen mit Lagertemperaturen unterhalb 30°C . Nach Überschreiten des Wachstumsmaximums verbreitern sich alle diese Banden um so stärker,

je höher die Temperatur gewählt wird. Dasselbe Verhalten gilt für die $3\text{-}\mu\text{m}$ -Doppelbande. Auch nach Überführung der Proben in die schwarze amorphe Modifikation hatte sich das Spektrum prinzipiell nicht geändert, sondern zeigte nur eine weitere Zunahme der Halbwertsbreiten der eben beschriebenen Banden. Röntgen-Untersuchungen zeigten, daß die Proben bei allen thermischen Behandlungen amorph geblieben waren. Infolge der Schrumpfung der Pulverproben nahm die Grundabsorption der Spektren stetig zu.

Diskussion

Aus dem Gemisch niedermolekularen Selens kurz nach dem Abschrecken bilden sich bei der Lagerung durch thermische Aktivierung bevorzugt Se_8 -Ringe und Ketten. Dieser Vorgang läuft um so schneller ab, je höher die Lagertemperatur gewählt wird. Über 30°C wird parallel dazu ein Teil der gebildeten Se_8 -Ringe wieder gekrackt, und Ketten entstehen zusätzlich. Das erklärt die Abnahme bzw. das verhinderte Weiterwachsen der Ringschwingungsbanden bei $13,45\text{-}\mu\text{m}$ und $20,35\text{-}\mu\text{m}$.

Das Verhalten der übrigen Banden außer der bereits behandelten $3\text{-}\mu\text{m}$ -Doppelbande läßt den Schluß zu, daß dafür Schwingungen bzw. Oberschwingungen der Ketten verantwortlich sind. Für diese Deutung sprechen folgende Fakten: Die Beobachtung eines Maximums bei der Entwicklung der bezeichneten Banden, insbesondere der drei bei $7,85\text{-}\mu\text{m}$, $8,95/9,35\text{-}\mu\text{m}$ und $12,35\text{-}\mu\text{m}$ als Funktion der Lagerzeit kann mit einem Modell konkurrierender Prozesse gut verstanden werden.

Die thermisch aktivierte Bildung polymerer Ketten aus dem niedermolekularen roten amorphen Selen hat zunächst ein Wachsen der Banden zur Folge; dieser Prozeß ist in den ersten Tagen der Lagerung dominierend. Mit steigender Anzahl beginnen sich die Ketten durch Aneinanderrücken und Parallelagern zu orientieren. Dieser zweite Prozeß wird durch höhere Lagertemperaturen ($t > 30^\circ\text{C}$) begünstigt. Die damit verbundene Störung der Schwin-

$\lambda\text{ [}\mu\text{m]}$	2,90	3,35	7,25	7,85	8,95/9,35	10,55	12,35	13,45	20,35
$\tilde{\nu}\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	3448	2985	1379	1274	1117/1070	948	810	743	491
	Intraband- übergänge (Valenzband)		←	Kettenschwingungen			→	Se_8 -Ring- schwingungen	

Tab. 2. IR-Transmissionsspektrum von rotem amorphen Selen.

Tab. 3.

	4×135	5×135	6×135	7×135	8×135	9×135	10×135
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	540	675	810	945	1080	1215	1350
λ (μm)	18,52	14,81	12,35	10,58	9,26	8,23	7,41
λ_{exp} (μm)	—	—	12,40	10,55	8,95/9,35	7,85	7,25

gungsanregung durch benachbarte Ketten führt zu einer Lebensdauerverkürzung der angeregten Zustände. Damit verknüpft ist die Zunahme der Halbwertsbreite der Banden, so daß sie im Spektrum weniger gut aufgelöst werden können.

Einen weiteren Hinweis dafür, daß die hier zum erstenmal gefundenen Absorptionsbanden Ketten-schwingungen zuzuordnen sind, liefert die folgende Betrachtung. Als einzige infrarotaktive Kettenschwingung kann im amorphen Selen die Typ-E-Mode bei 74,1 μm (135 cm⁻¹) angeregt werden¹. Es handelt sich dabei um eine zweifach entartete Schwingungsform, deren Ursache nur Bindungskräften in der Kette zuzuschreiben ist.

Berechnet man sich ganzzahlige Vielfache dieser Grundschiwingung, so ergibt sich für den untersuchten Infrarotbereich folgendes Bild (Tab. 3):

Die teilweise gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den berechneten ist erstaunlich und sollte Anlaß geben, das Schwingungsverhalten der Selenkette erneut theoretisch zu behandeln.

Die bisher ausgeführten Berechnungen der Schwingungsmoden des trigonalen Selen stellen nämlich eine harmonische Näherung dar¹³, d. h., daß das Kristallpotential quadratisch von den Amplituden der Gitterschwingungen abhängt. Bei den Ketten der metallischen Se-Modifikation, die sich durch das Fehlen eines Inversionszentrums und einer Symmetrieebene auszeichnen, ist aber anzunehmen, daß die anharmonischen Terme des Kristallpotentials eine nicht unwesentliche Bedeutung haben. Möglicherweise sind zusätzlich auch nichtlineare Dipolmomente höherer Ordnung zu berücksichtigen. Die Existenz eines nichtlinearen Dipolmoments zweiter Ordnung folgt allein schon aus der IR-Aktivität der Typ-E-Mode. Die Anharmonizität des Potentials und die nichtlinearen Dipolmomente geben aber Anlaß zu Multiphononprozessen. Das Auftreten von Oberschwingungen auch höherer Ordnung ist deshalb nicht unwahrscheinlich.

Außerdem müßte in einer weiterführenden theoretischen Behandlung die Störung durch benachbarte Ketten mit einbezogen werden, von der sich allgemein sagen läßt, daß sie zu einer Lebensdauer-

kürzung der angeregten Zustände führt. Qualitativ konnte dies ebenfalls durch die Zunahme der Halbwertsbreite der Banden bestätigt werden.

Bei IR-Transmissionsmessungen an HARRISON-Einkristallen¹⁴ wurden mit teilweise großen Halbwertsbreiten Absorptionsbanden bei 2,70 μm, 3,30 μm, 7,25 μm, 7,85 μm, 9,05 μm, 10,40 μm, 12,40 μm, 14,60 μm, 16,55 μm, 20,9 μm und 21,8 μm gefunden (Abb. 2).

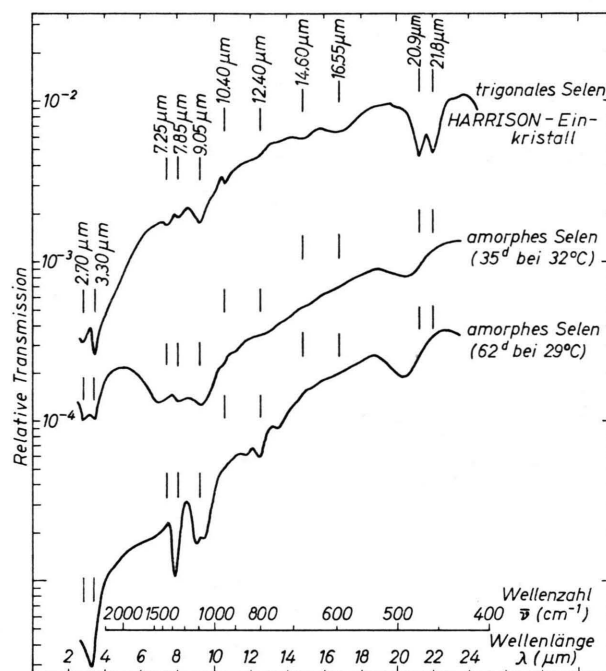


Abb. 2. Vergleich der IR-Spektren von trigonalem Selen (Harrison-Einkristall) und rotem amorphen Selen nach Lagerzeiten von 35 d bei 32 °C und 62 d bei 29 °C. Die Zahlenangaben für die relative Transmission beziehen sich nur auf den Harrison-Einkristall.

Die Übereinstimmung der gekennzeichneten Werte mit den als Kettenschwingungen gedeuteten Banden des amorphen Selen ist unter Einbeziehung der in der amorphen Form schwachen Banden bei 7,25 μm und 10,40 μm unverkennbar. Mit zunehmender Kopplung (Ordnen der Ketten, schwarz amorph → Harrison-Kristall) nehmen die Oberschwingungsbanden ab. Für einen idealen Kristall sind diese

Banden dann wohl nicht mehr auflösbar. Die Messungen verschiedener Autoren an Kristallen, von denen anzunehmen ist, daß sie die Güte der Harrison-Einkristalle weit übertreffen, zeigen nämlich keine Oberschwingungen.

An Proben amorphes Selen (glasigem und rotem amorphem) vom Reinheitsgrad 99,995% (Norddeutsche Affinerie), die nicht unter Schutzgas, sondern an Luft dunkel und trocken bei Raumtemperatur ($t \leq 28^\circ\text{C}$) gelagert wurden, hatte sich nach Lagerzeiten von über einem Jahr an der Oberfläche polykristallines trigonales Selen gebildet. Als Ursache für die Verschiebung des Umwandlungspunktes zu tieferen Temperaturen sind Verunreinigungen anzusehen, die kettenterminierend wirken, demzufolge die Kristallisation begünstigen¹⁵. Insbesondere Sauerstoff verhindert die Bildung langer Kettenmoleküle. Auch Messungen der Wärmeleitfähigkeit zeigen deshalb eine Verschiebung des Glasumwandlungspunktes zu niedrigeren Temperaturen¹⁶. In Abb. 3 ist das Transmissionsspektrum einer glasigen

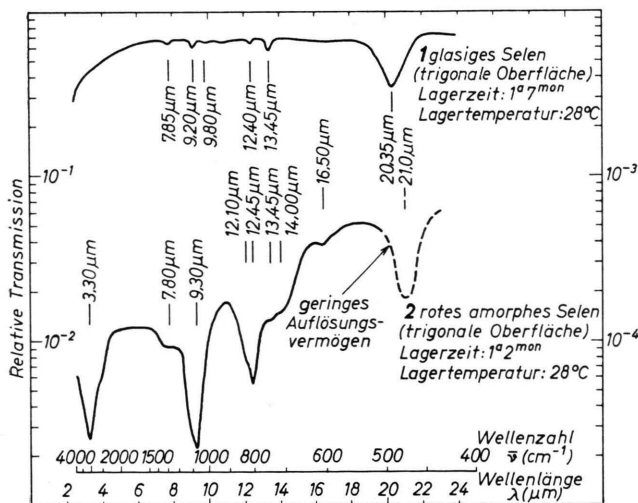


Abb. 3. Langzeitlagerung von amorphem Selen bei Raumtemperatur; 1. glasiges Selen; 2. rotes amorphes Selen.

und einer roten amorphen Probe, die hinsichtlich ihrer Se_8 -Ringschwingungsbanden etwa gleiches Absorptionsverhalten zeigen, dargestellt. Die den Ketenschwingungen zugeordneten Banden der Probe 1 (glasiges Se) sind auf Anregungen der Ketten der trigonalen Schicht zurückzuführen, da sie im glasigen Selen nicht gefunden wurden. Wegen der geringen Schichtdicke der polykristallinen Schicht ist die Absorption gering. Ganz anders verhält sich die

Probe 2 (rotes amorphes Se). Der Einfluß der Kristallschicht im Absorptionsspektrum ist überdeckt durch die sehr intensiven Banden der bei Raumtemperatur entstandenen ungekoppelten Ketten des amorphen Bereichs. Durch das Vorhandensein einer trigonalen Schicht auf einer Probe, deren amorphe Vorstruktur wieder das Absorptionsspektrum ungekoppelter Selenketten reproduziert, ist der Ketten-schwingungscharakter der oben gekennzeichneten Banden augenscheinlich. Die beiden zusätzlich auftretenden schwächeren Banden bei 14,00 μm und 16,50 μm können den beim Harrison-Kristall gefundenen Werten 14,60 μm und 16,55 μm zugeordnet werden.

Bei chemisch dargestelltem rotem amorphem Selen, das durch die üblicherweise angewandte Fällung in salzsaurer Lösung hergestellt wurde, kann trotz sorgfältigster experimenteller Vorkehrung der Einbau von Chlor nicht ausgeschlossen werden. Da einerseits die Kettenbanden hier wesentlich stärker als beim reinen Selen – insbesondere unterhalb 30°C – in Erscheinung traten, andererseits Chlor als Ketten-terminator angesehen werden muß, wodurch die Kettenbildung stark beschleunigt wird, dürfen diese Meßergebnisse wiederum als Bestätigung für die Kettenschwingungsinterpretation angesehen werden. Wegen der katalytischen Wirkung des Chlors und der daraus resultierenden Verschiebung des Ringketten-Verhältnisses sind die Orientierungsmöglichkeiten für polymere Ketten ungleich größer als im reinen Selen. Man kann deshalb beobachten, daß auch der Zeitpunkt des Ordnen und Aneinander-rückens der Ketten bzw. der damit verbundenen Vergrößerung der Halbwertsbreiten zu kürzeren Lagerzeiten verschoben ist, begünstigt wieder durch höhere Lagertemperaturen (Abb. 4). Bei der 32°C -Meßreihe deutet sich der Übergang zum Harrison-Einkristall durch zusätzlich auftretende Banden bei 16,30 μm und 20,9 μm an. Das chlortierte Selen kristallisiert deshalb auch weit unterhalb 30°C noch trigonal¹⁵.

Frühere Arbeiten hatten auf Grund kalorischer und Röntgen-Messungen bei $t_u = 30^\circ\text{C}$ einen Umwandlungspunkt für den Übergang vom roten in das schwarze amorphe Selen ergeben ($t < t_u$ monoklin; $t > t_u$ trigonal)⁶. Während dort an Hand des Kristallisationsverhaltens auf die Existenz eines solchen Umwandlungspunktes geschlossen wurde, ist mit der Infrarotstrukturanalyse eine direkte Methode zur Beobachtung der Kinetik im Amorphem gegeben.

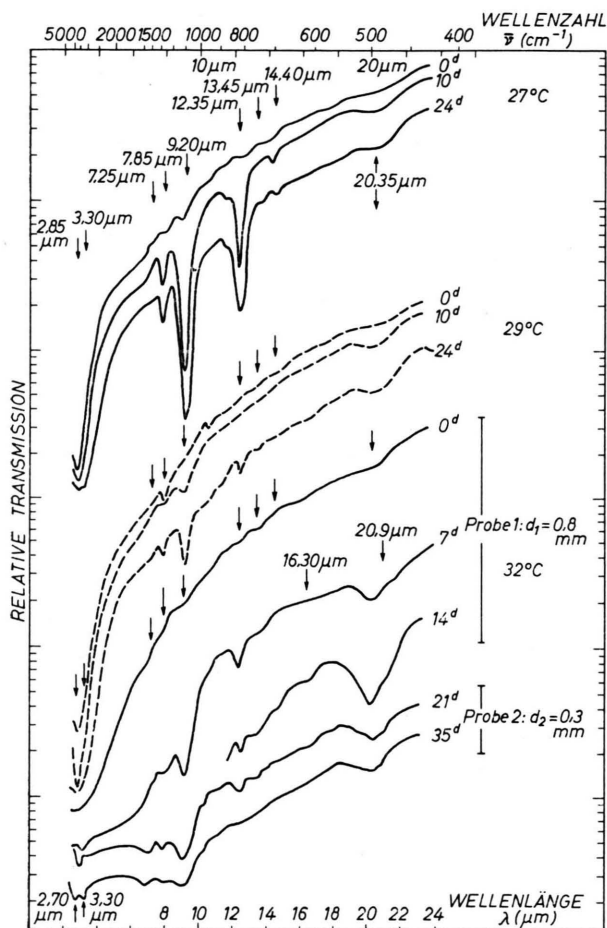


Abb. 4. Infrarotspektren von chlortiertem roten amorphem Selen bei Lagertemperaturen 27 °C, 29 °C, 32 °C; Schichtdicke $d = 0,8$ mm (zusätzlich 0,3 mm bei 32 °C).

Das durch den Abschreckprozeß gewonnene rote amorphe Selen enthält wahrscheinlich zunächst nur

niedermolekulare Ringe mit einem geringen Anteil an Se_8 -Ringen. Die vollkommene Löslichkeit in CS_2 weist darauf hin⁹, daß auch niedermolekulare Bestandteile ebenso wie die Se_8 -Ringe bevorzugt in Lösung gehen. Bei Lagerung unterhalb von t_u bilden sich thermisch aktiviert Se_8 -Ringe und ungekoppelte Ketten. Möglicherweise entstehen ungekoppelte Ketten durch Aufbrechen der instabilen Ringe. Früheren Messungen zufolge^{6,7} sollte man annehmen, daß unterhalb von t_u nach genügend langer Lagerzeit aus den Spalt- und Polymerisationsprodukten nur Se_8 -Ringe gebildet werden. Endgültige Aussagen, ob die Ausbildung aller Se_8 -Ringe noch in der amorphen Phase vonstatten geht, lassen sich aber erst machen, wenn die Messungen über noch längere Zeiträume ausgedehnt werden. Auch oberhalb von t_u ist der Prozeß der thermischen Aktivierung dominierend. In diesem Temperaturbereich macht sich aber eine Wechselwirkung zwischen den Ketten bemerkbar, die als Vorstufe zum trigonalen Selen angesehen werden darf. Eine Überführung in diese einzige thermodynamisch stabile Form durch Aufbrechen und Polymerisation selbst der Se_8 -Ringe erscheint plausibel.

Das Ausbleiben der Umwandlung in die kristallinen Modifikationen bei entsprechend langen Lagerzeiten von 62 Tagen ist nicht ohne weiteres verständlich. Möglicherweise katalysiert Sauerstoff sowohl die Überführung ins Monokline als auch ins Trigonale. Das würde dann bedeuten, daß der Sauerstoffgehalt bei diesen Proben geringer war als bei den früher^{6,7} verwendeten. Aber auch hier sind noch weitergehende Untersuchungen erforderlich, um endgültige Aussagen machen zu können.

- ¹ G. LUCOVSKY, A. MOORADIAN, W. TAYLOR, G. B. WRIGHT u. R. C. KEEZER, Sol. State Comm. **5**, 113 [1967].
- ² I. SRB u. A. VAŠKO, Czech. J. Phys. **B 13**, 827 [1963].
- ³ A. TAUSEND, Dissertation, Technische Universität Berlin 1961.
- ⁴ K. J. SIEMSEN, J. Phys. Chem. Solids **30**, 1897 [1969].
- ⁵ A. EISENBERG u. A. V. TOBOLSKY, J. Polymer Sci. **46**, 19 [1960].
- ⁶ H. GOBRECHT, G. WILLERS u. D. WOBIG, J. Phys. Chem. Solids **31**, 2145 [1970].
- ⁷ K. DAS GUPTA, S. R. DAS u. B. B. RAY, Indian J. Phys. **15**, 389 [1941].
- ⁸ G. GATTOW, Z. Anorg. Allg. Chem. **317**, 245 [1962].

- ⁹ G. BRIEGLEB, Z. Phys. Chem. A **144**, 321 [1929].
- ¹⁰ G. PREUNER u. J. BROCKMÜLLER, Z. Phys. Chem. **81**, 129 [1913].
- ¹¹ H. SAURE, Dissertation, Technische Universität Berlin 1969.
- ¹² F. R. KESSLER u. E. SUTTER, Z. Physik **173**, 54 [1963].
- ¹³ R. GEICK, U. SCHRÖDER u. J. STUKE, Phys. Stat. Sol. **24**, 99 [1967].
- ¹⁴ D. E. HARRISON u. W. A. TILLER, J. Appl. Phys. **36**, 5, 1680 [1965].
- ¹⁵ H. GOBRECHT, G. WILLERS u. D. WOBIG, Z. Phys. Chem. [1972].
- ¹⁶ G. ALIEV et al., Vysokomol. Soedin., Ser. B **9**(10), 733 [1967].