

# Röntgenbeugungsuntersuchung an geschmolzenem Selen und Tellur sowie an Legierungen des Systems Selen—Tellur

W. Hoyer, E. Thomas und M. Wobst

T. H. Karl-Marx-Stadt, Sektion Physik/Elektronische Bauelemente

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1633—1639 [1975]; eingegangen ad 4. September 1975)

*X-ray Diffraction Study of Molten Selenium and Tellurium and of Molten Selenium—Tellurium-Alloys*

At temperatures just above the melting point molten Selenium seems to be a mixture of long chains and eight-membered rings. With increasing temperature the number of rings and the average chain length decrease. At 460 °C the average chain length lies in the range of 10 atoms.

In a slightly supercooled Tellurium-melt the number of first neighbours is two. The atoms are arranged in chains. Selenium rich Se-Te-alloy-melts are built up of mixed chains. It seems to be possible, that a smaller part of atoms forms  $Se_6Te_2$  rings. At Tellurium concentrations higher than approximately 50 at.-% the chainlike structure with two next nearest neighbours changes to a disturbed Arsen-like short range order. The number of electrons in the first coordination shell, the short range order parameter introduced by Cowley and the partial coordination numbers show that Se-Te-alloys are of the "solution system" type, but in the whole concentration range for each atom there is a tendency to have "strange coordination".

## 1. Einleitung

Mit einem fokussierenden Verfahren wurde die freie Schmelzenoberfläche untersucht. Apparatur und experimentelle Einzelheiten sind beschrieben in<sup>1</sup>. Das ebenfalls in<sup>1</sup> prinzipiell erläuterte Rechenprogramm wurde für die Auswertung der Beugungsdaten der Legierungsschmelzen entsprechend erweitert. Für die Elementschmelzen werden zunächst die Interferenzfunktion bzw. der Strukturfaktor, sodann die Atomverteilungskurve  $4\pi r^2 \varrho(r)$ , sowie die Paarverteilungsfunktion

$$g(r) = 4\pi r^2 \varrho(r) (4\pi r^2 \varrho_0)^{-1}$$

berechnet. Für die Legierungsschmelzen werden der Strukturfaktor, die Elektronenverteilungskurve

$$4\pi r^2 \sum c_i \langle K_i \rangle \varrho_i^{\text{el}}(r)$$

und eine Korrelationskurve

$$g'(r) = 4\pi r^2 \sum c_i \langle K_i \rangle \varrho_i^{\text{el}}(r) \cdot (4\pi r^2 \sum c_i \langle K_i \rangle \varrho_0^{\text{el}})^{-1}$$

berechnet. Hierbei bedeuten  $r$  den radialen Abstand in Å,  $\varrho(r)$  die Atomdichte,  $\varrho_0$  die mittlere Atomdichte,  $c_i$  die Atomkonzentration des Elements der Sorte  $i$ ,  $\langle K_i \rangle$  die mittlere effektive Elektronenzahl des Elements der Sorte  $i$  und  $\varrho_0^{\text{el}}$  bzw.  $\varrho_i^{\text{el}}(r)$  mittlere bzw. tatsächliche Elektronendichte. Die mittleren

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Wobst, TH Karl-Marx-Stadt, Sektion Physik/Elektronische Bauelemente, X-90 Karl-Marx-Stadt, Reichenhainer Str. 70, DDR.

Atomdichten bzw. Elektronendichten wurden mit Hilfe der makroskopischen Dichtewerte für Selen und Tellur nach Wobst<sup>2</sup> berechnet. Die Dichten der Legierungen sind durch Mittelung nach Volumenanteilen aus den Dichten der Elemente bestimmt worden.

## 2. Nahordnung in den Randkomponenten

Um zu Aussagen über die Nahordnung in einem Legierungssystem zu gelangen, sind Vorstellungen über die Atomanordnung in den Randkomponenten Voraussetzung.

Das geschmolzene Selen ist in einer Reihe von Arbeiten untersucht worden<sup>3–7</sup>. Die Ergebnisse widersprechen einander jedoch zum Teil ziemlich stark. Krebs<sup>3</sup> findet, daß die Selenschmelze aus einer Mischung von hochpolymeren Ringen (einige hundert Atome) und Achterringen des monoklinen Selens aufgebaut ist. Nach Herre<sup>4</sup> liegen in der Selenschmelze kleine Bereiche trigonalen Selens neben Bereichen amorphen Selens mit einer aufgeweiteten Kettenstruktur und außerdem  $Se_6$ -Ringe vor. Richter und Breitling<sup>5</sup> finden, daß in Selenschmelzen niedriger Temperatur (270 °C) kleine Gitterbereiche trigonalen Selens (Größe ungefähr 7 Å) neben ebenen Zick-Zack-Ketten, die zu Schichten gelagert sind, vorliegen. Bei 425 °C fehlen die Gitterbereiche, ebenso tritt keine Schichtlagerung von Zick-Zack-Ketten auf. Die Schmelze besteht bei die-



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 digitized 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.

ser Temperatur aus regellos gelagerten, stark gestörten Zick-Zack-Ketten großer Länge. Bei niedriger und hoher Temperatur wird das Vorhandensein von  $\text{Se}_6$ - oder  $\text{Se}_8$ -Ringen ausgeschlossen. Tourand<sup>6</sup> gibt an, daß mit steigender Temperatur die Atomanordnung in der Schmelze der des trigonalen Selens immer ähnlicher wird, das heißt, daß mit steigender Temperatur eine weitgehende Parallelalagerung langer Schraubenketten erfolgt. Gleichzeitig wird die Anzahl der Achterringe vermindert. Moscinski et al.<sup>7</sup> finden, daß in der Schmelze niedriger Temperatur parallel gelagerte Schraubenketten großer Länge vorherrschen. Mit steigender Temperatur wird die aufgeweitete Kettenstruktur abgebaut und kurze Ketten oder  $\text{Se}_8$ -Ringe bestimmen zunehmend die Struktur\*.

In vorliegender Arbeit wurde das geschmolzene Selen bei 235, 350 und 460 °C untersucht. Abbildung 1 zeigt die bei den drei Temperaturen erhaltenen Interferenzfunktionen  $i(k)$ .

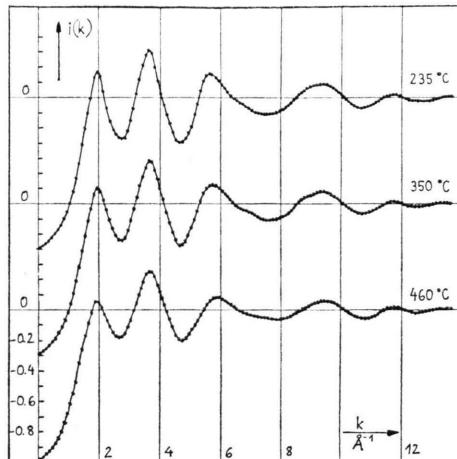


Abb. 1. Interferenzfunktionen des geschmolzenen Selens von 235, 350 und 460 °C.

tenen Interferenzfunktionen  $i(k)$ ,  $k = 4\pi \sin \Theta / \lambda$ . Im Kurvenverlauf ist keine Ähnlichkeit mit dem von Metallschmelzen festzustellen. Das zweite Maximum ist hier das größte. Äquidistanz der Peaklagen und monotonen Abklingen der Peakhöhen treten nicht auf. Abbildung 2 gibt die aus den Interferenzfunktionen berechneten Paarverteilungsfunktionen  $g(r)$  wieder. Es sind jeweils die mit der Integrationslänge  $k_m = 13,5 \text{ Å}^{-1}$  und  $k_m = 8,1 \text{ Å}^{-1}$  erhaltenen Kurven angegeben. In den  $g(r)$ -Kurven mit  $13,5 \text{ Å}^{-1}$  als maximalem  $k$ -Wert fällt ein Submaximum bei  $2,80 \text{ Å}$  auf. Da es etwa in dem von Hosemann et al.<sup>8</sup> angegebenen Abstand für Geisterpeaks liegt und in den mit  $k_m = 8,1 \text{ Å}^{-1}$  erhaltenen Kurven fehlt, kann ihm

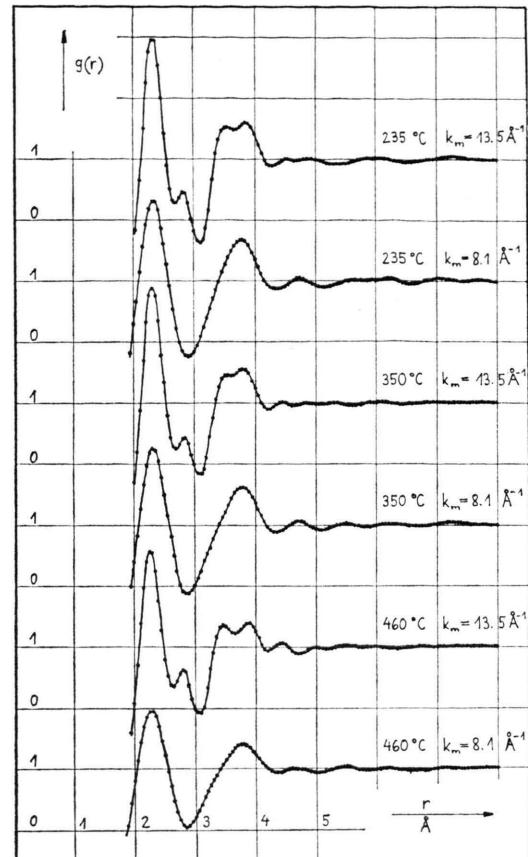


Abb. 2. Paarverteilungsfunktionen  $g(r)$  von geschmolzenem Selen bei 235, 350 und 460 °C.

keine reale Koordinationssphäre zugeschrieben werden. In Tab. 1 sind die aus den  $g(r)$ -Kurven ( $k_m = 13,5 \text{ Å}^{-1}$ ) erhaltenen Atomabstände und in Tab. 2

Tab. 1. Abstandswerte aus  $g(r)$  für geschmolzenes Selen von 235, 350 und 460 °C.

$T/^\circ\text{C}$	Abstände/Å					$k_m/\text{Å}^{-1}$
235	2,32	3,50	3,85	4,50	4,85	
350	2,30	3,50	3,85	4,50	4,90	13,5
460	2,30	3,48	3,88	4,50	4,95	
235	2,34		3,80		4,75	
350	2,31		3,78		4,73	8,1
460	2,33		3,83	•	4,65	

die aus den entsprechenden Atomverteilungskurven erhaltenen Koordinationszahlen angegeben. Die mit  $N_1^{\text{symm}}$  gekennzeichneten Koordinationszahlen wurden durch Symmetrisierung des Maximums, die mit  $N_{1,2}^{\text{Absz}}$  gekennzeichneten durch Verlängerung der Flanken des Maximums zur Abszisse erhalten. In der Spalte  $N_1$  ist der auf Zehntel gerundete Mittelwert

Tab. 2. Koordinationszahlen der Selenschmelze bei 235, 350 und 460 °C.

T/°C	$N_1^{\text{symm}}$	$N_1^{\text{Absz}}$	$N_1$	$N_2^{\text{Absz}}$	$N_2$	$k_m/\text{\AA}^{-1}$
235	1,97	2,04	2,0	7,52	7,5	
350	1,87	1,97	1,9	7,11	7,1	13,5
460	1,72	1,75	1,7	6,12	6,1	
235	2,12	2,19	2,2	7,59	7,6	
350	2,10	2,13	2,1	7,36	7,4	8,1
460	1,97	2,01	2,0	6,84	6,8	

aus  $N_1^{\text{Absz}}$  und  $N_1^{\text{symm}}$  angegeben. Da das zweite Koordinationsmaximum bei den Kurven großer Integrationslänge aufgespalten ist, konnte hier keine Symmetrisierung zur Berechnung von  $N_2$  vorgenommen werden.

Ein Vergleich der bei 235 °C gefundenen Abstände mit denen in trigonalem Selen zeigt, daß bis auf das Maximum bei 3,85 Å alle Maxima in trigonalem Selen vorkommen. Besonders gute Übereinstimmung besteht beim kovalenten Bindungsabstand 2,32 Å in der Kette sowie beim ersten Interkettenbindungsabstand 3,46 Å. Richter und Breitling<sup>5</sup> verwendeten als Modell für amorphes bzw. geschmolzenes Selen die Schichtlagerung ebener Zick-Zack-Ketten. In dem Modell liegt der kleinste Abstand zwischen den Schichten bei 3,86 Å. Auch die anderen Abstände dieses Modells finden sich in den  $g(r)$ -Kurven. Allerdings tritt im Modell der Abstand 3,50 Å nicht auf. Auch die ersten beiden Abstände innerhalb des  $\text{Se}_8$ -Ringes lassen sich mit der  $g(r)$ -Kurve von 235 °C vereinbaren. In der Ringstruktur treten keine Abstände zwischen 4 und 5 Å auf. Be- trachtet man die  $g(r)$ -Kurve von 460 °C, fällt auf, daß sich eine deutliche Wellung bei 4,40 Å findet.

Den gefundenen Abständen zufolge besteht also die Selenschmelze zum Teil aus Atomketten, wobei ebene Ketten und Schraubenketten vorliegen können, zum anderen ist die Existenz von Achtringen möglich. Über die jeweiligen Anteile läßt sich nichts aussagen. Ein Teil der Schraubenketten zeigt gitterähnliche Parallel-Lagerung. Mit steigender Temperatur scheint der Ringanteil kleiner zu werden, da die perpendikulären Kettenabstände deutlicher hervortreten. Dieser Befund kann durch Betrachtung der Änderung der Koordinationszahl  $N_1$  mit der Temperatur untermauert werden.  $N_1$  ändert sich von 2,0 bei 235 °C auf 1,7 bei 460 °C. Bei der Ringanordnung der Atome beträgt  $N_1$  naturgemäß 2, ebenso bei der unendlich langen Atomkette. Mit der Ringanordnung läßt sich eine Verkleinerung von  $N_1$  nicht

erklären. Liegt jedoch eine endliche Atomkette vor, so besitzen die Atome der beiden Enden nur je einen ersten Nachbarn. Die mittlere Koordinationszahl erster Nachbarn hängt damit von der Kettenlänge ab. Zwischen der Anzahl  $L$  der Atome in der Kette und der Koordinationszahl  $N_1$  ergibt sich die Relation

$$L = 2/(2 - N_1).$$

Unter Verwendung des experimentell ermittelten  $N_1$  läßt sich die Kettenlänge  $L$  abschätzen. Bei Berücksichtigung des Fehlers von  $N_1$  von etwa  $\pm 0,2$  ergibt sich für 235 °C  $L \rightarrow \infty$ , für 350 °C  $7 \leq L < \infty$  und für 460 °C  $4 \leq L \leq 20$ .

Koningsberger et al.<sup>9</sup> schlossen aus ESR-Messungen auf den Temperaturgang der Anzahl Kettenenden in der Selenschmelze. Aus Löslichkeitsmessungen zog Briegleb<sup>10</sup> Folgerungen hinsichtlich der Anzahl von in  $\text{Se}_8$ -Ringen angeordneten Atomen. Der aus den erhaltenen Kettenlängen in Verbindung mit den Ergebnissen von Briegleb berechnete Temperaturgang der Anzahl von Kettenenden stimmt gut mit den Resultaten von Koningsberger überein.

Aus der  $g(r)$ -Kurve und der Änderung der Koordinationszahl  $N_1$  kann gefolgt werden, daß in der Selenschmelze von 460 °C die Anzahl Achtringe nur klein sein kann. Die Struktur wird bestimmt durch kurze Ketten ( $\approx 10$  Atome). Das Hervortreten entsprechender Abstände in der  $g(r)$ -Kurve deutet auf eine weitgehende Parallel-Lagerung dieser Ketten. Es treten dabei kürzeste Interkettenabstände auf, die sowohl im trigonalen Selen als auch in der von Richter und Breitling vorgeschlagenen Schichtlagerung ebener Ketten vorkommen.

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß die Atomanordnung in geschmolzenem Tellur bereits am Schmelzpunkt oder ganz in Schmelzpunktnähe von der Kettenstruktur des trigonalen Tellur mit zwei nächsten Nachbarn in eine netzwerkartige Struktur mit einer Nahordnung vom Arsen-Typ (A 7) mit drei nächsten Nachbarn übergeht. Diese Aussage wird ergänzt durch die Untersuchung einer leicht unterkühlten Tellurschmelze von 450 °C. In Abb. 3 ist die erhaltene Paarverteilungsfunktion gezeigt. In Tab. 3 sind die  $g(r)$ -Abstände den Abständen in zwei Modellen gegenübergestellt. Abstände in der Kette sind durch Striche, Abstände zwischen den Ketten durch Striche mit Querbalken gekennzeichnet. In die Tabelle sind außerdem die aus der Atomverteilungskurve bestimmten Koordinationszahlen eingetragen.

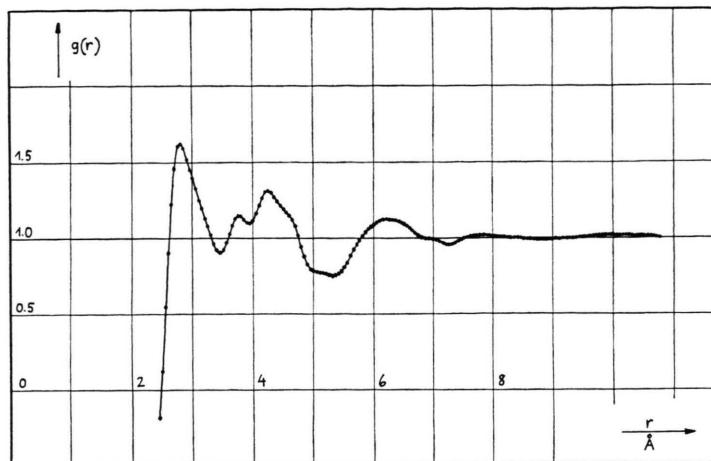


Abb. 3. Paarverteilungsfunktion für geschmolzenes Tellur von 450 °C.

g(r)	Abstand	282	3,80	4,25	7,8	4,60	6,05
AVK	Koo.-Zahl	2,1	4,0				
ebener	Abstand	2,82	3,80	4,25	4,40	4,52	5,1
ebener	Koo.-Zahl	2	I	I	I	I	I
Ketten	Abstand	2,82	4	2	2	2	
Aufge-	Koo.-Zahl	2	3,70		4,40	4,70	5,50
weitete	Abstand	I	I	I	I	I	5,95
Ketten-	Koo.-Zahl	2	4	2	6		
struktur							

Tab. 3. Abstandswerte und Koordinationszahlen im Vergleich zu zwei Modellen für geschmolzenes unterkühltes Tellur von 450 °C.

Die Tellurschmelze von 450 °C besteht aus Atomketten, wobei sowohl eine Parallel-Lagerung und Schichtbildung ebener Ketten als auch eine Parallel-Lagerung von Schraubenketten (aufgeweitete Kettenstruktur) Modelle darstellen, welche die experimentellen Daten zumindest teilweise erklären. Die ersten beiden Abstände innerhalb der Ketten stimmen mit den nach 450 °C extrapolierten Abständen in trigonalem Tellur überein. Die extrapolierten Interkettenabstände trigonalen Tellurs fallen nicht mit experimentellen Abständen zusammen. Dies schließt das Vorliegen von Gitterbereichen aus. Die Extrapolation der Abstände trigonalen Tellurs erfolgte mit Hilfe des von Grosse<sup>11</sup> angegebenen Temperaturanges der Gitterparameter.

### 3. Nahordnung im System Se-Te

Die Interferenzfunktionen der Legierungsschmelzen unterscheiden sich im Dämpfungsverhalten der Maxima und der Folge der Maximalagen deutlich von den Interferenzfunktionen von Metallegierungen. Die Interferenzfunktionen der Legierungsschmelzen von 460 °C sind in Abb. 4 dargestellt.

Bei zwei Konzentrationen wurde nach der Methode von Isherwood und Orton<sup>12</sup> versucht, den partiellen Strukturfaktor  $S_{SeTe}(k)$  zu berechnen. Die jeweils ermittelten  $S_{SeTe}(k)$  stimmen nicht überein. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Legierungen zur Verbindungsbildung neigen, da nach Steeb<sup>13</sup> bereits bei Legierungen mit schwacher Tendenz zur Verbindungsbildung nicht mehr mit konzentrationsunabhängigen partiellen Strukturfaktoren zu rechnen ist.

Abbildung 5 zeigt die Elektronenverteilungskurve für die Legierung  $Se_{0,87}Te_{0,13}$  bei 460 °C. In Abb. 6 sind die Korrelationskurven  $g'(r)$  für die bei 460 °C untersuchten  $Se_{1-x}Te_x$ -Schmelzen dargestellt. In Abb. 7 ist die Lage des ersten Maximums der Korrelationskurven über der Tellurkonzentration aufgetragen. Alle experimentellen Werte liegen unterhalb der Geraden, welche die  $r_1$ -Werte der Elemente verbindet. Aus der Fläche unter dem ersten Maximum der Elektronenverteilungskurven, von denen hier nur eine in Abb. 5 dargestellt ist, ergeben sich die in Abb. 8 angegebenen Elektronenzahlen der ersten Koordinationssphäre. Der durch Strichlinien angedeutete Bereich umfaßt die Elektronenzahlen für statistische Verteilung der Atome

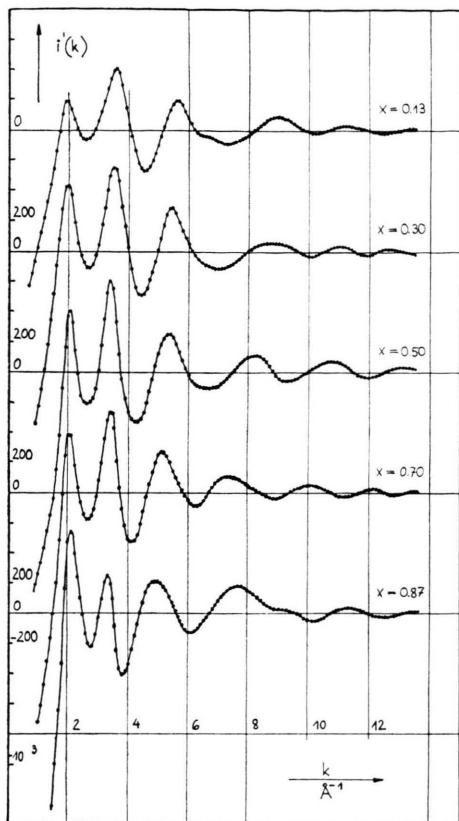


Abb. 4. Interferenzfunktionen der geschmolzenen Legierungen  $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$  bei  $460^\circ\text{C}$ .

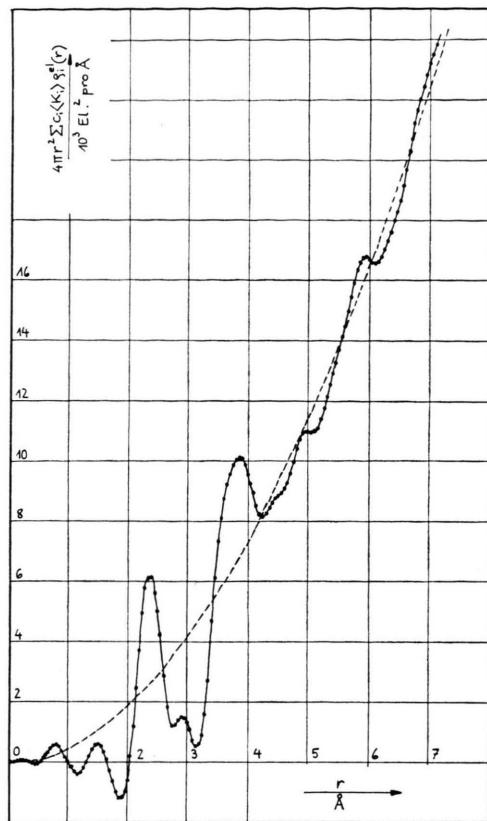


Abb. 5. Elektronenverteilungskurve für  $\text{Se}_{0.87}\text{Te}_{0.13}$  bei  $460^\circ\text{C}$ .

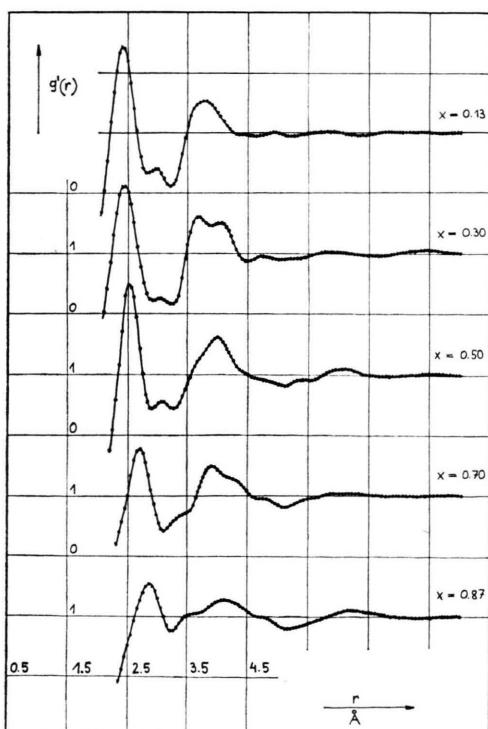


Abb. 6. Korrelationskurven  $g'(r)$  der geschmolzenen Legierungen  $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$  bei  $460^\circ\text{C}$ .

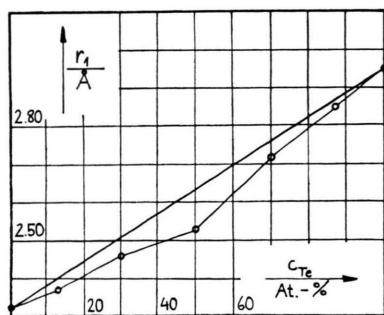


Abb. 7. Lage des ersten Maximums der Korrelationskurven in Abhängigkeit von der Tellurkonzentration.

verschiedener Sorten umeinander bei einem Fehler von 10% für die experimentell ermittelten Elektronenzahlen der Elemente. Der Strich mit Querbalken an den Elektronenzahlen der einzelnen Legierungsschmelzen repräsentiert ebenfalls 10% relativen Fehler.

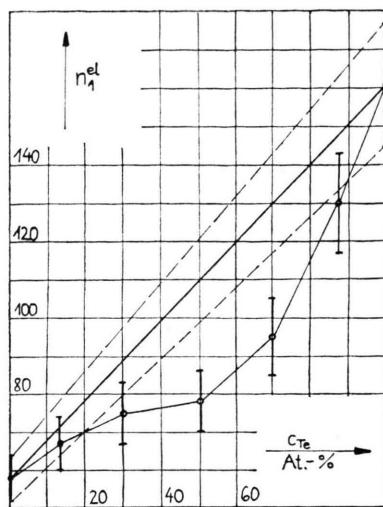


Abb. 8. Elektronenzahlen der ersten Koordinationssphäre im System Se—Te bei 460 °C.

Nach dem Vorgehen von Steeb<sup>13</sup> wurden Teilkoordinationszahlen sowie der Cowley'sche Nahordnungsparameter berechnet. Die erhaltenen Fremdkoordinationszahlen liegen durchweg oberhalb der Teilkoordinationszahlen für statistische Verteilung. Die Abweichungen liegen allerdings innerhalb der Fehlergrenzen von etwa 10%. Der Cowley'sche Nahordnungsparameter ist im gesamten Konzentrationsbereich schwach negativ. Die größte Abweichung von Null tritt bei  $\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  mit  $-0,07$  auf.

Die Elektronenzahlen in der ersten Koordinationssphäre, die Teilkoordinationszahlen sowie der Nahordnungsparameter führen zu der Schlußfolgerung, daß das Selen-Tellur-System den Lösungssystemen zuzuordnen ist, wobei aber zumindest eine Tendenz zur bevorzugten Fremdkoordination besteht.

Aus der Elektronenzahl der ersten Koordinationssphäre  $n_1^{\text{el}}$  wurde mit Hilfe der Beziehung  $z = n_1^{\text{el}}(\sum c_i \langle K_i \rangle)^{-1}$  eine mittlere Koordinationszahl  $z$  berechnet, deren Konzentrationsgang in Abb. 9 dargestellt ist. Bis ungefähr zu  $c_{\text{Te}} = 0,5$  bleibt  $z$  im Bereich nahe 2, bei höheren Tellurkonzentrationen steigt  $z$  an und erreicht bei Tellur den Wert 3. Dieses Verhalten zeigt an, daß etwa bis zur Legierung  $\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  eine kettenförmige Atomanordnung bzw.

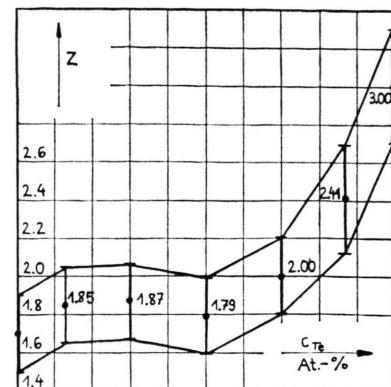


Abb. 9. Mittlere Koordinationszahl in Abhängigkeit von der Tellurkonzentration bei 460 °C.

das Vorliegen von Ringen die Struktur bestimmen. Ein Vergleich der Abstandswerte aus  $g'(r)$  mit denen einer Schichtlagerung gemischter ebener Ketten bzw. einer aufgeweiteten Parallel-Lagerung von gemischten Schraubenketten zeigt, daß die Kettenanordnung als Modell dienen kann. Während sich bei  $\text{Se}_{0.87}\text{Te}_{0.13}$  die Abstände des  $\text{Se}_6\text{Te}_2$ -Ringes (Ward<sup>14</sup> wies in glasigen selenreichen Legierungen das Vorliegen von  $\text{Se}_6\text{Te}_2$ -Ringen anhand von Raman-Spektren nach) noch mit den  $g'(r)$ -Abständen vereinbaren lassen, ist die Übereinstimmung bei höheren Tellurkonzentrationen zunehmend schlechter. Unter Benutzung der mittleren Koordinationszahl ergeben sich die in Tab. 4 angeführten Kettenlängen  $L$ . Für höhere Tellurkonzentrationen läßt sich auf die oben angegebene Weise keine Kettenlänge mehr berechnen, da  $z > 2$  wird.

Daß bei höheren Tellurkonzentrationen die Nahordnung stark der in geschmolzenem Tellur herrschenden A 7-Nahordnung (Arsen-Typ) ähnelt, zeigt Tabelle 5. Hier sind die Abstandswerte von ge-

Tab. 5. Abstandswerte in geschmolzenem Tellur von 480 °C und  $\text{Se}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$  von 460 °C bezogen auf den jeweiligen Radius der ersten Koordinationssphäre.

$n$	2	3	4	5	6
$\left(\frac{r_n}{r_1}\right)$ Tellur	1,20	1,44	1,64	1,93	2,12
$\left(\frac{r_n}{r_1}\right)$ $\text{Se}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$	1,22	1,44	1,66		2,17

Legierung	$\text{Se}_{0.87}\text{Te}_{0.13}$	$\text{Se}_{0.70}\text{Te}_{0.30}$	$\text{Se}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$
Kettenlänge	13	15	9

Tab. 4. Kettenlängen für Schmelzen auf der selenreichen Seite des Systems Selen—Tellur.

schmolzenem Tellur bei  $480^{\circ}\text{C}$  nach<sup>1</sup> und die von  $\text{Se}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$  bei  $460^{\circ}\text{C}$  bezogen auf den jeweiligen Radius der ersten Koordinationssphäre angegeben. Die Übereinstimmung auch bei höheren Ordnungen ist bemerkenswert.

Den Übergang von relativ stabilen kovalenten Bindungen in den Atomketten bei hohen Selengehalten zu den kurzlebigen Bindungen in der netzwerkartigen Struktur bei höheren Tellurgehalten (von Gissler *et al.*<sup>15</sup> wurde die mittlere Lebensdauer der Bindungen in geschmolzenem Tellur aus inelastischen Neutronenstreueperimenten zu  $6 \cdot 10^{-12}$  s abgeschätzt) belegt der Quotient aus erstem Koordinationsmaximum und erstem Koordinationsminimum der  $g'(r)$ -Kurven. Für Selen und  $\text{Se}_{0.87}\text{Te}_{0.13}$  geht er gegen Unendlich, für  $\text{Se}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$  beträgt er nur noch etwa 2. Mit anderen Worten, bei  $\text{Se}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$  ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am ersten Koordinationsmaximum nur noch doppelt so groß wie am ersten Koordinatenminimum. In die gleiche Richtung weist ein Vergleich der Halbwertsbreiten des ersten Maximums der Korrelationskurven. Oberhalb von  $c_{\text{Te}} \approx 0,5$  setzt eine relativ starke Vergrößerung ein.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die geschmolzenen Selen-Tellur-Legierungen bei  $460^{\circ}\text{C}$  zum

Typ der Lösungssysteme gehören. Der im gesamten Konzentrationsbereich schwach negative Nahordnungsparameter nach Cowley, die erhaltenen Fremdkoordinationszahlen sowie der Konzentrationsverlauf der Elektronenzahl in der ersten Koordinationssphäre deuten jedoch auf Tendenz zur Fremdkoordination hin. Die mittlere Koordinationszahl, die Maximallagen in  $g'(r)$  sowie die Betrachtung der Form der Korrelationskurven belegen den Übergang von einer kettenförmigen Atomanordnung zu einer gestörten A 7-Nahordnung oberhalb von etwa 50 At.-% Tellurgehalt. Dieser Übergang geschieht fließend. Den gefundenen Abständen und mittleren Koordinationszahlen zufolge sinkt unterhalb von etwa 50 At.-% Telluranteil die Anzahl  $\text{Se}_6\text{Te}_2$ -Ringe mit steigendem Tellurgehalt ab. Oberhalb von etwa 50 At.-% Telluranteil ist nicht mehr mit dem Vorliegen von Ringen zu rechnen, da sich die Ringabstände nicht mehr mit den Maximallagen der Korrelationskurven vereinbaren lassen.

\* *Anm. b. d. Korr.:* Nach Fertigstellung des Manuskripts dieser Arbeit wurde uns die Röntgen-Strukturuntersuchung an geschmolzenem Selen von Y. Waseda, K. Yokoyama und K. Suzuki, veröffentlicht in „Physics of Condensed Matter“, **18**, 293 [1974], zugänglich. Wichtigstes Ergebnis ist die Feststellung, daß die Selenschmelze aus ungeordnet gelagerten  $\text{Se}_8$ -Ringen aufgebaut ist (s. S. 1634).

- <sup>1</sup> W. Hoyer, E. Thomas u. M. Wobst, Z. Naturforsch. **30a**, 235 [1975].
- <sup>2</sup> M. Wobst, Habilitationsschrift, TH Karl-Marx-Stadt 1969.
- <sup>3</sup> H. Krebs, Forsch.-Berichte, Nordrhein-Westfalen, Nr. 121.
- <sup>4</sup> F. Herre, Dissertation, TH Stuttgart 1956.
- <sup>5</sup> H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforsch. **26a**, 1699 [1971].
- <sup>6</sup> G. Tourand, J. Physique **34**, 937 [1973].
- <sup>7</sup> J. Moscinski, A. Renninger u. B. L. Averbach, Phys. Letters **42a**, 453 [1973].
- <sup>8</sup> R. Hosemann, K. Lemm u. H. Krebs, Z. physik. Chem. **3/4**, 9 [1963].
- <sup>9</sup> D. C. Koningsberger, J. H. M. C. Van Wolput u. P. C. U. Rieter, Chem. Phys. Letters **8**, 145 [1971].
- <sup>10</sup> G. Briegleb, Z. physik. Chem. A **144**, 321 [1929].
- <sup>11</sup> P. Grosse, „Die Festkörpereigenschaften von Tellur“, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. **48**, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- <sup>12</sup> S. P. Isherwood u. B. R. Orton, J. Appl. Cryst. **2**, 219 [1969].
- <sup>13</sup> S. Steeb, Habilitationsschrift, Stuttgart 1969.
- <sup>14</sup> A. T. Ward, J. Phys. Chemistry **23**, 4110 [1970].
- <sup>15</sup> A. Axmann, W. Gissler, A. Kollmar u. T. Springer, Disc. Faraday Soc. **1970**, Nr. 50.