CH 666 252 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 666 252 A5

(51) Int. Cl.[4]: C 01 B 25/02
C 01 B 25/04
C 01 D 13/00
C 09 K 3/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 4635/85

(62) Teilgesuch von: 7644/82

(22) Anmeldungsdatum: 30.12.1982

(30) Priorität(en): 30.12.1981 US 335706
17.09.1982 US 419537
16.11.1982 US 442208

(24) Patent erteilt: 15.07.1988

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.07.1988

(73) Inhaber:
Stauffer Chemical Company, Westport/CT (US)

(72) Erfinder:
Kuck, Mark Allen, Upper Montclair/NJ (US)
Michel, Christian Gabriel, Ossining/NY (US)
Schachter, Rozalie, Flushing/NY (US)
Baumann, John Andrew, Dobbs Ferry/NY (US)
Raccah, Paul Mordecai, Chicago/IL (US)

(74) Vertreter:
Patentanwälte R. A. Maspoli und Partner, Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung von kristallinem Phosphor und Produkt.

(57) Die Herstellung von kristallinem Phosphor geschieht mittels der folgenden Verfahrensschritte:
- Verdampfung von Phosphor in einer geschlossenen Ampulle und
- Kondensieren des Phosphors bei Temperaturen, die innerhalb von 460 bis 550 °C liegen, wobei

in der genannten geschlossenen Ampulle gleichzeitig mit dem Phosphor mindestens ein Alkalimetall verdampft wird.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von kristallinem Phosphor, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:

– Verdampfung von Phosphor in einer geschlossenen Ampulle und

– Kondensieren des Phosphors bei Temperaturen, die innerhalb von 460 bis 550 °C liegen, wobei in der genannten geschlossenen Ampulle gleichzeitig mit dem Phosphor mindestens ein Alkalimetall verdampft wird.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Temperatur von im wesentlichen 539 °C kondensiert wird.

3. Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Verdampfung bei einer Temperatur innerhalb des Bereiches von 546 bis 564 °C durchgeführt wird.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, worin das genannte Alkalimetall Natrium und/oder Kalium und/oder Rubidium und/oder Cäsium ist.

5. Kristalliner Phosphor, hergestellt nach dem Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 4.

6. Kristalliner Phosphor gemäss Patentanspruch 5, in Form von monoklinen Einkristallen mit einer längsten Ausdehnungsdimension von grösser als 0,05 mm, speziell grösser als 0,2 mm.

7. Kristalliner Phosphor gemäss Patentanspruch 5, worin der genannte Phosphor Alkalimetalle im Bereich von 50 bis 2000 ppm enthält.

8. Kristalliner Phosphor gemäss Patentanspruch 5, worin Cäsium im Bereich von 50 bis 2000 ppm vorliegt.

9. Kristalliner Phosphor gemäss Patentanspruch 5, in Form von monoklinen Kristallen mit einem stumpf-pyramidalen Habitus.

10. Optischer Rotator, gebildet aus kristallinem Phosphor gemäss Patentanspruch 6.

BESCHREIBUNG

Die hier beschriebene Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kristallinem Phosphor sowie die derart hergestellten Phosphore. Substanzen und Werkstoffe mit verketteten Phosphoratomen im Sinne der vorliegenden Beschreibung umfassen Polyphosphide mit hohem Phosphorgehalt (also Phosphide, die ihrer Art nach Polymere bleiben), Alkalimetallpolyphosphide, monoklinen Phosphor sowie neue Phosphormodifikationen. Die Phosphorsubstanzen und Polyphosphidsubstanzen werden durch Dampftransportreaktionen in kristalliner und polykristalliner Form in Substanz, in Form dicker oder in Form dünner Schichten und Filme hergestellt. Zur Herstellung dünner Schichten werden Lichtbogenverdampfungsverfahren und chemische Niederschlagsreaktionen aus der Dampfphase eingesetzt. Festkörperreaktionen werden zur Herstellung einkristalliner und polykristalliner Polyphosphide eingesetzt. Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Werkstoffe können die Verfahren der Diffusionsdotierung verwendet werden. Gleichrichterübergänge werden durch entsprechende Metallkontakte auf den Werkstoffen hergestellt. Dünne Schichten der in Rede stehenden Phosphorwerkstoffe können als optische Beschichtungen und Vergütungen dienen. Kristallpulver und amorphe Modifikationen der Werkstoffe dienen als flammhemmende Füllstoffe. Die kristallinen Formen der Werkstoffe, insbesondere in fasriger Form, können zur Verstärkung, insbesondere zur Verbesserung der Zugfestigkeit, in Kunststoffen eingesetzt werden.

Eine unter der Leitung von H.G. von Schnering stehende Arbeitsgruppe hat eine beachtliche Arbeit auf dem Gebiet der hohe Phosphorkonzentrationen aufweisenden Polyphosphide geleistet. Die aus dieser Arbeitsgruppe stammenden Berichte zeigen, dass das höchste Glied der phosphorpolymeren Polyphosphide, das diese Arbeitsgruppe darstellen konnte, ein kristallines MP_{15} ist, wobei M für ein Erdalkalimetall steht. Diese Polyphosphide werden durch Erhitzen des Metalls mit Phosphor in einer abgeschmolzenen Ampulle hergestellt. In den Veröffentlichungen von Schnering sind die Polyphosphide aufgrund ihrer Kristallstruktur als Substanzen mit Atombindungen im klassischen Sinne aufzufassen. Die Veröffentlichungen besagen, dass die Substanzen also mit anderen Worten Isolatoren oder Halbleiter sind oder sein sollten, nicht aber metallisches Leitungsverhalten zeigen.

Der auch Hittorf'scher Phosphor genannte monokline Phosphor wird nach dem Stand der Technik aus weissem Phosphor und Blei wie folgt hergestellt: 1 g weisser Phosphor und 30 g Blei werden langsam in einem verschlossenen Rohr durch Erhitzen bis auf 630 °C zur Schmelze gebracht und anschliessend kurze Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Die Lösung wird dann mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 10°/d im Verlauf von 11 Tagen bis auf 520 °C abgekühlt und anschliessend rasch auf Raumtemperatur abgeschreckt. Das erhaltene Produkt wird dann in einer Lösung von 2 kg Bleiacetat in 8 l 6-prozentiger Essigsäure elektrolysiert, wobei der Phosphor in einem Uhrglas aufgefangen und gesammelt wird, das unter der Anode steht. Auf diese Weise werden fast quadratische plättchenförmige Kristalle erhalten, deren Abmessungen im Bereich von ungefähr 0,2 mm × 0,2 mm × 0,05 mm liegen.

Die Kristallstruktur dieser bekannten monoklinen Phosphormodifikation ist von Thurn und Krebs bestimmt worden. Die Einheitszelle besteht auf zwei Schichten pentagonaler Phosphorsäulen, die sämtlich parallel zueinander ausgerichtet sind und auf diesen beiden Schichten einem zweiten Schichtenpaar untereinander insgesamt paralleler pentagonaler Phosphorsäulen, wobei die Säulen im zweiten Schichtenpaar senkrecht zu den Phosphorsäulen im ersten Schichtenpaar angeordnet sind. In der Analyse der Kristallstruktur werden auch die Raumgruppe, die Bindungswinkel und die Bindungsabstände bestimmt. Die Zusammenfassung dieses Standes der Technik ist im Abschnitt «Phosphor» in dem 1974 veröffentlichten Buch «The Structure of the Elements» von Jerry Donahue zu finden.

Über die elektrischen Eigenschaften der Kristalle des Hittorf'schen Phosphors sind keine Veröffentlichungen erschienen. Dies dürfte daran liegen, dass die nur klein dimensioniert erhältlichen Kristalle kaum elektrisch vermessen werden können.

Die Herstellung von hochreinem Phosphor mit einem elektronischen Anforderungen entsprechenden Gütegrad ist nach dem Stand der Technik ein ungewöhnlich kompliziertes und zeitraubendes Verfahren, so dass Phosphor mit elektronischer Gütequalität ausserordentlich teuer ist.

Im Stand der Technik zeigt sich andererseits aber auch ein Bedarf an stabilen Phosphorverbindungen, die insbesondere als Flammverzögerer und Flammhemmer eingesetzt werden. Die kristallinen Formen können ausserdem zur Verstärkung von Kunststoffen, Gläsern und anderen Werkstoffen herangezogen werden.

In kristalliner Form weisen die Polyphosphide vom Typ MP_{15} (mit M = Li, Na, K, Rb, Cs) eine Struktur auf, die von einem Phosphorgerüst aus zueinander parallelen Phosphorsäulen mit pentagonalem Querschnitt besteht. Diese Phosphorsäulen mit freiem Innenkanal sind in der in den Figuren 4, 5 und 6 gezeigten Art über P-M-P-Brücken mitein-

ander verknüpft. Die Baugruppe für dieses atomare MP_{15}-Gerüst kann als eine P_8-Struktur (aus zwei starren P_4-Baugruppen zusammengesetzt) und eine MP_7-Baugruppe (gebildet aus einer starren MP_3-Baugruppe und einer P_4-Baugruppe) zusammengesetzt angesehen werden.

Unter Zugrundelegung der oben beschriebenen Baugruppen oder Cluster hat Kosyakov (Russian Chemical Review, 48 (2), 1979) theoretisch gezeigt, dass die Polyphosphide als Polymere aufgefasst werden können, bei denen die Grundbaugruppen als Monomere aufgefasst werden können. Es sollte daher zumindest prinzipiell möglich sein, eine Vielzahl atomarer Strukturen mit gleichem Phosphorskelett aufzubauen.

Die Anmelderin hat während der Arbeiten zur vorliegenden Erfindung nach den verschiedensten weiter unten näher beschriebenen Verfahren MP_{15}-Kristalle sowie Substanzen des Typs $(MP_7)_a-(P_8)_b$ synthetisch hergestellt, wobei der Parameter b wesentlich grösser als der Parameter a ist. Diese neuen Substanzen mit hohem Phosphorgehalt sind ursprünglich in Form von «Fasern», «Whiskern» oder «Bändern» erhalten worden und sind im Rahmen der vorliegenden Beschreibung kurz als MP_x bezeichnet, wobei der Parameter x einen Wert von wesentlich grösser als 15 hat. Diese Werkstoffe mit geringer Metallkonzentration werden durch Transportreaktion über die Dampfphase in Form dicker Schichten (grösser als 10 µm aus polykristallinen Fasern) und grossen Kugeln (mit einem Volumen von grösser als 1 cm^3) mit amorphem Charakter hergestellt. Die polykristallinen Fasern zeigen das gleiche morphologische Verhalten wie die KP_{15}-Whisker.

Die Struktur des ersten kristallinen MP_x-Materials (x sehr viel grösser als 15), das die Anmelderin herstellen konnte, ist von einem Phosphorgerüst bestimmt, das dem Phosphorgerüst der MP_{15}-Substanzen ähnelt.

Messungen haben gezeigt, dass die nutzbaren elektrischen und optischen Daten der kristallinen Werkstoffe MP_{15} und MP_x (mit x sehr viel grösser als 15) einander ähnlich und vergleichbar sind. Die Eigenschaften dieser Werkstoffe werden daher durch die zahlreichen kovalenten P-P-Bindungen des Phosphorgerüstes bestimmt, wobei dieses Phosphorgerüst eine Koordinationszahl von etwas kleiner als 3 aufweist. Überraschenderweise hat die Anmelderin jedoch festgestellt, dass die ausnutzbaren elektrischen und optischen Eigenschaften dieser Werkstoffe, nämlich für MP_{15} und MP_x (mit x sehr viel grösser als 15), die im kristallinen Material vorliegen, auch im entsprechenden amorphen Material erhalten bleiben.

Im Gegensatz zu anderen bislang bekannten Werkstoffen liegt in diesem Fall nämlich eine starre eindimensionale Struktur vor, die lediglich im nachstehend erläuterten Sinne als elastisch bezeichnet werden kann. Die Kristallsymmetrie der Polyphosphide ist recht gering (triklin). Offensichtlich ist dieses gering symmetrische Material beim Übergang von der kristallinen zur amorphen Struktur in der Lage, die zunehmende strukturelle Unordnung, die den amorphen Zustand kennzeichnet, anpassend aufzunehmen. Bei diesem Übergang tritt kein Auftrennen oder Aufreissen starker tetraedischer Bindungen (Koordinationszahl 4) wie im Silicium auf, da der Phosphor mit seiner wesentlich geringeren Koordinationszahl im Vergleich zu Silicium grössere strukturelle Unordnung aufnehmen kann, ohne dabei nichtabgesättigte Valenzen zu bilden. Die Polyphosphide sind ihrer Natur nach polymer. Es wird also in der Umwandlung eine amorphe polymere Struktur erhalten, die im Röntgenbeugungsspektrum keine nachweisbaren Maxima aufweist. Dennoch reichen die lokalen Ordnungsstrukturen weiter als dies in herkömmlichen amorphen Halbleitern der Fall ist. Alle Beobachtungen deuten darauf hin, dass beim Übergang von der kristallinen in die amorphe Phase bei den Polyphosphiden im strukturellen Sinne ein allmähliches Einsetzen des amorphen Zustandes eintritt, wobei dieses allmähliche Einsetzen und Eintreten in den amorphen Zustand der Grund für die Bewahrung der am kristallinen Material zu beobachtenden Eigenschaften und Kenndaten auch im amorphen Zustand der Polyphosphide ist.

Die chemische Zusammensetzung und die Struktur der Familie der Polyphosphide unterscheidet diese Substanzen deutlich von sämtlichen bislang bekannten nutzbaren Halbleitern:

Gruppe 4a	(kristallines Si, amorphes Si:H, usw.)
3a–5a (III–V)	(GaAs, GaP, InP, usw.)
2b–6a (II–VI)	(CdS, CdTe, HgCdTe, usw.)
Chalkogenide	(As_2Se_3)
1b–3a–6a	($CuInSe_2$)

Die Alkalipolyphosphide (MP_x, M = Li, Na, K, Rb, Cs; mit x = 15 und x sehr viel grösser als 15) zeichnen sich durch einen besonders hohen Phosphorgehalt aus. Substanzen mit besonders grossen Werten für x sind nahezu reiner Phosphor. Nichtsdestoweniger sind auch diese Substanzen aufgrund ihrer Kristallstruktur (zueinander parallele pentagonale Säulen oder rohrförmige Säulen) und ihrer Eigenschaften (chemische und physikalische Stabilität, Bandabstand, spezifische elektrische Leitfähigkeit, Photoleitfähigkeit) deutlich von allen bekannten Phosphormodifikationen (schwarz, weiss/gelb, rot und violett/Hittorf) unterschieden. Die strukturellen Zusammenhänge unter diesen verschiedenen Modifikationen sind nachstehend im einzelnen erörtert.

Durch die Arbeit der Anmelderin an den Polyphosphiden ist auch viel Licht in die Verhältnisse beim Phosphor selbst gekommen. Da in der Praxis häufig Missverständnisse durch uneinheitliche Nomenklaturen entstehen, ist die hier benutzte Nomenklatur im folgenden wiedergegeben:

1. Amorpher Phosphor oder roter Phosphor

Amorpher roter Phosphor ist eine Gattungsbezeichnung für alle nichtkristallinen Modifikationen des roten Phosphors, der gebräuchlicherweise durch Wärmebehandlung von weissem Phosphor hergestellt wird.

2. Violetter Phosphor

Diese mikrokristalline Form des roten Phosphors wird aus reinen Phosphorchargen, entweder weissem oder amorphem roten Phosphor, durch ausgedehnte Wärmebehandlung hergestellt.

3. Hittorf'scher Phosphor

Kristalline Form des roten Phosphors und strukturell identisch mit dem violetten Phosphor. Hittorf'scher Phosphor wird in Gegenwart eines grossen Bleiüberschusses hergestellt. Trotz dieser Unterschiede werden die Begriffe «Hittorf'scher Phosphor» und «violetter Phosphor» oft synonym verwendet. Die Kristallstruktur besteht aus Doppelschichten zueinander paralleler pentagonaler hohler Säulen mit angrenzenden Doppelschichten, in denen die Phosphorsäulen senkrecht zu den Phosphorsäulen der vorhergehenden Schicht angeordnet sind, wobei die Einheitszelle monoklin ist. Die Hittorf'schen Phosphorkristalle sind etwas grösser (ungefähr 100 µm) als die Mikrokristalle des violetten Phosphors.

4. Grosse monokline Phosphorkristalle

Selbst die grossen Phosphorkristalle mit Achsen im Bereich von einigen Millimetern weisen im wesentlichen die gleiche Struktur wie die beiden vorstehend beschriebenen kristallinen Formen des Phosphors auf. Diese unten näher beschriebenen Phosphorkristalle sind ihrer Art nach neue

Kristalle und werden durch Transport über die Dampfphase («VT») aus Alkalimetallphosphorchargen hergestellt. Der Einschluss von Alkali ist offensichtlich für die Bildung der grossen Kristalle wesentlich. Die chemische Analyse bestätigt das Vorliegen von Alkalimetallen in solchen grossen Phosphorkristallen in Konzentrationen von 500 bis 2000 ppm.

5. Verdrillte Phosphorfasern

Eine kristalline Form des Phosphors, die in den vorliegenden Unterlagen beschrieben ist und aus einer amorphen Phosphorbeschickung durch Dampftransportreaktion («VT-Behandlung») erhältlich ist. Diese Form des Phosphors weist praktisch die gleiche Struktur wie die polykristallinen MP_x «Rippen» auf.

Die vielen allotropen Formen des elementaren Phosphors sind Beweis für die Verschiedenheit und Komplexität der Bindungsverhältnisse und Strukturen, die Phosphor annehmen kann bzw. die mit Phosphor zugänglich sind. Über die genaue Wirkungsweise des Alkalimetalls bei der Entwicklung der einzelnen Phosphorstrukturen ist derzeit noch nichts bekannt, jedoch lassen die bis jetzt vorliegenden Daten erkennen, dass das Alkalimetall den Phosphor in der Weise stabilisiert, dass jeweils eine einzige bestimmte Struktur aus der Vielfalt der potentiell möglichen und verfügbaren Strukturen eingestellt und stabilisiert wird.

Ohne die Gegenwart von zumindest etwas Alkalimetall werden die folgenden unerwünschten Erscheinungen beobachtet:

A) Der Phosphor ist instabil (beispielsweise weisser Phosphor).

B) In dem Ausmass, in dem Phosphor überhaupt als einzelne Faser vorliegen kann, kann er dies nur bei hohen Temperaturen und mit einer aus dem Bereich der Mikrokristalle begrenzten Korngrösse (beispielsweise violetter Phosphor), oder

C) bei hohem Druck (beispielsweise schwarzer Phosphor).

D) Ohne die Gegenwart von Alkalimetall in einem bestimmten Ansatz wird die MP_x-Struktur nicht durch Dampfphasentransportreaktion gebildet. Statt dessen wird der Phosphor in Form der verdrillten Faser erhalten, die im Rahmen der Arbeiten zur vorliegenden Anmeldung gefunden wurde. Diese kristalline Phase ist jedoch metastabil und die Struktur ist nicht besonders gut ausgebildet, wie dies die Röntgenbeugungsspektren, das Ramanspektrum und die Photolumineszenzdaten zeigen.

Durch die Gegenwart von Alkalimetall während der Dampfphasentransportreaktion wird die Bildung streng paralleler unverdrehter Phasen gefördert. Unter diesen Bedingungen wird auch die Bildung grosser monokliner Phosphorkristalle bei unterschiedlichen Temperaturen begünstigt.

Die vorherrschende Rolle der Struktur und nicht der Zusammensetzung als die entscheidende Bestimmungsgrösse für die Eigenschaften der Substanz lässt sich daraus ablesen, dass KP_x (x sehr viel grösser als 15) Eigenschaften besitzt (Bandabstand, Photolumineszenz, Ramanspektren), die im wesentlichen den Daten von KP_{15} entsprechen, jedoch Unterschiede zu den entsprechenden Daten des monoklinen Phosphors aufweisen.

Betont sei, dass selbst kleinste Mengen Alkalimetall der Auswahl der Bildung stabiler Phosphorphasen dienen können. Offen bleibt jedoch die Frage, ob dies auch andere Elemente vermögen, die keine Alkalimetalle sind. Krebs berichtet über alkalimetallfreie Polyphosphide mit Hohlsäulenstrukturen der Formel $2b-4a-P_{14}$ (2b = Zn, Cd, Hg und 4a = Sn, Pb). Wie kommt es zur Bildung dieser Strukturen?

Es wäre denkbar, dass mit diesen Substanzen die Hohlsäulenstruktur deshalb gebildet wird, weil das Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente amphoter ist und Phosphoratome auf Phosphorplätzen ersetzen kann.

Auf der Grundlage der Ionisationsenergien der Alkalimetalle, die alle gleich oder kleiner als 5,1 eV sind, lässt sich die scheinbare Elektronenaffinität im P_{15}-Gitter, besser P_{16}-Teilgitter, berechnen. Mit diesen Ergebnissen lassen sich dann auch die scheinbaren Ionisationspotentiale für die anderen möglichen Zusammensetzungen berechnen, beispielsweise also auch für die $2b-4a-P_{14}$-Substanzen. Alle Substanzen dieser Gruppe der von Krebs untersuchten Werkstoffe weisen scheinbare Ionisationspotentiale von kleiner als oder höchstens gleich 4,8 eV auf.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der anfänglichen Erkenntnis, dass KP_{15}-Whiskereinkristalle stabile Halbleiter sind mit einem im roten Bereich liegenden Bandabstand von 1,8 eV und sowohl eine Photoleitfähigkeit als auch eine Photolumineszenz mit ausreichendem Wirkungsgrad aufweist. Diese Daten sind kennzeichnend für Halbleiter, die sich potentiell für einen praktischen Einsatz im Bereich der Elektronik und der Optik eignen. Auch die Whisker der anderen Alkalimetall enthaltenden MP_{15}-Substanzen weisen diese Kenndaten auf (M = Li, Na, Rb, Cs).

Voraussetzung für das Erkennen der potentiell nutzbaren Merkmale war die Möglichkeit der Herstellung dieser Werkstoffe in geometrischen Abmessungen und Formen, die die Herstellung entsprechender Elemente und Prüflinge ermöglichten. Bei Versuchen in dieser Richtung zeigte sich rasch, dass sich der Habitus der Kristalle nicht sonderlich gut zum Ziehen grosser Einkristalle eignet, insbesondere nicht zum Züchten von Einkristallen, die frei von Zwillingsbildungen sind. Solche grossen zwillingsfreien Einkristalle sind jedoch die Grundlage und die Voraussetzung für praktisch alle heute in der Technologie verwendbaren und eingesetzten Halbleiterbauelemente. Polykristalline Werkstoffe sind weniger geeignet, da sie selbst bei relativ grosser Korngrösse der einzelnen Kristallite Korngrösseneinflüsse aufweisen, deren physikalische und chemische Diskontinuitäten die nutzbaren Kenndaten und Eigenschaften des kristallinen Materials ungünstig beeinflussen.

Im folgenden sind Verfahren zur Herstellung der Polyphosphide mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und morphologischen Kenndaten beschrieben.

A. Synthese in kondensierter Phase (CP)

Hiermit ist ein Verfahren gemeint, bei dem eine Ausgangsbeschickung zunächst isotherm aufgeheizt, dann bei konstanter Temperatur getempert und anschliessend wieder abgekühlt wird, wobei diese Wärmebehandlung in einem Behälter mit kleinstmöglichem Volumen durchgeführt wird. Unter diesen Bedingungen findet praktisch kein Transport über die Dampfphase statt. Nach diesem Verfahren («CP») wird kristallines und polykristallines MP_{15} in Substanz hergestellt.

B. Synthese durch Transport über die Dampfphase unter Verwendung einer einzelnen Quelle (1S-VT)

Das Ausgangsreaktionsgemisch ist in einer Zone eines evakuierten Rohres angeordnet, die auf eine Temperatur Tc erwärmt wird, die grösser als eine Temperatur Td ist, wobei Td die Temperatur oder Temperaturen einer oder mehrerer anderer Zonen des evakuierten Rohres ist, wo sich das Zielprodukt aus der Dampfphase niederschlägt. Nach diesem Verfahren lassen sich herstellen: Kristallines MP_{15}; kristallines, polykristallines (in Substanz und in Form dünner Schichten) und in Substanz amorphes MP_x mit grossen Wer-

ten für x; monokliner Phosphor; sternförmiges Fasermaterial; und verdrillte Phosphorfasern.

C. Synthese durch Transport über die Dampfphase unter Verwendung von zwei verschiedenen Quellen (2S-VT)

Die Ausgangssubstanzen, mit denen eine evakuierte Reaktionskammer beschickt wird, sind physikalisch voneinander getrennt, wobei die Niederschlagszone für das Produkt zwischen den beiden Quellzonen angeordnet ist. Die beiden Quellen werden auf Temperaturen erwärmt, die grösser als die Temperaturen der Niederschlagszone sind, um zumindest amorphes Material zu erhalten; (vgl. unten). Dabei braucht die Niederschlagszone nicht die kälteste Zone im System zu sein, jedoch sollte die kälteste Zone im Reaktor lediglich eine einzige Komponente der Dampfphase kondensieren können. 2S-VT war das erste Verfahren, das zur Herstellung dünner amorpher Schichten von KP_{15} diente. Polykristalline und amorphe dünne Schichten von MP_{15} und dünne polykristalline Schichten und amorphe Substanz von MP_x mit hohen x-Werten können auf diese Weise hergestellt werden.

D. Abschrecken aus der Schmelze

Eine Ausgangsbeschickung wird in einem verschlossenen und evakuierten Rohr erwärmt (möglichst isotherm), und zwar auf eine Temperatur, die grösser ist als der endotherm durch die Differentialthermoanalyse bestimmte Schmelzpunkt. Die Beschickung wird einige Zeit auf dieser Temperatur gehalten. Anschliessend wird das Rohr aus dem Ofen genommen und rasch abgekühlt. Auf diese Weise ist ein CsP_7-Glas hergestellt worden.

E. Schnellverdampfung

Das pulvrige Beschickungsmaterial wird unter langsam strömendem Argon in ein Aufnahmegefäss gegeben, das mit Hochfrequenz im Bereich der Radiofrequenzen beheizt wird. Die Temperatur des Auffanggefässes wird auf Temperaturen grösser als ungefähr 800 °C gehalten. Innerhalb des Gefässes wird das aufgegebene Material durch ein Labyrinth geführt, in dem es zumindest theoretisch mit den heissen Oberflächen in Berührung gelangt. Dabei soll die Beschickung rasch und vollständig in der Weise verdampft werden, dass der entstehende Dampfstrom die gleiche Zusammensetzung wie das aufgegebene Pulver hat. Der Dampfstrom wird dann in eine evakuierte Kammer geleitet, in der es auf kältere Oberflächen trifft, an denen sich das Produkt kondensiert. Auf diese Weise sind amorphe Schichten erhältlich.

F. Chemische Niederschlagsreaktion aus der Dampfphase (CVD)

Diese Bezeichnung wird allgemein für ein Verfahren zur Herstellung von Werkstoffen verwendet, bei dem mindestens zwei Ausgangskomponenten im dampfförmigen Zustand, in dem sie chemisch miteinander zu den Zielprodukten reagieren sollen, vermischt werden. So haben die Anmelder K und P_4 unabhängig voneinander und dosiert in Öfen gegeben, wo sie rasch verdampften und von einem Argonstrom in kühlere Zonen des Reaktors mitgenommen wurden. Dort schlug sich die Substanz der miteinander vermischten Dampfströme als chemisches Reaktionsprodukt und Zielprodukt in kondensierter Phase nieder.

Die Bedeutung des Niederschlagens aus der Dampfphase nach chemischer Reaktion in der Dampfphase (CVD) liegt darin, dass sich dieses Verfahren bestens für den technischen Massstab und für eine Dotierung in situ eignet, also für eine Dotierung des Zielprodukts gleichzeitig mit dessen Herstellung. Nach diesem Verfahren wurden im Rahmen der vorliegend ausgeführten Versuche dünne KP_{15}-Schichten hergestellt.

G. Niederschlagen aus einem Molekülstrom (MFD)

Dieses Dampfphasen-Transportverfahren ist ein Verfahren, bei dem die Ausgangssubstanz aus mehreren Quellen verdampft wird und das im wesentlichen einer Kombination des Verfahrenstyps 2S-VT und einem epitaktischen Aufwachsen aus einem Molekülstrahl («MBE») entspricht. Unabhängig erhitzte Verdampfungsquellen werden zur Verdampfung der Ausgangssubstanz eingesetzt, wobei der Strom der verdampften molekularen Teilchen oder Bruchstücke mit einer im Verfahren vom Typ 2S-VT nicht erreichbaren Weise so gesteuert wird, dass der molekulare Strom das ebenfalls unabhängig geheizte Substrat in exakt vorbestimmten Raten erreicht. Das Niederschlagen erfolgt in einer evakuierten Kammer, wobei das Fortschreiten der aktuellen Kondensation aus der Dampfphase in einer im Verfahren vom Typ 2S-VT ebenfalls nicht erreichten Weise überwacht wird. Die Reaktionskammer kann dabei entweder hermetisch verschlossen oder zur Überwachung des Dampfdruckes kontinuierlich evakuiert sein.

Eine grosse Vielfalt von Polyphosphiden unterschiedlichster physikalischer Formen und chemischer Zusammensetzungen wurden zu Beginn der Untersuchungen der Anmelderin hergestellt.

Im Verlaufe der Arbeiten hat sich das Interesse aus Gründen der praktischen Anwendung von der Einkristallzüchtung auf die Herstellung amorpher Werkstoffe sowohl in Substanz als auch in Form grossflächiger dünner Schichten verlegt.

Unter allen MP_{15}-Werkstoffen ist KP_{15} ein kristalliner Werkstoff mit hohem Phosphorgehalt, der im K-P-System der MP_x-Systeme mit x-Werten von gleich oder grösser als 7 durch seine Kenndaten als ungewöhnlich auffällt. (Im Gegensatz dazu bilden die anderen Alkalimetalle mit Phosphor lediglich Substanzen, in denen x den Wert 7 oder 11 hat, beispielsweise CsP_7, NaP_7, RbP_{11}, u.a.). KP_{11} und KP_7 sind als Substanzen festester Chiometrie nicht isolierbar. Aus diesem Grunde kann das K-P-System einfacher überwacht und gesteuert werden als andere Alkalimetall-Phosphor-Systeme, in denen sich mehrere verschiedene, stychometrisch zusammengesetzte Substanzen bilden können.

Nach dem Verfahren der Verdampfung unter Verwendung einer einzigen Verdampfungsquelle wurden zur näheren Erforschung der Eigenschaften der Polyphosphide Kaliumpolyphosphidwhisker mit einer Länge von ungefähr 1 cm hergestellt. Durch Röntgenbeugungsuntersuchungen wird sichergestellt, dass die erhaltenen und vermessenen Einkristalle tatsächlich KP_{15}-Kristalle sind. Auch wird das halbleitende Verhalten dieser Whisker geprüft. Wenn die so hergestellten Whisker bei 4 K mit einem Argonlaser belichtet werden, tritt eine Photolumineszenz auf, die beim Vermessen einer emittierten Energie von 1,8 eV entspricht. Dieser Wert deutet darauf hin, dass für den untersuchten Werkstoff ein Bandabstand in eben diesem Energiebereich zu erwarten ist.

Zur Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit dieser Whisker werden elektrische Anschlussdrähte mit Silber-Kontaktpasten befestigt. Die sichere Kontaktgabe von den Zuleitungen über die Silberpaste zum Kristall wird während der Leitfähigkeitsmessung mikroskopisch überwacht. Dabei zeigt sich in überraschender Weise, dass beim Verschieben der überwachten Kristalle im Mikroskop und damit bei einer Veränderung der Belichtung der Kristalle unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten gemessen werden. Genaue Messungen haben ein Photoleitfähigkeitsverhältnis von 100 ergeben, während die spezifische elektrische Leitfähigkeit der unbeleuchteten Whisker ungefähr 10^{-8} $(Ohm \cdot cm)^{-1}$ beträgt. Zur Bestimmung des Bandabstandes des Whiskermaterials wurden dann die spezifische elektrische Photoleitfähigkeit als Funktion der Wellenlänge, die

optische Absortption als Funktion der Wellenlänge und die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Whisker gemessen. All diese Messungen bestätigten die Photolumineszenzmessungen bei 4 K dahingehend, dass das Whiskermaterial einen Bandabstand von ungefähr 1,8 eV besitzt. Auf diese Weise konnte gesichert werden, dass die KP_{15}-Whiskerkristalle in den Kreis der potentiell nutzbaren Halbleiterwerkstoffe einzuordnen waren. Auf der Innenwand eines Quarzrohrs wird während der Herstellung der KP_{15}-Whisker durch Dampfphasentransport eine amorphe Beschichtung gebildet. Auch für diese amorphe Schicht werden ein Bandabstand in der Grössenordnung von 1,8 eV und ein Photoleitfähigkeitsverhältnis in der Grössenordnung von ungefähr 100 gemessen. Ebenso wie die kristallinen Whisker weist die amorphe Schicht eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von ungefähr 10^{-8} $(Ohm \cdot cm)^{-1}$ auf. Auf diese Weise konnte experimentell gesichert werden, dass auch das amorphe Material ein zumindest potentiell ausnutzbares Halbleitermaterial ist.

Der Anmelderin stellte sich sodann die Frage, ob KP_{15} auch in Form grösserer Einkristalle wie beispielsweise Silicium gezüchtet werden konnte und in dieser Form der Herstellung von Halbleitermaterial zugänglich wäre. Untersucht wurde weiterhin, ob polykristalline oder amorphe Schichten von KP_{15} reproduzierbar herstellbar und zur Produktion von Halbleitern geeignet und nutzbar wären. Sodann musste das während der Dampfphasentransportversuche hergestellte Material exakt analysiert und identifiziert werden und musste die Frage geklärt werden, ob auch analoge Werkstoffe die gleichen praktisch nutzbaren Kenndaten aufweisen würden.

Nach zahlreichen Dampfphasen-Transportversuchen musste die Anmelderin dann mit Erstaunen feststellen, dass die bei Verwendung nur einer einzigen, Kalium und Phosphor im Gemisch miteinander enthaltenden Verdampfungsquelle erhaltenen Substanzen, die durch Erhitzen der Quelle und Kondensieren des Reaktionsproduktes aus der Dampfphase am anderen Ende eines geschlossenen Reaktionsrohres erhalten wurden nicht der Zusammensetzung KP_{15} entsprachen, sondern aufgrund der durchgeführten chemischen Nassanalyse der Zusammensetzung KP_x entsprachen, wobei x nach den nassanalytischen Ergebnissen im Bereich von ungefähr 200 bis zu ungefähr 10 000 lag.

Die daran anschliessenden intensiven systematischen Untersuchungen der Anmelderin haben zu dem überraschenden Ergebnis geführt, dass die Affinität des Phosphors zum Kalium oder einem beliebigen anderen Alkalimetall bei Dampfphasentransportreaktionen unter Verwendung einer einzigen Verdampfungsquelle zum anfänglichen Niederschlagen von MP_{15} als dem stabilsten Polyphosphid führt. In Gegenwart von überschüssigem Phosphor jedoch bildet sich dann als Kondensat eine neue Form des Phosphors, die der chemischen Zusammensetzung MP_x mit x-Werten von sehr viel grösser als 15 entsprechen. Diese neuen Formen des Phosphors weisen überraschenderweise die gleichen elektronischen Kenndaten und Qualitäten wie KP_{15} auf und sind insgesamt als wertvolle Halbleiterstoffe einzuordnen.

Die intensiv durchgeführten Versuche zur Herstellung dünner Schichten von polykristallinem und amorphem KP_{15} und der analogen Substanzen mit anderen Alkalimetallen haben ergeben, dass sich solche Schichten nicht herstellen liessen, wenn die Ausgangssubstanzen im Gemisch miteinander für die Durchführung der Dampfphasentransportreaktion aus einer einzigen Verdampfungsquelle verdampft wurden. Aus diesem Grunde hat die Anmelderin ein Verfahren zur Synthese der Substanzen durch Dampfphasentransportreaktion entwickelt, bei der die Ausgangssubstanzen aus zwei voneinander getrennten Verdampfungsquellen verdampft werden. Nach diesen Verfahren werden also das Alkalimetall und der Phosphor getrennt voneinander und unabhängig voneinander erwärmt und aus unabhängig voneinander angeordneten Quellen verdampft. Bei gleichzeitiger Steuerung und Regelung der Temperatur einer thermisch getrennten dazwischenliegenden Niederschlagszone können dünne MP_{15}-Schichten in polykristalliner und amorpher Form erhalten werden, wobei in der vorstehenden Formel M ein beliebiges Alkalimetall sein kann. Mit diesem Zweiquellenverfahren konnten auch dünne Schichten von polykristallinem und dicke Schichten von amorphem Phosphorwerkstoff der neuen Form hergestellt werden sowie andere offensichtlich polymere Werkstoffe der Formel MP_x, in der M ein Alkalimetall ist und x einen Wert hat, der sehr viel grösser als 15 ist.

Auch wurden die Verfahren der extrem raschen Verdampfung, des Niederschlagens nach chemischer Reaktion aus der Dampfphase und des Niederschlagens unter Verwendung eines Molekülstroms zur Herstellung der Werkstoffe eingesetzt.

Zur Kennzeichnung aller Polyphosphide gemäss der Erfindung wird die einheitliche allgemeine chemische Formel MP_x verwendet. Praktisch verwertbare Halbleiter werden für Werte des Parameters x im Bereich von 7 bis unendlich erhalten. Bekannt sind dabei diejenigen Alkalimetallpolyphosphide, denen die chemischen Formeln MP_7, MP_{11} und MP_{15} entsprechen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung erstmals beschrieben und neu sind Substanzen der allgemeinen chemischen Formel MP_x, in denen der Parameter x Werte von sehr viel grösser als 15 aufweist.

Auch zur Herstellung dieser Substanzen werden Dampfphasentransportreaktionen eingesetzt, bei denen eine einzige Verdampfungsquelle zur Verdampfung der Ausgangssubstanzen dient. Durch Regeln der Niederschlagstemperatur und insbesondere durch Konstanthalten der Niederschlagstemperatur über grössere Niederschlagsflächen werden diese prinzipiell bekannten Verfahren jedoch entscheidend verbessert. Dadurch können auch grossflächige dicke Schichten und kugelförmige Substanzen in polykristalliner und amorpher Form mit der chemischen Zusammensetzung MP_x erhalten werden, in denen x Werte von sehr viel grösser als 15 hat.

Grosse Mengen von kristallinem und polykristallinem Material der chemischen Zusammensetzung MP_{15}, wobei M ein Alkalimetall ist, sind in der Weise hergestellt worden, dass stöchiometrische Anteile an Alkalimetall und Phosphor miteinander vermischt und isotherm erhitzt wurden. Dieses Verfahren zur Herstellung von kondensierten Phasen führt zu hervorragendem Material der Zusammensetzung MP_x mit Werten des Parameters x im Bereich von 7 bis 15. Dieses Verfahren lässt sich gut in Dampfphasentransportreaktoren mit einer Verdampfungsquelle durchführen. Dieses Verfahren kann dadurch wirksamer gestaltet werden, dass vor der Beschickung der Verdampfungsquelle das Alkalimetall und der Phosphor in einer Kugelmühle homogen miteinander vermischt und vermahlen werden. Dabei wird die Kugelmühle zum Mischen vorzugsweise auf eine Temperatur im Bereich um 100 °C erwärmt. Dabei werden überraschenderweise relativ stabile Pulvergemische erhalten.

Die Produktuntersuchungen haben gezeigt, dass alle Polyphosphide mit Strukturen, die durch parallele Hohlsäulen gekennzeichnet sind, Bandabstände im Bereich von 1,8 eV, Photoleitfähigkeitsverhältnisse von sehr viel grösser als 5 mit gemessenen Verhältnissen im Bereich von 100 bis 10 000 und eine geringe Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-9} $(Ohm \cdot cm)^{-1}$ aufweisen.

In allen Polyphosphiden beherrschen und bestimmen die drei kovalenten homoatomaren Phosphor-Phosphor-

Bindungen auf der überwiegenden Mehrzahl aller Phosphorplätze die elektrischen Leitungspfade durch die Struktur und sind wesentlich wichtiger als alle anderen Bindungen, wobei die Phosphor-Phosphor-Bindungen insgesamt Halbleitereigenschaften begründen.

Alle miteinander vernetzten und durch kovalente Bindungen miteinander verbundenen Phosphoratome des Werkstoffs bilden gemeinsam den vorherrschenden elektrischen Leitungspfad durch den Werkstoff, wobei die durch Parallelität der Ausrichtung gekennzeichneten kristallinen Nahordnungsbereiche zu den guten Halbleitereigenschaften Anlass geben. Die Phosphoratome sind in diesen Strukturen dreiwertig, wobei die Verkettung der Atome zur Bildung von Spiralen oder Säulen mit einem innenliegenden Hohlkanal führt. Die Alkalimetallatome, wenn diese in der Struktur vorliegen, verbinden die einzelnen Kettenabschnitte der Struktur miteinander. Auch andere Atome als Phosphor, insbesondere wenn diese dreiwertig sind und zur Ausbildung von drei kovalenten homoatomaren Verbindungen in der Lage sind, sollten ebenfalls Halbleiter dieser Art bilden können.

Die Erfindung betrifft also neue Formen von Phosphor und Verfahren zu deren Herstellung, feste Schichten aus amorphem oder polykristallinem MP_x und Verfahren sowie eine Vorrichtung zu deren Herstellung, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Metallphosphiden durch Dampfphasentransportverfahren mit mehreren geregelten Temperaturen bei Verwendung einer einzigen Verdampfungsquelle, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Polyphosphiden mit hohem Phosphorgehalt durch Dampfphasentransportverfahren unter Verwendung mehrerer voneinander getrennter Verdampfungsquellen, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von MP_{15} in polykristalliner Form durch Festkörperreaktionen, Halbleiterbauelemente, die Polyphosphidgruppen mit mindestens sieben kovalent untereinander verbundenen und in pentagonalen Hohlsäulen angeordneten Phosphoratomen enthalten und einen Bandabstand von grösser als 1 eV und ein Photoleitfähigkeitsverhältnis im Bereich von 100 bis 10 000 aufweisen, Halbleiterbauelemente, die eine Substanz der Zusammensetzung MP_x enthalten, in der M ein Alkalimetall ist und x grösser als 6 ist, und Werkstoffe mit Bandabständen von grösser als 1 eV und Photoleitfähigkeitsverhältnissen von 100 bis 10 000, Halbleiterbauelemente, hergestellt aus einem Werkstoff, der sehr grosse Anteile eines kettig vernetzte kovalent gebundene dreiwertige Atome, vorzugsweise Phosphoratome enthaltenden Materials besteht, bei dem die kettig verbundenen Atome durch mehrere kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind und eine Nahordnung aufweisen, die Schichten von verketteten Atomen enthält, die in jeder der Schichten parallel zueinander angeordnet sind und wobei die Schichten untereinander ebenfalls parallel zueinander angeordnet sind, und die Verkettungen vorzugsweise pentagonale Hohlsäulen bilden, Halbleiterbauelemente, die ein Alkalimetall und die vorstehend genannten verketteten Strukturen enthalten, bei denen die Zahl der aufeinanderfolgenden kovalenten verketteten Bindungen so ausreichend grösser als die Anzahl der nicht in der Kette liegenden Bindungen ist, dass das Material halbleitend ist, Halbleiterbauelemente, hergestellt aus Verbindungen, die zumindest zwei verkettete Baugruppen enthalten, von denen jede ein Gerüst aus zumindest 7 kovalent miteinander verketteten Atomen, vorzugsweise Phosphoratomen, und Alkalimetallatomen besteht, die elektrisch leitend das Gerüst einer Baueinheit mit dem Gerüst einer anderen Baueinheit verbindet, Sperrschichtbauelemente, Verfahren zur Herstellung solcher Halbleiterbauelemente, Verfahren zur Dotierung solcher Halbleiterbauelemente, Verfahren zur Leitung eines elektrischen Stroms und schliesslich Verfahren zur Erzeugung elektrischer Potentialdifferenzen unter Verwendung solcher Vorrichtungen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat die Anmelderin erstmals auch grosse monokline Phosphoreinkristalle hergestellt. Diese Kristalle werden durch die Dampfphasentransporttechnik erhalten, und zwar ausgehend von MP_{15}-Beschickungen oder Beschickungen in Form von Mischungen aus M und P mit vielfältigen Variationen des Konzentrationsverhältnisses (M-P). Überraschenderweise enthalten diese grossen monoklinen Phosphoreinkristalle beachtliche Anteile an Alkalimetallen (500 bis 2000 ppm wurden beobachtet). Dabei können unter gleichen Bedingungen diese Kristalle nicht gezüchtet werden, wenn kein Alkalimetall in der Beschickung vorliegt.

Für diese grossen Phosphorkristalle werden zwei verschiedene Kristallhabitus beobachtet.

Die Kristalle des einen Habitus weisen die in Fig. 39 gezeigte pyramidenstumpfförmige Kristallform auf. Diese Kristalle sind besonders schwer zu spalten. Der andere Habitus entspricht der in Fig. 40 gezeigten plättchenförmigen Kristallausbildung, die leicht spaltbar ist.

Die grössten Kristalle wurden in dem in Fig. 39 gezeigten Habitus gezüchtet und wiesen Abmessungen der Grössenordnung 4 mm · 3 mm · 2 mm (Höhe) auf. Die grössten Kristalle, die in dem in Fig. 40 gezeigten Habitus erhalten werden konnten, sind ungefähr quadratisch, haben eine Kantenlänge von ungefähr 4 mm und eine Stärke von 2 mm.

Die Kristalle haben in der Reflexion metallisches Aussehen und sind in der Transmission dunkelrot. Die chemische Analyse zeigt, dass die Kristalle im Bereich von 500 bis 2000 ppm Alkalimetall enthalten. Die von polykristallinen Pulverproben erhaltenen Röntgenbeugungsdiagramme, die Raman-Spektren und die Differentialthermoanalyse weisen alle zumindest im wesentlichen übereinstimmende Strukturen und Daten wie der bekannte Hittorf'sche Phosphor auf.

Das Photolumineszenzspektrum der in Gegenwart von Cäsium gezüchteten Kristalle (Fig. 41) und der in Gegenwart von Rubidium gezüchteten Kristalle (Fig. 42) zeigen Lumineszenzmaxima bei 4019 cm^{-1} bzw. bei 3981 cm^{-1}. Daraus berechnet sich ein Bandabstand von ca. 2,1 eV bei Raumtemperatur für diese monokline Form des Phosphors.

Die so erhaltenen Kristalle können beispielsweise für die folgenden Anwendungen eingesetzt werden: als Phosphorquelle; als optische Rotatoren im roten und infraroten Bereich des Spektrums, wobei zu berücksichtigen ist, dass diese Kristalle doppelbrechend sind; als Substrate für die Züchtung von III—V Halbleiterwerkstoffen wie beispielsweise Indiumphosphid und Galliumphosphid. Der Werkstoff dieser Art kann in Lumineszenzbildschirmen oder in Lasern eingesetzt werden.

Aus derselben Beschickungscharge werden bei etwas geringerer Temperatur sternförmige fasrige Kristalle der in den Figuren 44 und 45 gezeigten Art niedergeschlagen.

Schliesslich wurde neben zahlreichen anderen Versuchen durch Dampfphasentransportreaktion ein Kristall eines allotroben Phosphors gezüchtet, der die in Fig. 46 gezeigten verdrillten oder verdrehten Phosphorfasern aufweist.

Die Polyphosphide gemäss der Erfindung können als Flammhemmer und verstärkende Füllstoffe in Kunststoffen verwendet werden, als Gläser und in Form anderer Werkstoffe. Die verdrehten säulenförmigen Kristalle und die sternförmigen fasrigen Kristalle sollten sich insbesondere zur Verstärkung von Verbundmaterial eignen, da sie bestens prädestiniert sind, eine bündige Verbindung mit einem umgebenden Material einzugehen. Dagegen sollten die Kristallplättchen dort mit besonderem Vorteil einsetzbar sein, wo zur Zeit Glasfaserscheiben verwendet werden.

Die schichtförmigen Werkstoffe gemäss der Erfindung werden als Überzüge und Beschichtungen wegen ihrer chemischen Stabilität, als Flammhemmer und als Mittel zur optischen Vergütung eingesetzt.

Die Erfindung ist im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit den Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 in schematischer Darstellung und teilweise im Schnitt eine Vorrichtung zur Durchführung der Dampfphasentransportreaktion mit einer einzigen Verdampfungsquelle;

Fig. 2 eine schematische Darstellung eines Teils des Dampfphasentransportreaktors nach Fig. 1;

Fig. 3 in schematischer Darstellung eine weitere einfache Vorrichtung zur Durchführung der Dampfphasentransportreaktion;

Fig. 4 eine schematische Darstellung des Phosphorteilgitters von MP_{15} (M = Alkalimetall) basierend auf der Computerauswertung von Röntgenbeugungsdiagrammen;

Fig. 5 das Phosphorteilgitter von KP_{15}, ebenfalls auf der Grundlage von computerausgewerteten Röntgenbeugungsdiagrammen, aus dem erkennbar ist, wie die kovalenten Phosphorbindungen in der Anordnung der Fig. 4 pentagonale Säulenstrukturen mit innenliegendem Hohlkanal bilden, wobei in der Fig. 5 ein Querschnitt senkrecht zur Achse der pentagonalen Säulen dargestellt ist;

Fig. 6 eine Darstellung der in Fig. 5 gezeigten Art, wobei die pentagonalen Phosphorsäulen jedoch im Axialschnitt dargestellt sind;

Figuren 7 und 8 in vergrösserter Darstellung Mikrophotographien von KP_{15}-Kristallwhiskers;

Fig. 9 das schematische Röntgenbeugungsdiagramm von polykristallinem KP_{15};

Fig. 10 das schematische Röntgenbeugungsdiagramm von polykristallinem KP_x, wobei x sehr viel grösser als 15 ist;

Fig. 11 in schematischer Darstellung ein experimentellen Zwecken dienendes Reaktorrohr für die Dampfphasentransportreaktion mit zwei Verdampfungsquellen;

Fig. 12 den Temperaturverlauf im Reaktor gemäss Fig. 11;

Fig. 13 den Verlauf des Konzentrationsverhältnisses von Phosphor zu Kalium in dem in Fig. 11 gezeigten Versuchsreaktor;

Fig. 14 in schematischer Darstellung eine Vorrichtung zur Durchführung der Dampfphasentransportreaktion unter Verwendung von zwei Verdampfungsquellen;

Fig. 15 in schematischer Darstellung eines der Elemente der in Fig. 14 gezeigten Vorrichtung;

Fig. 16 eine schematische Darstellung eines weiteren Reaktionsrohres für die Durchführung der Dampfphasentransportreaktion unter Verwendung von zwei Verdampfungsquellen;

Fig. 17 in schematischer Darstellung eine Kugelmühle, wie sie zur Realisierung der Erfindung vorteilhaft einsetzbar ist;

Figuren 18, 19 und 20 rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer dünnen Schicht einer neuen Form von Phosphor MP_x mit x sehr viel grösser als 15;

Fig. 21 die Mikrophotographie einer geätzten amorphen Oberfläche eines solchen MP_x-Materials mit grossen x-Werten, wobei das Material durch Dampfphasentransportreaktion unter Verwendung einer einzigen Quelle hergestellt worden ist;

Fig. 22 eine Mikrophotographie einer geätzten amorphen Oberfläche eines MP_x-Werkstoffs mit grossen Werten für x, hergestellt durch Dampfphasentransportreaktion unter Verwendung von zwei Verdampfungsquellen;

Fig. 23 eine Mikrophotographie der in Fig. 22 abgebildeten Oberfläche;

Fig. 24 eine Mikrophotographie einer geätzten Oberfläche senkrecht zu der in den Figuren 22 und 23 gezeigten Oberfläche;

Fig. 25 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der oberen Oberfläche einer dünnen amorphen KP_{15}-Schicht, die durch Dampfphasentransportreaktion mit zwei Verdampfungsquellen hergestellt worden ist.

Fig. 26 eine schematische Darstellung einer verschliessbaren Ampulle zur Herstellung von monoklinem Phosphor;

Fig. 27 eine Mikrophotographie eines Kristalls von monoklinem Phosphor;

Fig. 28 ebenfalls eine Mikrophotographie eines monoklinen Phosphorkristalls;

Fig. 29 das Photolumineszenzspektrum eines monoklinen Phosphorkristalls;

Fig. 30 ein Diagramm der in Fig. 29 gezeigten Art zur Darstellung des Photolumineszenzverhaltens eines monoklinen Phosphorkristalls;

Fig. 31 das Raman-Spektrum eines monoklinen Phosphors;

Figuren 32 und 33 sind rasterelektronenmikroskopische Mikroaufnahmen einer weiteren neuen Form des Phosphors;

Fig. 34 die rasterelektronenmikroskopische Mikrophotographie einer dritten neuen Phosphorform;

Fig. 35 in Seitenansicht und schematischer Darstellung eine Vorrichtung zur sofortigen Substanzverdampfung;

Fig. 36 einen Schnitt nach 48–48 in Fig. 35;

Fig. 37 einen Querschnitt nach 49–49 in Fig. 36 und

Fig. 38 in schematischer Darstellung eine Vorrichtung zur Durchführung von Synthesen durch Niederschlagen des Produktes nach chemischer Reaktion aus der Dampfphase.

Bei den Figuren sind soweit möglich für gleiche Teile gleiche Bezugszeichen verwendet.

Die Werkstoffe mit hohen Phosphorkonzentrationen gemäss der Erfindung, die beispielhaft anhand der hochphosphorhaltigen Polyphosphide MP_{15}, wobei M ein Alkalimetall ist, und neuer Formen des Phosphors erläutert werden, weisen offensichtlich alle ähnliche Nahordnungsstrukturen auf, und zwar gleichgültig, ob die Substanzen einkristallin, polykristallin oder amorph vorliegen. Offensichtlich liegen sowohl in den kristallinen als auch in den amorphen MP_{15}-Formen als Nahordnungsbereich längliche Phosphorsäulen mit im wesentlichen hohler Seele vor, die in der in den Figuren 4, 5 und 6 gezeigten Weise pentagonale Querschnitte aufweisen. Alle diese pentagonalen Säulen sind im Nahbereich zumindest im wesentlichen parallel zueinander angeordnet, wobei MP_{15}-Doppelschichten der pentagonalen Phosphorsäulen entstehen, in denen die pentagonalen Phosphorsäulen untereinander durch Alkalimetallatome zusammengehalten werden, die auf Zwischengitterplätzen sitzen. Bei den neuen Phosphorformen, die ähnliche Strukturen aufweisen, fehlen viele, wenn nicht die meisten Alkalimetallatome. Es zeigt sich jedoch, dass eine neue Phosphorform, die in Gegenwart geringer Mengen Alkalimetallatome aus der Dampfphase gebildet wird, die gleiche Struktur wie MP_{15} bildet. Ein weiter unten näher diskutiertes Experiment zeigt, dass zumindest eine Form dieses neuen Phosphors durch Aufwachsen auf einer MP_{15}-Schicht erhalten werden kann. Dabei kann die MP_{15}-Substanz als Träger dienen, der das Weiterwachsen der neuen Phosphorform strukturell leitet. Alle bislang untersuchten Werkstoffe, die diese insgesamt zueinander parallelen pentagonalen Phosphorsäulen als Strukturmerkmale aufweisen, besitzen einheitlich einen Bandabstand im Bereich von 1,4 bis 2,2 eV, wobei die Bandabstände der überwiegenden Mehrzahl der untersuchten Strukturen bei 1,8 eV liegt. Die Photoleitfähigkeitsverhält-

nisse liegen im Bereich von 100 bis 10 000. Es zeichnet sich daher ab, dass alle Alkalimetallpolyphosphide mit hohen Phosphorkonzentrationen, nämlich die Polyphosphide von MP_7 bis zu MP_{15} und komplexeren Formen darüber hinaus sowie gemischte Polymere von MP_{15} sowie die neuen, hier erstmals beschriebenen Phosphorformen (MP_x mit x sehr viel grösser als 15), die alle die gleiche Struktur zueinander paralleler pentagonaler Phosphorsäulen besitzen, dann, wenn solche Substanzen stabil sind, technisch nutzbare Halbleiterwerkstoffe zu liefern in der Lage sind, wobei diese Substanzen dann den Einschluss von Störelementen ausschliessen würden, die als Ladungsträgerfallen wirken würden, zur Bildung von Korngrenzen Anlass gäben oder in anderer Weise den Halbleiterwerkstoff ungünstig verändern würden.

Die Untersuchungen der Anmelderin zeigen, dass in all diesen Werkstoffen mit insgesamt parallelen pentagonalen Struktursäulen die kontinuierlich aufeinanderfolgenden vielen kovalenten Phosphor-Phosphor-Bindungen der Phosphorsäulen in grösserer Anzahl vorliegen als andere Bindungen und daher den primären elektrischen Leitungspfad sowohl für die Elektronen als auch für die Löcher bildet, so dass von allen Substanzen mit dieser Struktur grundsätzlich gute Halbleitereigenschaften erwartet werden können. Die Untersuchungen haben ferner zu der Erkenntnis geführt, dass die Gegenwart von Alkalimetallen in der Einwaage des Ausgangsproduktes, und zwar selbst, wenn diese Alkalimetalle in den neuen, hier beschriebenen Phosphorformen nur in Spuren vorliegen, das Wachstum der Substanzen in Formen fordern, die die gleichen strukturellen und elektronischen Eigenschaften wie KP_{15} oder monokliner Phosphor aufweisen und beibehalten, und zwar je nach Abhängigkeit der Bedingungen, unter denen die Substanzen niedergeschlagen werden.

Die Polyphosphide wie sie im Rahmen der Erfindung beschrieben sind, müssen ein Alkalimetall enthalten. Einige der neuen Phosphorformen müssen in der Gegenwart kleinerer Mengen, wenn nicht gar unmessbar kleiner Mengen eines Alkalimetalls hergestellt werden. Dies schliesst jedoch nicht aus, dass auch andere Metalle in kleineren Anteilen vorliegen können, beispielsweise gezielt und kontrolliert zugesetzte Dotierungsmittel oder Verunreinigungen.

KP_{15} und eine der neuen Phosphorsäulen wurden zunächst in der nachstehend beschriebenen Weise hergestellt.

In der in Fig. 1 gezeigten Weise wird ein mit zwei Temperaturzonen betreibbarer Ofen 10 benutzt, dessen äusserer Eisenmantel 12 mit einer Wärmeisolation 14, beispielsweise Asbest umwickelt ist.

Als Ausgangssubstanz 36 wird ein Gemisch aus Phosphor und Kalium im Molverhältnis von 12 zu 1 eingesetzt. So werden beispielsweise 5,5 g roter Phosphor und 0,6 g Kalium unter Stickstoff in ein Glasrohr 32 eingebracht. Zuvor wird der Phosphor wiederholt mit Aceton gewaschen und dann an der Luft getrocknet. Der Waschvorgang ist jedoch nicht obligatorisch, sondern kann wahlweise, gegebenenfalls auch mit einem anderen Lösungsmittel, durchgeführt werden.

Nach der Beschickung mit dem Ausgangsgemisch 36 wird das Reaktorrohr 32 evakuiert, in diesem Fall auf 10^{-4} mbar, abgeschmolzen und anschliessend in den Ofen 10 eingebracht. Dabei wird das Rohr 32 in der Weise leicht geneigt im Ofen angeordnet, dass die Beschickung mit den zu verdampfenden Ausgangssubstanzen 36 tiefer als der in der Fig. 1 linksliegend gezeigte Kopf des Rohres liegen. Über Zuleitungen 24 und 26 werden die Zonen des Ofens mit elektrischer Energie beaufschlagt, und zwar in der Weise, dass der Temperaturgradient von der Heizzone 28 zur Heizzone 30 von beispielsweise 650 °C bis auf 300 °C abfällt. Dabei befindet sich der Teil des Reaktorrohres im Bereich der höheren Temperaturzone 28, in dem die Ausgangssubstanzen 36 angeordnet sind.

Wenn der Ofen 10 unter den genannten Bedingungen eine ausreichend lange Zeit, beispielsweise ungefähr 42 Stunden, betrieben worden ist, wird die Zufuhr der elektrischen Energie über die Zuleitungen 24 und 26 unterbunden und kühlt das Rohr 32 allmählich ab. Nach dem Erreichen der Umgebungstemperatur wird das Rohr 32 unter Stickstoffatmosphäre geöffnet und wird der Inhalt des Reaktorrohres 32 entnommen. Das Reaktionsprodukt wird mit CS_2 gewaschen, um pyrophore Anteile zu extrahieren. Dabei bleiben ungefähr 2,0 g stabiles Endprodukt zurück. Dies entspricht einer Ausbeute von ungefähr 33%.

Bei Verwendung dieser Art der Synthese werden verschiedene Produktphasen gebildet, die an genau definierten Stellen innerhalb des Reaktionsrohres 32 auftreten (Fig. 2). Ein dunkler grauschwarzer Niederschlag 40 in Verbindung mit einem gelb-braunen Film 42 tritt typischerweise am äussersten Ende der heissen Zone 28 auf, wo das Ausgangsgemisch 36 zunächst angeordnet ist. Beim Fortschreiten in Richtung niedrigerer Temperaturen innerhalb des Rohres 32 wird anschliessend an diese Bereiche 40 und 42 ein schwarzer bis purpurfarbener dünner Niederschlag 42 beobachtet, der sich als polykristallines Material darstellt. Im Anschluss an diese Niederschlagsschicht 42 tritt ein scharf begrenzter dunkler Ring massierter Kristallite 44 auf. Unmittelbar angrenzend an die Kristallite 44 folgt eine helle Zone, in der Whisker 46 gewachsen sind. Anschliessend folgt eine stark reflektierende Niederschlagsschicht 48, die am unteren Teil des Reaktionsrohres 32 zu Beginn der kälteren Zone 30 ausgebildet ist. Über der Niederschlagsschicht 48 tritt gelegentlich ein tiefroter Niederschlagsbelag 50 auf, wobei das Auftreten dieses Beschlags von der Temperatur abhängt, die in der kühleren Zone aufrechterhalten wird. Die Niederschläge 48 und 50 können polykristallin, amorph oder gemischt polykristallin und amorph ausgebildet sein, und zwar je nach Art der eingesetzten Substanzen und der im Einzelfall eingestellten Temperaturen. Am äusseren Ende der kühleren Temperaturzone 30 findet sich als Substanz oder Beschlag ein rein amorphes Material 42 niedergeschlagen.

Da bei der in den Figuren 1 und 2 gezeigten Anordnung von der heissen zur kalten Zone im Reaktionsrohr ein kontinuierlicher Temperaturgradient auftritt, unterliegt die Art des niedergeschlagenen Materials ebenfalls einer kontinuierlichen Änderung vom qualitativ hochwertigen einkristallinen Whisker bis zu polykristallinem und amorphem Material. Zur besseren Steuerung der Reaktion und zur gezielten Schaffung bestimmter Niederschlagsbereiche mit grösseren und einheitlichen Flächen wird vorzugsweise statt des Zweizonenofens ein Dreizonenofen der in der Fig. 3 gezeigten Art benutzt. Dieser Dreizonenofen 54 gleicht im wesentlichen dem in der Fig. 1 gezeigten Ofen 10 und besteht aus einem äusseren Eisenmantel 56, einem feuerfesten Innenrohr 60 und dem Reaktionsrohr bzw. der Ampulle 58. Dabei sind in der Fig. 3 der besseren Übersichtlichkeit halber die Asbestisolation des äusseren Mantels 56 und die Isolation des Rohres 58 in der Fig. 3 nicht dargestellt. Der Ofen 54 unterscheidet sich vom Ofen 10 dadurch, dass das Rohr 58 im Vergleich zum Reaktionsrohr 32 wesentlich länger ist, in diesem Fall 48 cm lang. Zusätzlich weist der Ofen 54 drei voneinander getrennte Heizzonen 62, 64 und 66 auf, die einzeln steuerbar sind, so dass ein besser definierter Temperaturgradient über die Länge des Ofeninnenrohres 60 eingestellt werden kann. Das Ofeninnenrohr 60 kann auf Asbestblöcken 68 und 70 gelagert sein, und zwar in der Weise, dass dem Ofeninnenrohr 60 und dem in ihm liegenden Reaktionsrohr 58 eine zur heissen Zone 62 hin abfallende Neigung erteilt wird,

um eine ausreichend gute Lagerung der Beschickung 36 zu gewährleisten.

Mit dieser Vorrichtung werden KP_{15}-Whisker bester Qualität erhalten, wenn in den drei aufeinanderfolgenden Heizzonen 62, 64 und 66 Temperaturen von 550 °C, 475 °C und 400 °C eingestellt werden. Versuche haben zunächst gezeigt, dass voluminöse Niederschläge, die im Ofen 10 (Fig. 1) erhalten worden sind, als schichtförmige Niederschläge oder Filme 48 bis 52 der in der Fig. 2 beschriebenen Art erhalten werden können, wenn das zunächst im Ofen 10 behandelte Reaktionsrohr in das Ofeninnenrohr 60 des Ofens 54 gebracht und erneut, jedoch mit dem vorstehend angegebenen Temperaturgradienten, erhitzt werden. Die Überführung des voluminösen Materials in Niederschlagsschichten erfolgt dabei durch Sublimation. Diese Überführung wird jedoch nur beobachtet, wenn in der heissen der drei Temperaturzonen eine Temperatur von mindestens 400 bis 475 °C eingestellt ist.

Die auf diese Weise hergestellten KP_{15}-Einkristalle werden mit einem automatischen Röntgendiffraktometer untersucht. Zu diesem Zweck wird ein fasriger, ungefähr 100 µm im Durchmesser messender Einkristall ausgewählt und auf einer Glasfaser gehaltert. Aus 2.544 einzelnen Reflexen wird mit Computerunterstützung die Struktur bestimmt. Alle Atome des einkristallinen KP_{15} werden aufgrund der Verteilung der Elektronendichten und einer Differential-Fourier-Synthese in ihrer genauen Lage bestimmt.

Die erhaltenen nadelförmigen Einkristalle werden weiterhin unter grosser Vergrösserung im Rasterelektronen-Mikroskop untersucht. Die erhaltenen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des Querschnittes der Einkristallnadeln zeigen, dass diese Nadeln scheinbar aus dichtgepackten Fibrillen und nicht aus Hohlsäulen zusammengesetzt sind. Auch sind auf den in den Figuren 7 und 8 wiedergegebenen mikrophotographischen Aufnahmen der KP_{15}-Einkristallwhisker ausgeprägte Zwillingsbildungen zu erkennen. Der Durchmesser der Primärfibrillen dieser Whiskerkristalle beträgt ungefähr 0,1 bis 0,2 µm. Grössere Fibrillen lassen eine Feinstruktur vermuten, die aus zueinander parallelen Lamellen mit einer Dicke von jeweils ungefähr 50 nm bestehen. Bereits aus der ersten Untersuchung und Analyse der Kristallstrukturdaten ergibt sich für die untersuchten Kaliumphosphidsubstanzen die stöchiometrische Zusammensetzung KP_{15}.

Das Phosphorteilgitter dieser Substanz besteht aus identischen Einheitssäulen, besser Hohlsäulen, mit pentagonalem Querschnitt. Die Säulen erstrecken sich unidimensional entlang der Richtung der Nadelachse des Kristalls. Die Phosphorsäulen sind parallel zueinander angeordnet. Im Sinne einer einfachen Beschreibung der Struktur, kann von Doppelschichten voneinander getrennter Phosphorsäulen gesprochen werden, die untereinander durch eine Zwischenschicht von Kaliumatomen miteinander verbunden sind. Aufgrund der gemessenen Atomabstände sind die Kaliumatome zumindest teilweise ionisch an Phosphoratome gebunden. Der Querschnitt eines Whiskers ist in der Fig. 5 gezeigt.

In der Struktur ist jedem Kaliumplatz eine starre Baugruppe von 15 aufeinanderfolgenden Phosphoratomen zugeordnet, die die in Fig. 4 gezeigte Konfiguration haben. Innerhalb dieser starren Baugruppe sind alle bis auf ein einziges Phosphoratom untereinander an jeweils drei andere Phosphoratome gebunden. Diese Phosphoratome sind kettenartig miteinander verknüpft, wobei die nichtabgesättigten Bindungen in der aus Fig. 5 erkenntlichen Weise mit einem Kaliumatom verbunden sind. Das Kaliumatom scheint also die Phosphorsäulen über eine fehlende Phosphor-Phosphor-Brücke zu verknüpfen. In der analysierten Struktur betragen die Bindungslängen vom Kalium zu den drei nächsten Phosphoratomen 0,36, 0,299 und 0,276 nm. Die Phosphor-Phosphor-Bindungslängen liegen im Bereich von 0,213 bis 0,258 nm. Die Bindungswinkel in den Phosphorketten liegen im Bereich von 87° bis 113°, im Mittel bei 102°.

Arsen bildet eine Schichtstruktur mit einem mittleren Bindungswinkel von 98°, kann aber nicht als technisch verwertbarer Halbleiter bezeichnet werden. Auch schwarzer Phosphor weist eine ähnliche Kristallstruktur mit mittleren Bindungswinkeln von 96° auf. Allgemein können jedoch alle dreiwertigen Atome mit Bindungswinkeln im Bereich von 87° bis 113° und mit einem mittleren Bindungswinkel von 98° die gleichen Kettenstrukturen wie die MP_x-Phasen bilden. Wenn die Bindungen im Werkstoff kovalent sind, können ausserdem zumindest ähnliche elektronische Eigenschaften wie für MP_x erwartet werden.

In der Tabelle I sind die Kristallgitterparameter und Atomlagen für kristallines KP_{15} wiedergegeben, die die Anmelderin bestimmt hat.

Tabelle I
Kristallgitterparameter für KP_{15}
Triklines System
Parameter der Einheitszelle

a = 0,9087 nm	(± 0,015) nm
b = 1,1912 nm	(± 0,010) nm
c = 0,7172 nm	(± 0,015) nm
= 101,4	(± 0,1)°
= 107,9	(± 0,2)°
= 89,3	(± 0,1)°

Die Einheitszelle ist primitiv mit einem Molekül je Einheitszelle und einem Volumen von 0,7233 nm^3. Die Raumgruppe ist P_1.

Die höchste erhältliche Symmetrie in der oben beschriebenen Strukturkonfiguration ist eine Zentrosymmetrie der Raumgruppe P_1, und zwar unter Berücksichtigung der vorgegebenen Stöchiometrie von KP_{15}.

In der Fig. 9 ist das an Kristallpulvern aufgenommene Röntgenbeugungsdiagramm für polykristallines KP_{15} wiedergegeben. Das Beugungsdiagramm wurde mit einer Kupferröhre aufgenommen. In dem schematischen Diagramm sind auf der Ordinate die relativen Reflexintensitäten und auf der Abszisse der Beugungswinkel aufgetragen.

Ähnliche Pulverbeugungsdiagramme wurden für Whisker und polykristalline Proben von MP_{15} mit M = Li, Na, K, Rb und Cs aufgenommen.

Alle diese Substanzen weisen den gleichen Strukturtyp auf. In allen Fällen kann das strukturelle Gerüst als aus zueinander parallelen pentagonalen Phosphorhohlsäulen bestehend angesehen werden. Diese Säulen sind durch Phosphor-Metall-Phosphor-Brücken miteinander verknüpft.

Die starren Baugruppen für diesen Strukturtyp sind P_4 und MP_3. Genauer gesagt, kann der strukturelle Baublock für das Gitter als (P_4-P_3) bzw. (MP_7) angesehen werden.

Mit anderen Worten, die Grundstruktur der Substanzen vom Typ MP_{15} kann wie folgt beschrieben werden:

$$(MP_7)+2\,(P_4) \rightarrow (P_4-MP_7-P_4).$$

Selbstverständlich kann in solchen Substanzen eine der Baugruppen oder Baublöcke in grösserer Anzahl als der andere vorliegen. So können beispielsweise in Verbindungen vom Typ MP_x Baugruppen des Typs (MP_7) und (P_8) vorliegen, die untereinander im Verhältnis a zu b in der Struktur vertreten sind. Für dieses Beispiel lässt sich also eine Substanz MP_x beispielsweise in der strukturellen Form $(MP_7)_a$ $(P_8)_b$ ausdrücken, wobei rein mathematisch $x = (7a+8b)/(a)$ ist.

Auch existieren Substanzen, in denen ohne weiteres der Parameter b sehr viel grösser als a sein kann, wobei auch eine solche Substanz noch immer die gleiche Grundstruktur wie die vorstehend beschriebenen Substanzen vom Typ MP_{15} aufweist.

Whisker und polykristalline «Fasern» des Typs MP_x mit x grösser als 1000 (M = Li, Na, K, Rb, Cs) kristallisieren bei relativ tiefen Temperaturen um ungefähr 400 °C im Dampfphasentransportverfahren. Die für diese Substanzen an Pulvern erhaltenen Röntgenbeugungsdiagramme entsprechen im wesentliche den auch für MP_{15} erhaltenen Daten. Die für KP_x mit x sehr viel grösser als 15 bei Verwendung einer Kupferröhre erhaltenen röntgenographischen Beugungsdaten sind schematisch in der Fig. 10 gezeigt.

Vergleicht man die oben beschriebene Struktur auf der Grundlage im Querschnitt pentagonaler Phosphorsäulen, so lässt sich ohne weiteres die Strukturanalogie erkennen. So sind LiP_{15}, NaP_{15}, RbP_{15} und CsP_{15} vom gleichen Strukturtyp wie KP_{15}. Dabei übernehmen die Alkalimetalle dieser Verbindungen die gleiche Funktion wie das Kalium in KP_{15}.

Aus den zusammengetragenen Strukturdaten zeigt sich deutlich, dass zahllose weitere Verbindungen bestehen, die als elementaren Strukturbaublock im Querschnitt pentagonale Hohlsäulen aufweisen. So haben Versuche insbesondere gezeigt, dass zumindest in den hergestellten Phosphorsubstanzen und zumindest teilweise die Phosphoratome ohne weiteres gegen andere Pentele, insbesondere gegen Arsen, Bismut oder Antimon, ausgetauscht werden können. Dabei sind Substitutionen von bis zu 50 Atom-% möglich, ohne dadurch die Grundstruktur der phosphorreichen Polyphosphide zu beeinträchtigen.

In der Tabelle II sind verschiedene MP_x-Verbindungen wiedergegeben, die synthetisiert wurden und für die die gleiche Struktur wie für kristallines KP_{15} erhalten wurden. Die Daten stützen sich auf Röntgenbeugungsaufnahmen an pulvrigen Proben.

Tabelle II

Starre Gruppen	MP_3 und P_4 und
Baublocks	$[P_4\text{-}MP_3]$ oder $[MP_7]$ und $[P_8]$
Grundstruktur	$[P_4\text{-}MP_7\text{-}P_4]$ oder $[MP_{15}]$
M:	Li, Na, K, Rb, Cs

Isostrukturelle Substanzen mit KP_{15}

	$M_xM'_{1-x}P'_yP_{15-y}$
mit:	$0 \leq x \leq 1$
	$y < 7{,}5$

M und M′ aus Gruppe 1a
P′ aus Gruppe 5a (As, Bi, Sb)

Während die Erfinder zunächst der Annahme waren, dass die in den Vorrichtungen gemäss der Figuren 1, 2 und 3 gebildeten kristallinen Whisker die gleiche Zusammensetzung hätten wie die anderen Niederschläge, nämlich MP_{15} seien, so zeigte sich im Verlauf der Analyse der polykristallinen und der amorphen Substanzen, dass diese Substanzen, obwohl sie die gleichen Halbleitereigenschaften wie die MP_{15}-Whisker zeigten, stöchiometrische Zusammensetzungen aufwiesen, die in breiten Bereichen variierten, nämlich im Bereich von MP_{200} bis $MP_{10\,000}$. Überraschenderweise konnte mit keiner Variation der drei Temperaturzonen in dem in Fig. 3 gezeigten Ofen ein amorphes MP_{15} hergestellt werden. Es zeigte sich daher, dass eine wesentliche Verfeinerung der Herstellungsverfahren solcher Werkstoffe erforderlich war. Es mussten daher neue Vorrichtungen zur Durchführung des Dampfphasentransportverfahrens geschaffen werden, um den Versuch einer erfolgreichen Herstellung von polykristallinem und amorphem MP_{15} zu ermöglichen. Die phosphorreichen Substanzen mit hohen Werten für den Parameter x werden aus heutiger Sicht vorzugsweise als neue Formen des Phosphors bezeichnet. Sie sind ebenfalls nach diesem Verfahren nach einem anfänglichen Niederschlagen von MP_{15} und anschliessendem Absperren der Alkalimetallquelle hergestellt worden, so dass nach diesem Abstellen nur der Phosphordampf zum Niederschlagen in der Dampfphase vorhanden ist. Ausserdem wurden die verschiedensten Festkörperreaktionen ausführlich untersucht, in denen molar eingewogene Ansätze von MP_x-Substanzen untersucht werden, in denen x Werte von 7 bis 15 einschliesslich hat. Nach diesem Verfahren werden die stöchiometrischen Gemische isotherm bis zum Eintritt der Reaktion erwärmt und anschliessend wieder abgekühlt. Nach diesem Verfahren der Festkörperreaktion sind die verschiedensten MP_x-Substanzen hergestellt worden, die alle entweder in kristalliner Form oder als polykristalline Pulver erhalten wurden.

Die zur Synthese besonders phorphorreicher Substanzen eingesetzten Verfahren und die Prüfmethoden, insbesondere die Aufnahme der elektrooptischen Kenndaten sind im folgenden näher erläutert:

Das Beaufschlagen eines Systems mit so viel Energie, dass Teilchen erzeugt werden, die in die Dampfphase übergehen und bei der Kondensation oder dem Niederschlagen bei einer bestimmten Temperatur Produktsubstanzen liefern, wird «Dampfphasentransport» genannt. Wenn das Quellenmaterial in enger Berührung miteinander vorgelegt und zusammen erhitzt wird auf ungefähr die gleiche Temperatur, wird im folgenden vom Verfahren mit einer Quelle oder kurz «Einquellenverfahren» gesprochen.

Das ursprünglich von von Schnering beschriebene Verfahren ist im wesentlichen ein Einquellenverfahren der Dampfphasentransporttechnik, selbst wenn die Beschickung mitunter in getrennten Ampullen aufgegeben wurde, also in einer mit Metall gefüllten Ampulle und einer mit dem Phosphor gefüllten Ampulle. Beide Beschickungsampullen wurden dann jedoch auf zumindest im wesentlichen gleiche Temperatur erwärmt. Der Strom der Dampfteilchen von der Quelle zur Niederschlagszone war jedoch effektiv der gleiche wie im echten Einquellenverfahren, bei dem ein Gemisch aus Metall und Phosphor erhitzt wird. Das prinzipielle Merkmal des Einquellendampfphasentransportverfahrens beruht darauf, dass die Dampfteilchen zunächst bei hohen Temperaturen zusammengebracht und erst anschliessend bei einer niedrigeren Temperatur niedergeschlagen werden.

Das im folgenden beschriebene Verfahren, das ebenfalls von dem von Schnering'schen Verfahren ausgeht, wird zur Herstellung der Alkalimetallpolyphosphide gemäss der vorliegenden Erfindung verwendet, liefert jedoch gegenüber dem ursprünglichen Verfahren verbesserte Ergebnisse, insbesondere die Möglichkeit einer selektiveren Herstellung der folgenden Werkstoffe: kristalline Metallpolyphosphide vom Typ KP_{15}; polykristalline Polyphosphide mit geringer Alkalimetallkonzentration vom Typ KP_x mit x sehr viel grösser als 15; und neue Formen von amorphem Phosphor, bei dem die Alkalimetallkonzentration auch kleiner als 50 ppm sein kann.

Das von den Erfindern überarbeitete Dampfphasentransportverfahren weist eine Reihe von Merkmalen auf, die als erfinderisch angesehen werden: den Typ der Beschikkung, das Beschickungsverhältnis, die Länge des Reaktionsrohres, dessen Geometrie sowie das Profil des Temperaturgradienten. Im folgenden sind Beispiele für die Beziehung zwischen der Temperaturverteilung und dem Niederschlag

des Produktes beschrieben sowie die verbesserten Verfahren zur Temperaturregelung, die ein selektives Herstellen von vorgegebenen Zielprodukten ermöglicht.

Zur Durchführung des von der Anmelderin entwickelten Verfahrens werden ein Alkalimetall und roter Phosphor in Quarzrohren unter vermindertem Druck, vorzugsweise bei ungefähr 10^{-4} mbar, eingeschmolzen. Das Atomverhältnis der beiden Elemente zueinander liegt im Bereich von P/M = 5 zu 1 bis 30 zu 1, vorzugsweise insbesondere bei 15 zu 1. Die Ausgangselemente werden im allgemeinen in der Kugelmühle miteinander vermischt, bevor sie in die Quarzrohre gegeben werden. Das Mahlen erfolgt in Edelstahlkugelmühlen mit einer Mahlverweilzeit von mindestens 40 Stunden. Dabei werden die Kugelmühlen in der Regel für die Mahldauer auf 100 °C erwärmt, um die Verteilung des Alkalimetalls in dem roten Phosphorpulver zu fördern.

Durch das Vermahlen wird eine innige Berührung der beiden Elemente angestrebt, wobei das Gemisch so homogen wie möglich sein soll. Als Mahlprodukt werden staubfeine Pulver erhalten, die in einer Trockenbox problemlos gehandhabt und gelagert werden können, ohne merkliche Veränderungen zu zeigen. Im Vergleich zu ihren Bestandteilen, insbesondere im Vergleich zum Alkalimetall, zeigen diese gemahlenen Pulver eine erstaunliche Stabilität, wenn sie sowohl der atmosphärischen Luft als auch Feuchtigkeit ausgesetzt werden. Wird beispielsweise Wasser direkt zu Proben der Pulver gegeben, so tritt lediglich am Aufgabeort und vereinzelt ein Verbrennen des Materials ein.

Herstellung von einkristallinem, polykristallinem und amorphem MP_{15}

Ein Gemisch der Elemente (Alkalimetall und roter Phosphor) wird unter vermindertem Druck, nämlich bei einem Druck von kleiner als 10^{-4} mbar, in einem Quarzrohr 58 (Fig. 3) eingeschmolzen, das ungefähr 10 cm lang ist und einen Durchmesser von ungefähr 2,5 cm hat. Das Reaktorrohr 58 wird in einem Dreizonenofen (Lindberg, Modell 24357) nach einer von zwei Methoden gelagert. Nach einer dieser Methoden wird ein zweites Quarzrohr 60 als Unterstützung benutzt, das seinerseits in der Heizkammer mit Abstand von den Heizelementen unter Verwendung von Asbestblöcken 68 und 70 so gelagert ist, dass die ineinanderliegenden Quarzrohre geneigt liegen, um dadurch zu gewährleisten, dass die Reaktanden in der heissesten Zone des Ofens verbleiben. Nach der anderen der beiden Methoden (Fig. 14) dient als Träger für das Reaktorrohr ein Gewebeband 138, das um das Reaktorrohr 136 herum spiralig aufgewickelt ist, eine Breite von ungefähr 2,5 cm hat, und die zylindrische Beschickungsöffnung der Heizkammer des Ofens füllt. Dieses Gewebeband kann aus den verschiedensten feuerfesten Werkstoffen bestehen, beispielsweise aus Asbest, einem im Handel unter der Bezeichnung Fiberfrax bekannten Gewebe oder aus einem Glasgewebe. Dabei wird vorzugsweise ein Glasgewebe verwendet, das eine erhöhte Sicherheit und eine zuverlässige Leistung zeigt. Die Bedeutung der Verwendung dieser beiden verschiedenen Verfahren ist im nachstehenden erläutert.

Die Ausgangssubstanzen werden durch Beaufschlagung des Systems mit Energie über die Heizwiderstandselemente des Ofens in die Produkte überführt. Wenn die Reaktanten mit einer ausreichend hohen Temperatur beaufschlagt werden, während andere Zonen des Reaktionsrohres auf einer geeignet niedrigeren Temperatur gehalten werden, werden sich die Produkte aus den Dampfteilchen niederschlagen oder kondensieren. Das Temperaturdifferential, das den Dampfphasentransport und die Synthese über die Dampfphase treibt, wird in einem Dreizonenofen durch eine entsprechende Wahl der unterschiedlichen Regeltemperaturen in den einzelnen Heizzonen aufgebracht. Jedes Heizelement der einzelnen Heizzonen ist unabhängig von den anderen Elementen regelbar.

Verfahren 1 (vgl. Fig. 3):

Das 50 cm lange Reaktorrohr, das die Reaktanten enthält, ist innerhalb eines zweiten Quarzrohres in der 61 cm langen Heizkammer des Ofens gelagert. Durch entsprechendes Einstellen der Regelpunkte der drei Heizzonen des Ofens kann ein zumindest im wesentlichen linear fallender Temperaturgradient erzeugt werden. Es kann also ein Temperaturgradient $\Delta T/d$ erzeugt werden, wobei T die Temperatur und d der jeweilige axiale Abstand im Ofen ist, ist zumindest angenähert konstant zwischen den Zentren der beiden aussenliegenden Heizelemente. Dieser lineare Temperaturgradient, der über die längere Dimension des Reaktionsrohres verteilt aufgebracht ist, dient dem Zweck, die verschiedensten während der Reaktion gebildeten Produktmaterialien voneinander zu trennen. Dabei treten die Produkte in einem ganz bestimmten Muster und in ganz bestimmter Folge mit abnehmender Abscheidungstemperatur auf: Zunächst dunkelpurpurrote bis schwarze polykristalline Filme, dann ein Ring massierter Kristallite; Einkristalle oder Whisker, rote Schichten mit kleiner Korngrösse und polykristalliner Morphologie; und, im kältesten Temperaturbereich des Reaktorrohres, ein dunkelgraues amorphes Material.

Eine Versuchsserie hat gezeigt, dass dieses amorphe Material in den verschlossenen Reaktionsrohren nicht entsteht, wenn die kälteste Temperatur des Rohres grösser als ca. 375 °C ist. In ähnlicher Weise kann das Auftreten des roten polykristallinen Materials deutlich unterdrückt werden, indem die niedrigste Temperatur am Reaktorrohr bei oder über 450 °C gehalten wird. Weiterhin hat die Anmelderin festgestellt, dass polykristallines MP_{15} nicht in Vorrichtungen hergestellt werden kann, die mit einer einzigen Verdampfungsquelle betrieben werden. Die hierbei gebildeten polykristallinen und amorphen Substanzen sind insgesamt Substanzen mit hohen Werten von x, bei denen x sehr viel grösser als 15 ist.

Verfahren 2:

Die aus dem gewebten Band gewickelten Halterungen dienen nicht nur der Ausrichtung des Reaktionsrohres, sondern zusätzlich als wirksame Schranken gegen den Wärmeübergang zwischen den drei Heizzonen. Diese Schranken bewirken einen steileren Temperaturabfall zwischen den Zonen, gleichzeitig jedoch einen flacher verlaufenden Gradienten innerhalb der mittleren Zone. Im Ergebnis wird dadurch ein gestuftes Temperaturprofil erhalten, das in der Weise eingestellt und manipuliert werden kann, dass selektiv bestimmte Zielprodukte durch Einstellen der entsprechenden Niederschlagstemperaturen erhalten werden können.

A) In von Schnering's Ankündigung der Herstellung von Einkristallen (Whiskern) von KP_{15} beschrieb er die Herstellung aus den Elementen dahingehend, dass die Erhitzung der Elemente, nämlich Kalium und roter Phosphor, in einem «Temperaturgradienten» von «600/200 °C» in einem ungefähr 20 cm langen Quarzrohr erfolge. Er führt ferner aus, dass sich die Kristalle im Temperaturbereich von «300 bis 320 °C» bildeten. Die benutzten Öfen waren offensichtlich Öfen mit einem einzigen Heizelement, bei denen der Temperaturgradient durch den Wärmeverlust hervorgerufen wird, der an einem Ende des Rohres auftritt, das aus dem Ofen herausragt.

Als erster Schritt zur Verbesserung dieses Verfahrens wird zur Durchführung des Verfahrens gemäss der Erfindung ein Dreizonenofen der in Fig. 3 gezeigten Art verwendet, bei dem unabhängig voneinander die Erwärmung der

Ausgangselemente überwacht und gesteuert werden kann. Darüber hinaus hat die Heizkammer des benutzten Dreizonenofens (Lindberg Modell 54357) eine Länge von 61 cm, wodurch der aufgebrachte Temperaturgradient leichter zu überwachen und zu regeln war. Durch das Lagern des Reaktionsrohres, das jetzt eine Länge von ungefähr 52 cm aufwies, in einem zweiten beidseitig offenen Quarzrohr, das, gestützt auf Asbestblöcke, gelagert ist. In dieser Vorrichtung wird ein allgemein linearer Verlauf des Temperaturgradienten Δ T/d eingestellt, der zumindest angenähert konstant ist zwischen den beiden Zentren der beiden Aussenseiten der Heizelemente des ofens. Die elektrische Leistungsbeaufschlagung des Ofens wird mit einem Lindberg-Regler (Modell 59744/A) überwacht. Bei diesem Gerät werden drei voneinander unabhängige steuerbare Regler verwendet, die voneinander unabhängige steuerbare Siliciumgleichrichter und Bandregler enthält, die die Steuerung der Ofentemperatur nach Massgabe der manuellen Vorwahl bewirken.

Der linear abfallende Gradient, der über die langen Abmessungen des Reaktionsrohres eingehalten und aufgeprägt wird, dient der sauberen Abtrennung der verschiedenen Produkte voneinander, die im Verlauf der Reaktion gebildet werden. Diese Produkte treten in einer charakteristischen Folge von Niederschlägen mit abnehmender Temperatur auf: dunkelpurpurrote bis schwarze polykristalline Filme, ein Ring massierter Kristallite, Einkristalle oder «Whisker»; feinkörnige rote Filme mit polykristalliner Morphologie und, im kältesten Bereich des Reaktionsrohres, dunkelgraue amorphe Substanz.

Beispiel I:

Ein Dreizonenofen (Lindberg, Modell 54357) wie er in der Fig. 3 gezeigt ist, mit Heizelementen, die in einem feuerfesten Material versenkt sind, und zwar in getrennten zylindrischen Abschnitten mit Längen von 15,3 cm, 30,6 cm und wiederum 15,3 cm (entsprechend 61 cm insgesamt) wird für die Durchführung dieses Beispiels eingesetzt. Der Durchmesser der Heizkammer beträgt 8 cm. Die Temperatur wird an in der Fig. nicht gezeigten Thermoelementen abgenommen, die, gemessen über die Länge von 61 cm des inneren Ofenrohres, angeordnet sind.

Die Seiten der Heizkammer sind mit Glaswolle verstopft, um den Wärmeverlust des Ofens auf ein Minimum herabzudrücken. Ein Quarzrohr mit einer Länge von 60 cm und einem Durchmesser von 4,5 cm wird mit einem geringen Winkel geneigt und auf Asbestblöcken gelagert in der Heizkammer angeordnet.

Das Reaktionsrohr aus Quarz weist einen im Axialschnitt runden Boden auf, ist 49 cm lang und hat einen Durchmesser von 2,5 cm. Das Reaktionsrohr weist anschliessend einen Abschnitt mit verengtem Querschnitt auf, der 10 cm lang ist und einen Durchmesser von 1,0 cm hat. Unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre werden 6,51 g roter Phosphor und 0,62 g Kalium in das Rohr gebracht. Das atomare Verhältnis des Phosphors zum Metall beträgt 13,3 zu 1. Der Phosphor weist analytische Reinheit auf. Das Rohr wird auf einen Druck von 10^{-4} mbar evakuiert und durch Abschmelzen des Ansatzrohres fest verschlossen. Einige Zentimeter des Ansatzrohres bleiben dabei bestehen. Die Gesamtlänge des Rohres einschliesslich Ansatz beträgt nach dem Abschmelzen 51,5 cm. Das so verschlossene Reaktionsrohr wird in den oben beschriebenen Dreizonenofen eingelegt. Die Temperatur in den drei Heizzonen wird auf 650 °C, 450 °C und 300 °C eingestellt. Mit dieser Temperaturverteilung wird 5 Stunden geheizt. Anschliessend wird die Temperatur für weitere 164 Stunden gehalten. Dann wird die Stromzufuhr abgeschaltet, so dass der Ofen auf Raumtemperatur abkühlen kann. Dies erfolgt mit der der Anordnung eigenen Abkühlgeschwindigkeit. Das Reaktorrohr wird dann aufgeschnitten, und zwar unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre in einer Handschuhbox. Als Produkte werden kondensierte Phasen sowohl mit kristalliner als auch mit polykristalliner als auch mit amorpher Morphologie erhalten.

Das erfindungsgemässe Verfahren und die erfindungsgemässen Produkte sind in den vorangestellten 12 Patentansprüchen charakterisiert.

In der Tabelle III sind die verschiedenen Prozessparameter, die für die verschiedenen Läufe eingehalten wurden, aufgeführt, und zwar zusammen mit dem Produkttyp, der in jedem der Läufe erhalten wurde. Vor dem Aufschneiden werden die Reaktionsrohre der ersten drei Läufe hinsichtlich der Lage der Abscheidung der einzelnen Produkte untersucht. Beobachtet werden ein dunkler Ring aus massierten Kristalliten, und der Beginn eines roten polylristallinen Films. Whisker werden stets beobachtet, und zwar zwischen diesen beiden Punkten. Diese Positionen werden später bestimmten Temperaturen entlang des Gradienten zugeordnet, der durch die Vorwahl der Temperatur in den drei Heizzonen vorgegeben und eingestellt werden kann. Diese Daten sind im einzelnen in der Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle III

Vers. Nr.	P/M a)	M (g)	P (g)	Druck (mbar) b)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	Zeit (h) c)	Rohrlänge (cm)	Produkte d)	Anmerkung
1	13.3	0.21 (K)	6.51	1×10^{-4}	650	450	300	164/172	51.5	S.C.,P.C.,a	Beispiel I
2	12.5	0.67 (K)	6.56	1×10^{-3}	600	465	350	138/147	52.0	S.C.,P.C.,a	
3	15.1	0,67 (K)	8.02	7×10^{-4}	550	475	400	236/245	ca. 52.0	S.C.,P.C.	Rohrfehler
4	15.0	0.29 (Na)	5.86	9×10^{-5}	600	450	375	72		S.C.,P.C.,a	
5	30.0	0.15 (Na) 0.55 (Rb)	6.00	1×10^{-5}	600	460	350	100.5		S.C.,P.C.,a	

a) Molverhältnis (Atom zu Atom)
b) Druck beim Abschmelzen in mbar
c) Wenn nur eine Zeit angegeben ist, so ist dies die Verweilzeit bei dem angegebenen Gradienten. Wo zwei Zeiten angegeben sind, ist die zweite Zeit die Gesamtverweilzeit im Ofen.
d) S.C. = Einkristall (oder Whisker, wie oft angeführt)
P.C. = polykristallines Material, normalerweise dickere Schichten (stärker als 10 µm)
a = amorphes Material
* die gleichen Versuchsnummern werden als Referenbezeichnungen durch alle Tabellen hin benutzt

Tabelle IV
Lage der phosphorreichen Produkte mit grossen Werten für x als Funktion der Solltemperaturen in den drei Heizzonen des Ofens

Vers. Nr.	Profil	T_1	T_2	T_3	Zeit (d)	Ring (cm)	Temp. (°C)	Filme (cm)	Temp. (°C)	Niederschlagsbreite (cm)	Zonentemp.-bereich (°C)
1	1)	650	450	300	7	26,0	475	30.0	435	4	40
2	2)	600	465	350	5	26,5	485	33.0	450	6.5	35
3	3)	550	475	400	10	23,5	505	36.5	460	13.0	45
3	4)	610	485	400	3	26,0	510	34.5	455	13.5	55
3	5)	615	485	400	3	28,5	495	42.0	450	13.5	45

Die Profile 1, 2 und 3 wurden alle unabhängig voneinander an separaten Proben zur Produktherstellung aufgenommen.
Die Profile 4 und 5 sind Wiedererhitzungsprofile, aufgenommen für die Reaktion des Versuchs Nr. 3, der ursprünglich mit dem Profil 3 durchgeführt wurde.
In allen Proben wird ein Whiskerwachstum in dem Zwischenraum zwischen dem Ring und den Beschlägen festgestellt.
Die auf der Anzeige eingestellten Temperaturen, die in der Tabelle IV wiedergegeben sind, haben eine geschätzte Genauigkeit von ± 5 °C.
Die Angabe der Positionierung ist mit einem geschätzten Fehler von ungefähr ± 0,5 cm behaftet.

Die Daten der vorstehend wiedergegebenen beiden Tabellen dienten der Festlegung einer Beziehung zwischen der Temperatur und dem erhaltenen Produkttyp. Danach hat es den Anschein, dass die Einkristalle von KP_{15} im Temperaturbereich von ca. 470 ± 10 °C gebildet werden, wobei das Zentrum das sich von Lauf zu Lauf etwas verschiebt, innerhalb dieser Schwankungen aber rund im Bereich von 465 bis 475 °C liegt. In ähnlicher Weise tritt das Einsetzen der Ablagerungen des roten polykristallinen Materials bei ungefähr 450 ± 10 °C ein. Schliesslich schlägt sich das amorphe Material selbst dann noch nieder, wenn die niedrigste Temperatur nur um 350 °C liegt. Wird diese Temperatur auf 400 °C angehoben, so wird kein amorphes Material mehr niedergeschlagen (selbst wenn dieser Lauf, bei dem diese Temperatur benutzt wurde, durch einen Zusammenbruch des Reaktionsrohres abgebrochen werden musste, bevor die Produkte tatsächlich gewonnen werden konnten, so wurde diese Beziehung zwischen der Niederschlagstemperatur und dem Produkt für das amorphe Material in späteren Läufen mit verbesserten Methoden bestätigt). Der Mittelwert zwischen diesen beiden ermittelten Werten liefert jedoch einen brauchbaren Grenzwert für die obere Grenze des Niederschlags von amorphem Material bei ungefähr 375 °C. Der Druck in den erhitzten Reaktionsrohren wurde nicht gemessen.

B) Temperaturgradienten, die das Wachstum von Einkristallen (Whiskern) begünstigen:

Unter Heranziehung der Erkenntnisse aus den Zusammenhängen der Niederschlagstemperatur des Produktes und der Produktmorphologie aus den Werten der Tabellen III und IV, wurden Wege zur Verbesserung der Synthesetechnik gesucht, die eine grössere Selektivität des Produktes ermöglichen. Es wurde nach Verfahren gesucht, die ein besseres Einstellen und Handhaben der Temperaturprofile im Ofen in der Weise ermöglichen, dass grössere Flächen der Oberfläche des Reaktorrohrs im entsprechend benötigten Temperaturbereich für den Niederschlag eines vorgegebenen Produktes liegen. Eine Reihe geeigneter Werkstoffe mit niedrigen Wärmeleitfähigkeiten und leicht zu handhabenden Formen wurden hinsichtlich ihrer Eignung zur Erstellung von Wärmebarrieren gegenüber einem Wärmeübergang im Ofen geprüft. Dabei haben sich gewebte Asbestbänder als geeignetes Mittel sowohl zum Abstützen des Reaktionsrohres als auch zur Schaffung komplexer Gradienten als besonders geeignet erwiesen. Mit Hilfe solcher Asbestbänder lassen sich insbesondere Bereiche mit ausgesprochen flachem, nahezu isothermem Gradientenverlauf erhalten, die durch Bereiche mit relativ steilen Gradientensprüngen gegeneinander abgetrennt sind («Querbarrieren»). Solche «stufigen» Temperaturprofile werden im Rahmen der nachstehenden Beispiele überall dort angewendet, wo bestimmte Produkte mit maximalen Ausbeuten hergestellt werden sollen.

Eine weitere Verbesserung zur besser reproduzierbaren Einstellung von Temperaturprofilen von einem zum nächsten Lauf liegt darin, dass ein festerer, keramischer Werkstoff zum Füllen der Spalten in den Wänden der Heizkammer verwendet wurde. Bei den ersten Läufen wurden diese Spalten mit Glaswolle ausgestopft, die zwar den Wärmeverlusten begegnen konnte, nicht aber besonders wirksam war. Die grossen zylindrischen Spalte, die die Kammerwände aufweisen, da der Ofen zunächst zur Aufnahme eines Reaktionsrohres über dessen gesamte Länge eingerichtet war, und zwar speziell für Versuche mit durchströmendem Medium, und nicht für geschlossene stationäre Systeme, wie sie für die vorliegenden Versuche und Verfahren verwendet werden.

Die folgenden Beispiele zielen alle darauf ab, das Wachstum der Einkristalle zu fördern, und zwar sowohl grösser bemessene Einkristalle herzustellen als auch darauf, diese Kristalle in grösseren Ausbeuten zu erhalten, und zwar sowohl prozentual bezogen auf die insgesamt erhaltenen Formen der Reaktionsprodukte als auch in absoluten Ausbeutegrössen. Solche Reaktionssteuerungen und diese Ergebnisse konnten tatsächlich erzielt werden.

Beispiel II:

Ein Ofen der auch im Beispiel I benutzten Art (Lindberg, Modell 54357) mit drei Heizzonen wird auch im Rahmen dieses Beispiels eingesetzt. Die Steuerung wird mit dem gleichen Regelgerät durchgeführt (Modell 59744-A). Die Seitenöffnungen der Heizkammer sind mit feuerfestem keramischen Material verschlossen, um die Wärmeverluste des Ofens zu mindern. Das Reaktionsrohr ist in der Heizkammer durch zwei Ringe aus geklebtem Asbestband getragen. Eines dieser Bänder ist, in Längsrichtung der Heizkammer gesehen, im Abstand von 16 bis 19 cm, das andere im Abstand von 42 bis 45 cm angeordnet. Mit anderen Worten, beide Trägerringe liegen vollständig innerhalb der mittleren Heizzone, und zwar unmittelbar an deren Übergang zu den beiden äusseren Heizzonen. Dabei sind die Ringe so ausgebildet, dass das Reaktionsrohr leicht geneigt gehalten wird. Die Ringe dienen gleichzeitig der Isolation der Heizzonen gegeneinander, da sie als Wärmetransportschranken wirken.

Das als Reaktionsrohr verwendete Quarzrohr (Fig. 3) weist einen abgerundeten Boden auf, ist 48 cm lang und hat einen Durchmesser von 2,5 cm und ein enges Anschlussrohr 162, das 10 cm lang ist und einen Durchmesser von 1,0 cm hat. Unter trockener Stickstoffatmosphäre werden 5,47 g roter Phosphor und 0,50 g Kalium in das Reaktionsrohr eingetragen. Das molare Atomverhältnis von Phosphor zu Metall beträgt 15,1. Der Phosphor hat eine Reinheit von 99,9999%. Das Kalium hat eine Reinheit von 99,95%. Das Reaktionsrohr wird auf einen Druck von 10^{-4} mbar evakuiert und durch Abschmelzen des verengten Ansatzstückes des Rohres verschlossen. Dadurch wird das weite Rohr um einige Zentimeter verlängert, so dass die Gesamtlänge des Reaktionsrohres 52 cm beträgt. Das abgeschmolzene Rohr wird in der oben beschriebenen Weise in den Dreizonenofen eingebracht. Die Temperatur in den drei Zonen wird auf 600 °C, 475 °C und 450 °C eingestellt. Der Ofen wird im Verlauf von 4 h auf die Solltemperatur aufgeheizt und anschliessend 76 h bei dieser Temperatur betrieben. Nach dieser Zeit werden alle drei Heizzonen gleichzeitig abgeschaltet, so dass der Ofen mit eigener Charakteristik auf Umgebungstemperatur abkühlt. Das Rohr wird unter trockenem Stickstoff in einer Handschuhbox aufgeschnitten. Als Produkte werden kristalline und polykristalline Substanzen erhalten.

In der Tabelle V sind die Verfahrensparameter für eine Reihe dieser Läufe zusammengestellt (die Daten für das vorstehend ausführlich beschriebene Beispiel entsprechen dem Versuch Nr. 10).

Tabelle V

Vers. Nr.	P/K Beschikkungsverhältnis [a]	K (g)	P (g)	Druck[c] (mbar)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	Zeit[d] Soll/Ges.	Rohrlänge (cm)
6	15.1	0.58	6.80	9×10^{-4}	600	485	450	24/28	50
7	4.93	1.54	6.01	1×10^{-3}	600	485	450	96/106	ca. 48
8	4.98	1.53	6.03	9×10^{-4}	600	475	450	96/106	ca. 49
9	15.1	0.50[b]	5.98[b]	1×10^{-4}	600	475	450	144/	52.5
10	15.1	0.50[b]	5.97[b]	1×10^{-4}	600	475	450	144/	52.0
11	30.3	0.25	6.00	$\times 10^{-4}$	600	470	450	72/78	51.0
12	29.7	0.27	6.36	1×10^{-5}	600	470	450	72/78	51.0
13	14.3	0.18 (Rb)	5.70	1×10^{-5}	550	475	400	ca. 144/	50.0
14	15	0.30 (Na)	6.12	9×10^{-5}	600	450	375	72/	ca. 50
15	7	0.19 (Li)	5.87	9×10^{-5}	600	450	450	72/184	ca. 50

[a] Molares Atomverhältnis
[b] hochreine Substanzen: K.99.95%; P.99.9999%
[c] Druck beim Abschmelzen in mbar
[d] Verweilzeit bei vorgegebenen Temperaturgradienten / Gesamtverweilzeit im Ofen in Stunden

In sämtlichen Versuchsläufen werden kristalline und polykristalline Substanzen erhalten. Die Ausbeuten an Einkristallen sind stets grösser als die im Verfahren nach Beispiel I erhaltenen Ausbeuten. Die polykristallinen Substanzen fallen stets als niedergeschlagene Schicht im kälteren Ende des Rohres an, und sind in der Regel auf die letzten 10 cm der Rohrlänge beschränkt, wobei jedoch mitunter eine Überlappung der polykristallinen Bereiche mit dem Einkristallbereich auftrat. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Einkristalle werden durch Röntgenbeugungsdiagramme am Pulvermaterial als strukturidentisch mit KP_{15} identifiziert. Die nasschemische Analyse der Kristalle gestaltete sich durch die Stabilität der Kristalle schwierig. Die Kristalle liessen sich kaum zur Analyse aufschliessen (die analytischen Daten sind in den Tabellen VIII bis XI zusammengefasst).

Die polykristallinen Beschläge wurden ebenfalls pulverröntgenographisch und nasschemisch untersucht. Die Schichten zeigten unterschiedliche Grade der Kristallinität, wobei die Röntgendiagramme in vieler Hinsicht den Diagrammen von KP_{15} ähnelten, in zahlreichen Merkmalen jedoch deutlich von diesen Diagrammen verschieden waren. Darüber hinaus zeigen die Nassanalyse in Übereinstimmung mit der Flammenemissionsspektroskopie, dass in diesen Substanzen die Alkalimetallkonzentration nur im ppm-Bereich liegt (kleiner als 1000 ppm, oft kleiner als 500 ppm), mit P/K-Verhältnissen im Bereich von 200 zu 1 bis 5000 zu 1.

C. Wärmegradienten, die das Wachstum polykristalliner und amorpher Substanzen fördern:

Nach dem erfolgreichen Durchbruch bei der Herstellung von Einkristallen wurden weiterhin Versuchsreihen mit dem Ziel durchgeführt, das Temperaturprofil in dem Dreizonenofen so abzustimmen und die Asbestringe so anzuordnen, um die gestuften Wärmegradienten so abzustimmen, dass selektiv polykristallines und amorphes Material, das in den anfänglichen Versuchsläufen erhalten wurde, hergestellt werden kann.

Die ersten Versuche lieferten bereits Hinweise auf die Temperaturen, die zur Lösung dieser Aufgabe anzustreben wären. Offen blieb lediglich die Frage, in welcher Richtung die Optimierung zu erfolgen habe. Die eingestellten Temperaturprofile und die mit diesen Profilen erhaltenen Produkte sind in der Tabelle VI zusammengestellt.

Der erste Versuchslauf, der Gegenstand des folgenden Beispiels III ist, verdoppelt einfach die Temperaturen der auch im Beispiel I verwendeten Bereiche, wobei der linear fallende Gradient jetzt zu einem gestuften Gradienten wird. In nicht überraschender Weise werden bei diesem Versuch alle Produktarten beobachtet, im Vergleich zu den im Abschnitt A beschriebenen Ergebnissen jedoch mit veränderten Mengen. Wenn die Zone der kältesten Temperatur auf 400 °C angehoben wird, wie im zweiten Lauf der Tabelle VI, wird wie erwartet kein amorphes Material festgestellt. Bei einer Temperatur von 425 °C im Mittelabschnitt waren jedoch nahezu $^2/_3$ des Innenraums des Reaktionsrohres mit polykristalliner Beschichtung bedeckt und wurden Whisker nur in geringer Anzahl gefunden. Mit anderen Worten die Reaktion konnte so gesteuert werden, dass praktisch ausschliesslich polykristalline Beschichtungen im Reaktorrohr erhalten wurden.

Im dritten und vierten Versuchslauf wird die kälteste Temperaturzone auf 350 °C geregelt, d.h. kalt genug zur Bil-

Tabelle VI

Vers. Nr.	P K Beschickungsverhältnis[a]	K (g)	P (g)	Druck[d] (mbar)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	Zeit[e] (h)	Rohrlänge (cm)	beobachtete Produkte[f] W	P	a
16	K P_{15}[b]	0.50[b]	5.63[b]	4×10^{-4}	600	465	350	72/96	51.0	X*	X	X
17	K P_5	1.43	5.66	7×10^{-4}	600	425	400	72/96	50.5	X	X	keines
4	K P_5	1.49	5.40	9×10^{-4}	600	375	350	72	ca. 50	X	X	fraglich
18	K P_5	1.52	6.00	1×10^{-5}	600	350	350	99.5	24.0	X	X	fraglich
19	K P_5	1.25	4.95	7×10^{-4}	600	225	225	50/77	37.0	X	X	geringe Menge, dünner Beschlag
20	K P_{15}[b]	(6.1-BM)b,c		7×10^{-4}	600	440	325	72/124	47.0	X	X	fraglich

[a] molares Atomverhältnis
[b] reine Ausgangselemente
[c] BM: in der Kugelmühle gemahlenes Gemisch
[d] Druck beim Abschmelzen
[e] Verweilzeit beim Solltemperaturgradienten/Gesamtverweilzeit im Ofen
[f] W: Whiskers (Einkristall)
P: (polykristalline Schichten)
a: (amorphe Substanz)
*: Produkt beobachtet

dung des im ersten Versuchslauf gebildeten amorphen Materials, und die Temperatur der mittleren Temperaturzone von 375 °C auf 350 °C gesenkt. Bei diesen Versuchen wurde jedoch amorphes Material kaum in nennenswerten Mengen gebildet. Statt dessen wurden grosse Mengen sowohl an einkristallinem Material als auch an polykristallinem Material festgestellt, und zwar in einem recht kurzen Rohrabschnitt. In den verbleibenden Rohrabschnitten wurden lediglich dünne Beschläge von amorphem Material beobachtet. Die gleiche Erscheinung wird auch in den nächsten beiden Versuchsläufen beobachtet, selbst wenn in einem Versuchslauf zumindest feststellbar dünne amorphe Schichten gebildet werden. Offensichtlich kondensieren also die meisten Dampfbestandteile bei diesen Versuchsläufen polykristallin oder einkristallin, und zwar bevor nennenswerte Anteile des Dampfes bis in die Abschnitte des Reaktorrohres gelangen, die kalt genug zur Bildung der amorphen Form sind.

Beispiel III:

Der auch im Beispiel I benutzte Dreizonenofen wird auch für die Versuche dieses Beispiels eingesetzt. Die Steuerung erfolgt ebenfalls unter manueller Vorgabe der Solltemperaturen mit den in den vorhergehenden Versuchen benutzten Regelgeräten. Die Seiten der Heizkammer sind mit einem feuerfesten Material verschlossen, um Wärmeverluste aus dem Ofen zu dämmen. Das Reaktionsrohr ist auf zwei Asbestgeweberingen gelagert. Einer dieser Ringe ist, bezogen auf die Länge der Kammer, im Abstand von 16 bis 19 cm, der andere im Abstand von 42 bis 45 cm angeordnet. Dies bedeutet, dass beide Asbestringe vollständig innerhalb der mittleren Heizzone liegen, und zwar unmittelbar an den Grenzen zwischen den inneren Heizelementen und den Heizelementen der beiden äusseren Heizzonen. Die Asbestgewebebandringe sind so ausgebildet, dass das Reaktionsrohr geneigt gehalten ist. Die Ringe dienen dabei neben der Halterung des Reaktionsrohres gleichzeitig der Isolation der Heizzonen gegeneinander, indem diese Ringe als Wärmeübergangsschranken wirken.

Das einseitig geschlossene Quarzreaktorrohr hat einen abgerundeten Boden, ist 48 cm lang und hat einen Durchmesser von 2,5 cm und trägt am offenen Ende ein 10 cm breites Anschlussrohr. Unter trockener Stickstoffatmosphäre werden 5,93 g roter Phosphor und 0,50 g Kalium in das Rohr eingebracht. Das molare Atomverhältnis von Phosphor zu Metall beträgt 15. Der Phosphor hat eine Reinheit von 99,9999%. Das Kalium hat eine Reinheit von 99,95%. Das Rohr wird auf einen Restdruck von $4 \cdot 10^{-4}$ mbar evakuiert. Anschliessend wird das Rohr bei diesem Druck durch Abschmelzen verschlossen. Das Ansatzrohr verlängert den weiten Teil des Rohres um einige Zentimeter, so dass das Rohr einschliesslich des engeren Ansatzstückes eine Gesamtlänge von 51 cm hat. Das so abgeschmolzene Rohr wird in den oben beschriebenen Dreizonenofen eingelegt. Die Temperatur in den drei Heizzonen wird auf 600 °C, 465 °C und 350 °C eingestellt. Die Verweilzeit der Beschickung bei diesem Temperaturprofil beträgt 72 h. Die drei Heizelemente der drei Heizzonen werden nach dieser Zeit gleichzeitig abgestellt und der Ofen kühlt mit Eigencharakteristik auf Umgebungstemperatur ab. Anschliessend wird das Reaktorrohr unter trockenem Stickstoff in einer Handschuhbox geöffnet. Als Produkte werden Einkristalle, polykristalline Beschläge und amorphes Material erhalten.

Wie in dem folgenden Beispiel gezeigt und anhand zahlreicher Versuche in der Tabelle VII zusammengefasst, wurden weitere Verbesserungen an der vorstehend beschriebenen Grundstruktur des Verfahrens zur Herstellung massiver amorpher Substanzstücke aufgearbeitet. Zum einen wurden die Heizelemente computerunterstützt geregelt (Honeywell, Modell DCP 7000), wodurch der Temperaturverlauf und die Temperaturänderung in der Weise vorprogrammiert werden konnten, dass reproduzierbare Wärmebehandlungen in aufeinanderfolgenden Versuchsläufen gewährleistet waren. Durch die digitale Computersteuerung konnte auch programmiert aufgeheizt und programmiert abgekühlt werden, wodurch Schädigungen des Reaktorrohres und die Bildung von weissem Phosphor vermieden werden konnten. Die Bildung von weissem Phosphor wurde oft beobachtet, wenn die Reaktorrohre zu rasch abgekühlt worden sind. Der Phosphordampf kondensierte dann also in Form von P_4. Dies war auch die Ursache, dass die Substanzen häufig scheinbar verstärkt reaktionsfähig waren. Durch einfaches Extrahieren der Substanzen in Lösungsmitteln, die weissen Phosphor lösen, konnte diese scheinbare Reaktionsaktivität wieder aufgehoben werden. Die zweite Verbesserung des Verfahrens besteht in der Massnahme des Aufprägens eines «invertierten Gradienten» mit der Temperaturfolge 300 – 490 – 500 °C

über den Rohrverlauf von der Metall/Phosphor-Quelle zur Niederschlagszone vor dem Dampfphasentransport, wodurch die Niederschlagszonen von Material gereinigt werden konnten, die den Keimbildungsprozess beeinflussen könnten.

Die wichtigste Verbesserung jedoch betrifft die Geometrie des Reaktorrohres. Statt eines langen Rohres mit praktisch gleichmässigem Durchmesser von 2,5 cm wird der Rohrkörper auf eine Länge von 30 bis 32 cm verkürzt und das Ansatzrohr 160 (Fig. 2) mit dem Durchmesser von 10 mm verlängert und so abgeschmolzen, dass dieses Rohr auf einer Länge von ungefähr 5 bis 7 cm stehenbleibt und den verfügbaren Innenraum des Rohres auf diese Weise verlängert. Wenn dieser Abschnitt in die Zone 3 des Dreizonenofens gebracht wird und der Ofen mit dem entsprechenden Dampftransportgradienten beaufschlagt wird, füllt sich dieser verengte Rohrabschnitt allmählich mit festen massiven zylindrischen Substanzstücken in zunehmender Länge, je nach Verbesserung des Verfahrens.

Beispiel IV

Der auch im Beispiel I verwendete Dreizonenofen wird unter numerischer Temperatursteuerung und Temperaturregelung durch einen Computer eingesetzt, der die Wärmebehandlung nach einem vorprogrammierten Ablauf reproduzierbar durchzuführen in der Lage ist.

Die Seiten der Heizkammer sind mit feuerfestem Material verschlossen, um den Wärmeverlust aus dem Ofen zu verringern. Das Reaktorrohr ist von zwei Ringen aus Asbestband getragen. Dabei sind die Ringe so bemessen, dass das Reaktorrohr schwach geneigt gehaltert ist. Ausserdem dienen die Ringe der thermischen Isolation der Heizzonen gegeneinander.

Das Reaktorrohr aus Quarz ist einseitig geschlossen mit rundem Boden, 33 cm lang und 2,5 cm im Durchmesser und trägt einen verjüngten Rohransatz 162, der 20 cm lang ist und einen Durchmesser von 1,0 cm hat. Unter trockener Stickstoffatmosphäre werden 7,92 g einer in der Kugelmühle vermahlenen und homogenisierten Charge aufgegeben, bei der das molare Atomverhältnis von Phosphor zu Metall 15 zu 1 beträgt. Das Rohr wird dann auf einen Druck von 10^{-4} mbar evakuiert und durch Abschmelzen verschlossen. Dabei bleiben 10 cm des verjüngten Rohransatzes erhalten, so dass die Gesamtlänge des Reaktorrohres 43 cm beträgt. Das abgeschmolzene Reaktorrohr wird dann in den Dreizonenofen gebracht und in diesem mit den oben beschriebenen Gewebeband-Wärmeschranken gehaltert.

Bezogen auf die Länge des Heizraumes wird das Rohr so im Heizraum angeordnet, dass es zwischen den Zentimetermarken 6 und 49 liegt. Eine der Wärmebarrieren wird zwischen 16 und 19 cm, die andere zwischen 38 und 40 cm angebracht. Dabei wird zunächst der invertierte Gradient 300, 490, 500 °C unter Computersteuerung 10 h aufgeprägt. Nach Abkühlen des Ofens mit Eigencharakteristik wird das Reaktorrohr im Ofenrohr so verschoben, dass es zwischen den Zentimetermarken 12 und 55 liegt. Die Wärmeschranken werden dabei in den Bereich von 18,5 bis 21 cm bzw. 44,5 bis 47 cm verschoben. Nach programmiertem Aufheizen werden dann für die einzelnen Temperaturzonen Gradiententemperaturen von 600 °C, 485 °C und 300 °C 64 h eingestellt. Durch programmiertes Abkühlen wird dann das Reaktorrohr auf einen Temperaturverlauf mit einem Gradienten 180, 190, 200 °C abgekühlt. Dieses Temperaturprofil wird 4 h gehalten. Anschliessend kühlt der Ofen mit Eigencharakteristik auf Umgebungstemperatur ab.

Das Reaktorrohr wird unter trockener Stickstoffatmosphäre aufgeschnitten. Aus dem Rohrfortsatz 160 (Fig. 3) können 4,13 g von jeweils 2 bis 3 cm langen festen homogenen amorphen Substanzstücken entnommen werden. Die Ergebnisse weiterer Versuchsläufe sind in der Tabelle VII zusammengefasst.

Tabelle VII

Vers. Nr.	Charge	Gew. (g)	Druck* (mbar)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	Zeit (h)	Rohrlänge (cm)	Ausbeute an amorpher Substanz[1)]
20	$K/P_{15}BM$	6.1	7×10^{-4}	600	440	325	72/124	47.0	nicht bestimmt
21	$K/P_{15}BM$	6.05	8×10^{-4}	600	460	300	64/78	39.0	1.5 cm-Sücke
22	$K/P_{15}BM$	5.72	1×10^{-5}	600	475	300/200	64/78	38.0	1.5 cm-Stück
23	$K/P_{15}BM$	5.87	1×10^{-5}	600	485	300/200	64.78	40.0	4.0 cm-Stücke
24	$K/P_{15}BM$	8.05	7×10^{-5}	600	485	300	64	47.0	58%
25	K/P_7BM	7.39	7×10^{-4}	600	485	300	64	44.0	36%
26	$K/P_{15}BM$	7.92	1×10^{-4}	600	485	300	64	43.0	52%
27	K/P_5BM	7.83	7×10^{-5}	600	485	300	104	41.0	12%
28	$K/P_{15}BM$	8.0	1×10^{-4}	600	500	300	104	43.5	53%
29	$K/P_{15}BM^b$	7.95	1×10^{-5}	600	485	300	104	45.5	54%
30	$K/P_{35}BM$	7.78	7×10^{-4}	600	500	300	104	35.0	66%
31	$KP_{125}CP$	5.40	7×10^{-4}	600	500	300	104	34.5	71%
32	$KP_{15}CP$	6.96	1×10^{-5}	600	500	300	104	35.0	51%
33	$Rb/P_{15}BM$	7.50	7×10^{-5}	600	500	300	104	45.5	43.0%
34	$RbP_{15}CP$	7.19	1×10^{-5}	600	500	300	104	33.5	37.1%
35	$Na/P_{15}BM$	8.58	1×10^{-5}	600	500	300	104	34	46.7%
36	$NaP_{15}CP$	7.45	1×10^{-5}	600	500	300	104	34.5	53.7%
37	$Cs/P_{15}BM$	9.73	7×10^{-4}	600	500	300	104	34.0	15.8%

[1)] Stücklänge oder Gew.-%, bezogen auf Einwaage
CP) Festkörperprodukt als Ausgangssubstanz
BM) in der Kugelmühle vermahlene Ausgangscharge
* Druck beim Abschmelzen

Die Ergebnisse zeigen, dass die Ausbeuten weitgehend unabhängig von der Art der aufgegebenen Substanz sind, d.h. unabhängig davon, ob die Charge zuvor in der Kugelmühle vermahlen und homogenisiert worden ist, oder ob ein bereits vorreagiertes Festkörperreaktionsprodukt eingesetzt wird. Die Ausbeute hängt jedoch ausgeprägt vom Verhältnis P/M ab. Je grösser der relative Metallanteil in der Charge ist, desto geringer ist die Produktausbeute. Da das amorphe Material im wesentlichen aus Phosphor besteht, spiegelt sich in dieser Abhängigkeit die Verringerung des Phosphordampfdruckes über der Metall-Phosphor-Charge mit zunehmender Metallkonzentration wieder. Dies führt unmittelbar zu einer Verlangsamung der Wachstumsrate bei sonst identischen thermischen Bedingungen.

In der Tabelle VIII sind einige analytische Daten wiedergegeben, die an den amorphen Substanzstücken gemessen worden sind. Die Kaliumkonzentration in den Prüflingen wird nasschemisch bestimmt. Im Flammenemissionsspektrum sind weitere Spurenverunreinigungen erkennbar.

Tabelle VIII
Spurenelemente in amorphem MP_x-Material

Vers. Nr.	Charge[1]	K mit AA[2] (ppm)	Im Emissionsspektrum[3] erkennbare Bestandteile mit Konz. von grösser als 1 ppm (ppm)		
21	K/P_{15}	427	Fe: .4–4	K: 20–200	Si: 6–60
22	K/P_{15}	85	Al: 4–40	Fe: 6–60	
			Si: 20–200	K: kleiner als 30	
23	K/P_{15}	20–224	As: 2–20	Si: 1–10	
				K: nicht gemessen	
24	K/P_{15}	40	Fe: .3–3	Si: 3–30	
				K: nicht gemessen	
25	K/P_7	285	As: 20–200	Si: 4–40	
			K: 12–120	Na: 3–30	
26	K/P_{15}	161	K: 20–200	Si: 20–200	

[1] Nur Kugelmühle
[2] Atomabsorption an aufgeschlossener Probe
[3] Flammenemissionsspektrographische Analyse an nicht-aufgeschlossenen Proben

Die Tabellen IX, X und XI geben die analytischen Daten wieder, die nach nasschemischen Verfahren an den durch die Dampfphasentransportreaktion hergestellten Produkten erhalten wurden.

Wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, sind die P/M-Verhältnisse, die in den Tabellen wiedergegeben sind, stets molare Atomverhältnisse.

Tabelle IX
Einkristalle (Whisker) aus Dampfhasentransport

Vers. Nr.	Charge	P/M	Gesamt*
38	K/P_{15}	19.1	94.5
6	K/P_{15}	19.1	98.8
10	K/P_{15}	19.1	99.4
11	K/P_{30}	16.4	96.1
17	K/P_5	11.3	97.7

*Analytische Massenbalance %M + %P (gefunden)

Tabelle X
Amorphes Material aus Dampfhasentransport

Vers. Nr.	Charge	P/M	Gesamt*
39	K/P_{15}	2500 W	100.3
16	K/P_{15}	1750 W	99.7
21	K/P_{15}	2300 W	92.8
22	K/P_{15}	12200 W	97.0
25	K/P_7	3500 W	97.9
26	K/P_{15}	6200 W	97.8
23	K/P_{15}		98.2
		> 4500 W	
24	K/P_{15}	7000 W	93.3
24	K/P_{15}	25000 W	99.5
27	K/P_5		99.7
		> 84000 E	
28	K/P_{15}	7800 W	98.2
		82500 E	
29	K/P_{15}	25000 E	94.8

W) Nassanalyse
E) Flammenemissionsspektrum
* Analytische Massenbalance %M + %P (gefunden)

Tabelle XI
Analyse der Dampfphasentransportreaktionsprodukte

Vers. Nr.	Charge	Rückstand Ges.	P M	HT Film u. Ring* Ges.	P M	Whisker Ges.	P M	Poly Film Ges.	P M	Poly Film Ges.	P M	Amorph Ges.	P M
39	K/P_{15}											100.3	2500
38	K/P_{15}					94.54	19.09	98.40	1170				
2	K/P_{125}			95.4	10.4								
6	K/P_{15}					98.76	19.10						
10	K/P_{15}					99.40	19.07						
9	K/P_{30}	92.35	4.90	89.56	12.04	96.14	16.35	100.4	∝	95.69	∝	96.88	∝
17	K/P_5			97.65	13.1	100.50	11.3	99.51	213	99.71	358		
								99.81	347	98.97	193		
16	K/P_{15}							99.91	2300	98.20	54.5	99.71	1750
18	K/P_5							97.91	137.65				
40	K/P_{30}							100.00		100	1800		
									>7000				
19	K/P_5	95.00	2.88										
20	K/P_{15}	95.4	3.17	94.91	13.3			97.9	1250	98.97	6250		
21	K/P_{15}	80.0	3.67					98.2		99		92.8	2300
									>2500		>2500		
22	K/P_{15}	89	3.23	88.7	10.92			95.3	2190	93.1	2900	97.0	12200
25	K/P_7	91.2	3.17					96.3	2000			97.9	3500
26	K/P_{15}	89.7	3.01	76.70	11.5			95.1	4000			97.8	6200
23	K/P_{15}	91.8	2.80					95.40	2200			98.2	4500

Ges. = Summe der gefundenen prozentualen Anteile von Metall und Phosphor

Tabelle XI (Fortsetzung)

Vers. Nr.	Charge	Rückstand Ges.	P/M	KP_x Whisker Ges.	P/M	Poly/Film Ges.	P/M	Poly/Film Ges.	P/M	Amorph Ges.	P/M	Anmerkungen
24	K/P_{15}							93.3	7000	99.5	25000	
27	K/P_5	96.0	3.28			93.2				99.7		E
							> 9803[E]				>84.000	
28	K/P_{15}	87.7	3.42			99.5				98.2		E ist > 82500
							>12500[E]				>7800	
29	K/P_{15} rein	93.6	3.48		1250	98.3	15000			94.8		E ist > 25000
41	Na/P_{15}					94.13		97.31		98.21		Na nicht nachgewiesen
							>700		>700			
						98.80		97.23				Na nicht nachgewiesen
									>700		700	
42	Na/P_{15}					98.71		97.12		98.47		Na nicht nachgewiesen
							>700		>700		>700	
43	$Na/Rb/_{30}$					97.6 Na/Rb	1000 4.3/1	97.3 Na/Rb	1330 3.1/1			
44	Rb/P_{14}					99	1300					
45	Li/P_7					96.86	1500					

Nassanalyse, wenn nicht anders angegeben
E) Metallgehalt gem. Flammenemissionsspektroskopie in Atomverhältnis
*) Hochtemperatur (HT)-Filme und Ringe (Fig.2)

Polyphosphide sind in zwei grundsätzlich verschiedenen Typen von Anlagen hergestellt worden, die im Rahmen dieser Beschreibung beide als «Zweiquellenanlagen» unter Bezug auf das Herstellungsverfahren mit zwei voneinander unabhängigen Quellen, bezeichnet sind, weil in beiden Anlagetypen das Metall und der Phosphor getrennt voneinander erhitzt und unabhängig voneinander zu beiden Seiten der Niederschlagszone angeordnet werden. Alle hier beschriebenen Versuche wurden im K-P-System durchgeführt.

Nach dem ersten Verfahren, das in der Fig. 11 schematisch dargestellt ist, werden die Phosphorcharge und die Kaliumcharge an den beiden einander gegenüberliegenden En-

den eines verschmolzenen Glasrohres 100 angeordnet. Das Rohr wird einem Temperaturprofil der in Fig. 12 gezeigten Art ausgesetzt, wobei dieses Temperaturprofil in einem Dreizonenofen erzeugt wird. Durch das Profil werden die unabhängigen und getrennt voneinander angeordneten Beschikkungen auf eine erhöhte Temperatur gebracht, und zwar erhöht relativ zur mittleren Zone, die zwischen den beiden Zonen, die die Ausgangskomponenten enthalten, angeordnet ist. In dieser mittleren Zone werden die Bestandteile der Ausgangsprodukte unter Bildung des Produktniederschlages KP_{15} kombiniert, und zwar in Form von Beschichtungen auf den Wänden des Reaktorrohres (vollständigere Einzelheiten sind im Beispiel V dargestellt).

Der zweite Typ Anlage ist in der Fig. 14 schematisch dargestellt. Ein wesentlicher Teil 102 des Reaktorrohres 134 ragt aus dem Dreizonenofen 104 heraus und befindet sich auf Umgebungstemperatur. Dieser Abschnitt enthält ein Stellventil 106 und eine Kugelschliffverbindung 108 zur Leckeinstellung bestimmter Unterdrücke, bei denen die Reaktion durchgeführt werden soll. Bei dieser alternativen Technik des Verschliessens des Reaktorrohres braucht dieser Verschlussabschnitt nicht so hohen Temperaturen wie beim Abschmelzen ausgesetzt werden. Die weite Zugangsöffnung zum Rohr erlaubt weiterhin das Einbringen von Glasschiffchen, die den Phosphor bzw. das Metall enthalten, was durch den verjüngten Hals der abgeschmolzenen Reaktionsrohre nicht möglich ist. Das Schiffchen 112 (Fig. 15) ist ausserdem so konstruiert, dass auf einem Glassubstrat 114 (Fig. 14) aufgebrachte Metalle in die Kondensationszone gebracht werden können, auf denen die Produktschichten niedergeschlagen werden können und sollen. Diese Film/Substrat-Konfigurationen dienen als Ausgangspunkt für den Aufbau von Bauelementen, wie dies weiter unten näher erläutert ist.

Der ausserhalb des Ofens liegende Abschnitt des Reaktorrohres dient als Kühlfalle für die Dampfteilchen. Insbesondere der in der der Ausgangsseite nächstgelegenen Zone des Reaktorrohres angeordnete Phosphor wird in grösseren Mengen in diesem äusseren Abschnitt niedergeschlagen, und zwar im allgemeinen in der hochpyrophoren Form des weissen Phosphors. Durch das Vorhandensein dieser Kühlfalle liegen die Dampfdruckverhältnisse in dem System der Fig. 14 deutlich anders als in dem geschlossen erhitzten System, das oben beschrieben wurde. Daraus ist ohne weiteres verständlich, dass die zur Herstellung der Produkte in der zuvor beschriebenen Anlage gewählten Temperaturbedingungen keinesfalls erfolgreich auf die hier beschriebene Anlage übertragbar sind. So mussten die im einzelnen geeigneten Reaktionsparameter, insbesondere Temperaturparameter für die hier beschriebene Zweiquellenmethode erneut bestimmt werden.

Beispiel V:

Ein 54 cm langes und im Durchmesser 2,5 cm messendes Quarzrohr 100 mit einem 10 cm langen und im Durchmesser 1,0 cm messenden Seitenstutzen 116 (Fig. 11) wird mit Phosphor und Kalium unter trockenem Stickstoff beschickt, wobei die Substanzen an einander gegenüberliegenden Enden des Rohres eingefüllt werden.

Das molare Atomverhältnis der Beschickung Phosphor zu Kalium beträgt 15 zu 1. Das Kalium (99,95% rein) wird zunächst in der Weise aufgegeben, dass ein kleines Kaliumstück, das 0,28 g wiegt, in einen Auffangbecher 118 eingebracht wird, dessen Längsachse koaxial zur Längsachse des Reaktorrohres gerichtet ist. Die in den Becher eingefüllten Kaliumstücke werden dann aufgeschmolzen und im Becher wieder erstarrt. Der Phosphor (Reinheitsgrad 99,9999%) wird dann stückig in einer Menge von 3,33 g in das Reaktorrohr eingebracht, und zwar ohne Schwierigkeiten um den Becher 118 herum. Das Reaktorrohr wird dann unter vermindertem Druck am Hals 116 abgeschmolzen. Der Druck beim Abschmelzen beträgt $7 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Das so beschickte und abgeschmolzene Reaktorrohr wird dann in einen Dreizonenofen vom Typ Lindberg Model 54357-S in der Weise angeordnet, dass die drei Temperaturzonen zentralsymmetrisch zum Ofenrohr liegen. Im Gegensatz zu dem in den vorhergehenden Versuchen verwendeten Ofenmodell Nr. 54357 das Zonenlängen von 15,2, 30,5 und 15,2 cm hat, betragen die Zonenlängen in dem für diesen Versuch verwendeten S-Modell einheitlich 20,3, 20,3 und 20,3 cm. Zwei auf dem Reaktorrohr spiralig aufgewickelte Asbestgewebebänder tragen das Reaktorrohr in den Übergangsbereichen zwischen den Heizzonen 1 und 2 bzw. 2 und 3. Diese Asbestbänder tragen nicht nur das Reaktorrohr, sondern sie isolieren auch den Mittelbereich gegenüber den höheren Temperaturen der angrenzenden äusseren Zonen. Das auf diese Weise erhaltene und eingestellte Temperaturprofil ist schematisch in der Fig. 12 wiedergegeben. Die drei Heizzonen werden unter Führung durch einen Computer (Honeywell Modell DCP-7700) so beaufschlagt, dass sie nach dem Aufheizen in den drei Zonen Temperaturen von 450, 300 und 450 °C erzeugen, wobei diese Gradiententemperaturen 72 h eingehalten werden. Anschliessend an diese Verweilzeit wird im Verlauf von 15 h systematisch gesteuert und geregelt auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die im Reaktorrohr gewonnenen Produktsubstanzen werden analysiert. Zu diesem Zweck wird das Reaktorrohr zunächst in trockener Stickstoffatmosphäre in 7 gleichlange Abschnitte aufgeschnitten, und zwar unter Verwendung einer Siliciumcarbid-Trennscheibe. Die in den Abschnitten an den Rohrwänden vorgefundenen Beschichtungen werden entfernt und einzeln röntgenographisch untersucht. Der Rest der Produktausbeute in jedem Bereich wird der nasschemischen Analyse unterzogen.

Die P/K-Verhältnisse der Niederschläge, die in den einzelnen in Fig. 13 identifizierten Abschnitten des Reaktorrohres ermittelt wurden, sind ebenfalls in der Fig. 13 dargestellt. Für den mittleren Bereich, in dem die Temperatur T bei ungefähr 300 °C liegt, weisen die Substanzenzusammensetzungen ein Verhältnis von ungefähr 14 zu 1 auf. Dieser analytische Wert fällt innerhalb der Genauigkeit der zur Analyse angewendeten Methoden in einen Bereich, der für die Substanz KP_{15} zu erwarten ist. Eindeutiger waren die an Pulverproben aufgenommenen Röntgenbeugungsdiagramme für die Substanzen, für die nasschemisch ein Verhältnis P zu K von ungefähr 14 ermittelt wurde, wobei die röntgenographischen Aufnahmen fraglos auf die Spektren von KP_{15} passten, und zwar sowohl in Form der Einkristallwhisker als auch für das polykristalline Material. Darüber hinaus liessen die Röntgenbeugungsdiagramme eindeutig die Gegenwart sowohl von kristallinem als auch von amorphem Material erkennen, und zwar in einem Verhältnis von ungefähr 1 zu 1. Diese Abschätzung basiert auf der beobachteten Verbreiterung der Beugungsreflexe.

Beispiel VI:

Es wird die auch im Beispiel V verwendete Anlage eingesetzt. Das Quarzrohr 119 ist mit zusätzlichen «Düsen» 120 und 122 versehen, die die beiden Seitenkammern von der Mittelkammer (Fig. 16) absondern. Unter trockenem Stickstoff werden 0,47 g geschmolzenen Kaliums mit einer Reinheit von 99,95% in die in Fig. 16 rechts dargestellte äussere und mit «K» gekennzeichnete Kammer des Reaktorrohres gegeben, wobei das geschmolzene Kalium dann dort verfestigt wird. Das Beschickungsrohr 124 wird dann durch Verschmelzen verschlossen. Anschliessend wird auf der anderen

Seite der Kammer, in der Fig. 16 durch «P» gekennzeichnet, Phosphor in einer Menge von 5,58 g mit einer Reinheit von 99,9999% aufgegeben. Dann wird das gesamte Reaktorrohr auf 10^{-5} mbar evakuiert und durch Abschmelzen verschlossen. Nach dem Abschmelzen des Einzelstutzens 126 befinden sich in dem Reaktorrohr Phosphor und Kalium im molaren Atomverhältnis von 15 zu 1.

Das verschlossene Reaktorrohr 119 ist insgesamt 41 cm lang und wird mittig in den drei aufeinanderfolgenden 20,3 cm langen Heizzonen des Dreizonenofens (Lindberg, Modell 54357-S) angeordnet. Zwei Wärmeschranken (TB) aus gewebtem Asbestband, das in grösserwerdenden Spiralen um das Rohr herumgewickelt ist, haltern das Rohr an den Übergängen von der Zone 1 zur Zone 2 und von der Zone 2 zur Zone 3. Zusätzlich wird die mittlere Zone von den beiden äusseren Zonen durch die Asbesthalterungen thermisch isoliert. Zur Steuerung der drei Heizzonen des Ofens wird ein Computer eingesetzt (Honeywell, Modell DCP 770). Unter Computersteuerung werden die drei Zonen des Ofens auf 500, 355 und 700 °C aufgeheizt. Dabei wird der Phosphor auf 500 °C, das Kalium auf 700 °C erwärmt. Die mittlere Zone wird durch die Temperaturvorwahl auf nur 300 °C aufgeheizt, jedoch durch die nicht vollständige Isolation durch das Gewebeband tritt ein Wärmeübergang aus den seitlichen heissen Zonen in die innere kältere Zone auf, so dass die tatsächliche Temperatur in dieser mittleren Niederschlagszone 355 °C beträgt. Dieses Temperaturprofil wird für 80 h aufrechterhalten. Anschliessend wird der Ofen im Verlauf von 24 h abgekühlt.

Anschliessend wird das Reaktorrohr 119 unter trockenem Stickstoff aufgesägt, und zwar unter Verwendung einer Siliciumcarbidtrennscheibe. Dabei zeigt sich, dass die Düse 122 zwischen der Kaliumzone und der mittleren Zone mit einer Substanz verstopft war, die nach optischer Begutachtung einem vielfasrigen KP_{15} glich. In der mittleren Zone wurden dünne rote Beschläge, ein dickerer dunkelroter Beschlag und eine Reihe relativ grosser monolitischer Substanzstücke festgestellt. Die beiden grössten Stücke hatten je eine Länge von rund 4 cm, eine Breite vonb 1 cm und eine maximale Stärke von ungefähr 4 mm. Jeweils eine Seite jedes dieser Stücke war relativ eben, während die gegenüberliegende Seite konvex war, da diese Seite aufliegend auf den runden Wänden des Reaktionsrohres gewachsen ist.

Die Nassanalyse dieses Materials zeigte, dass die Substanz einen extrem niedrigen Kaliumgehalt aufweist, und zwar nach einer Analyse der Substanz weniger als 60 ppm. Die elektronenspektroskopische Untersuchung und Analyse (ESCA) zeigt, dass der Kaliumgehalt dieser Substanz mit zunehmender Entfernung von den Reaktorrohrwänden, auf denen der Niederschlag sich zunächst zu bilden begann, rasch abnimmt. Bei 10 nm Entfernung beträgt das Verhältnis P/K bereits ungefähr 50. Die ESCA-Messungen des P-K-Verhältnisses auf der abschliessenden Oberfläche des niedergeschlagenen Materials zeigt einen Wert in der Grössenordnung von 1000. Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass die Substanz amorph ist.

Beispiel VII:

Unter trockenem Stickstoff werden 0,19 g Kaliumschmelze (99,95% rein) in einen der äusseren Abschnitte 128 (5 cm lang) eines Pyrex-Schiffchens 112 (Fig. 15) gegeben. Das Metall wird dort zum Erstarren gebracht. Zwei ebene Glassubstrate 114 (vgl. Fig. 14) von je ungefähr 7,5 cm Länge und 1 cm Breite werden Seite an Seite so in das Schiffchen gelegt, dass sie den 15,3 cm langen Mittelabschnitt 130 füllen. Dann werden 1,36 g Phosphor (99,9999% rein; erhalten von Johnson Matthey) auf der gegenüberliegenden Seite 132 des Schiffchens eingetragen. Der Phosphor ist körnig, und zwar mit gemischter Korngrösse. Der körnige Phosphor ist fliessfähig und füllt den Boden des Abschnitts 132 des Schiffchens ohne weiteres aus. Die ebenfalls aus Pyrex-Glas bestehenden Querteiler 113 verhindern, dass der Phosphor und das Kalium sowie die Substrate im Schiffchen 112 ineinanderrutschen. Das insgesamt 35 cm lange Schiffchen 112 wird dann vorsichtig in ein als Reaktorkammer 134 dienendes Pyrex-Rohr geschoben, das 60 cm lang ist und einen Durchmesser von 2,5 cm hat (Fig. 14). Das Schiffchen wird soweit in das Reaktorrohr eingeschoben, bis der Abschnitt 128 des Schiffchens, das mit dem Kalium gefüllt ist, an dem runden Boden 136 des einseitig geschlossenen Pyrex-Rohrs 134 anstösst. Ein aus Butadyennitrilkautschuk bestehender O-Ring der Grösse 124 wird dann in die O-Ring-Kupplung 102 eingelegt. Das Teflon-Stellventil 106 (ChemVac, Inc) wird dann fest verschlossen. Nach Anschluss an eine Vakuumleitung wird dann das Stellventil 106 wieder geöffnet und die Kammer auf einen Druck von 10^{-3} mbar abgepumpt. Nach Erreichen dieses Drucks wird das Ventil wieder geschlossen und die Reaktorkammer dadurch hermetisch abgeschlossen.

Die Reaktorkammer ist in einem Dreizonenofen (Lindberg, Modell 54357-S) angeordnet. In der in Fig. 14 gezeigten Weise sind zwei Bänder 137 und 139 aus Glasfasergewebe spiralig um das Rohr herumgewunden und tragen das Reaktorrohr an den Übergängen von der Zone 1 zur Zone 2 und von der Zone 2 zur Zone 3. Diese Bandwickel bilden Wärmeschranken (TB) und sind so angeordnet, dass sie gerade vollständig innerhalb der mittleren Zone des Ofens liegen. Ein dritter spiralig aufgewickelter Bandwickel 138 dient als Träger und Wärmeisolation an der Stelle, an der das Reaktorrohr aus der Heizkammer des Ofens austritt. Ein zylindrischer Stopfen 140 aus einem keramikähnlichen Werkstoff dient der Verminderung von Wärmeverlusten aus der gegenüberliegenden Ofenöffnung.

Die Anordnung ist dabei so bemessen, dass der Abschnitt 128 des Schiffchens 112, der das Kalium enthält, im Bereich der dritten Ofenzone liegt, während der Abschnitt 130, der die Substrate enthält, im mittleren Bereich, d.h. in der zweiten Heizzone des Ofens liegt, und der Abschnitt 132 des Schiffchens, der den Phosphor enthält, in der ersten Heizzone des Ofens liegt. Ausserdem ragt ein relativ grosser Abschnitt der Reaktoranlage aus dem Ofen heraus und befindet sich auf Raumtemperatur.

Die drei Heizzonen des Ofens werden computergesteuert (Honeywell, Modell DCT 7700). Während einer Aufwärmperiode wird die Temperatur in den drei Heizzonen auf 100, 150 und 100 °C in der Phosphorzone, der Substratzone und der Kaliumzone gebracht. Anschliessend wird so schnell wie möglich, und zwar angenähert in 18 min, auf das Solltemperaturprofil von 500, 300, 400 °C aufgeheizt. Das Solltemperaturprofil wird für ungefähr 8 h aufrechterhalten. Der Ofen kühlt anschliessend mit Eigencharakteristik ab, bis das Temperaturprofil 100, 100, 100 °C nach ungefähr 10 h erreicht wird. Man lässt den Ofen dann weiter bis auf Raumtemperatur auskühlen.

Nach Erreichen von Raumtemperatur wird das Reaktorrohr 134 aus dem Ofen genommen. Der ausserhalb des Ofens liegende Rohrabschnitt enthält Ablagerungen von weissen, gelben und gelb-roten Substanzen, bei denen es sich mit grosser Wahrscheinlichkeit um Phosphor in verschiedenen Polymerisationsgraden handelt. Die Heizzone, die ursprünglich den Phosphor enthielt, war zu diesem Zeitpunkt frei von Substanz. Dagegen enthielt die Kaliumzone die verschiedensten Substanzen, deren Farben von dunkelbraun über gelb bis orange variierten.

Die Substanzen der Kaliumzone erstreckten sich auch geringfügig in den Bereich der Mittelzone hinein, die im übrigen über ihre halbe Länge, angrenzend an die Kaliumzone,

mit einem dunklen Belag bedeckt war, der für Rotlicht durchlässig ist, wenn eine entsprechende Lichtquelle in Durchsicht betrachtet wurde. Der verbleibende Rest der Mittelzone des Schiffchens war frei von Substanz. Das Reaktorrohr wird unter trockenem Stickstoff geöffnet, das Schiffchen 112 herausgezogen und die mit dem roten Belag bedeckten Substrate aus dem Schiffchen herausgenommen und zur späteren Analyse in ein festverschlossenes Gefäss gegeben. Wenn das im Reaktorrohr verbleibende Material der Umgebungsluft ausgesetzt wird, verbrennen die Phosphorablagerungen in den freigegebenen Bereichen des Rohres relativ heftig, selbst wenn jene Bereiche, die der Phosphorquelle am nächsten lagen, keine so starke Reaktionsfähigkeit zeigten. Die in der Kaliumzone bzw. im Bereich der Kaliumquelle verbliebenen Substanzen reagierten heftig, wenn sie dem Einfluss von Feuchtigkeit ausgesetzt wurden. Meistens brannten sie heftig ab, was offensichtlich auf die Bildung von Wasserstoff durch Wasserreduktion zurückzuführen ist.

Der vorstehend beschriebene Versuch wird wiederholt durchgeführt. Die Daten der Beispiele sind im einzelnen in der Tabelle XII zusammengestellt.

Tabelle XII

Vers. Nr.	Temperaturen P (°C)	Mitte (°C)	K (°C)	Zeit (h)	K (g)	P (g)	Substrat	Niederschlagslänge (cm)	Ofen
46	500	300	400	8.0	0.19	1.47	Glas	6.5	A
47	500	300	400	8.0	0.19	1.43	Glas und Ni auf Glas	9.0	A
48	500	300	400	8.0	0.26	1.62	Ni auf Glas	5.0	A
49	475	300	375	8.0	0.27	1.82	Glas	1.0	A
50	500	300	400	8.0	0.15	1.66	Glas	1.0	B
51	550	300	400	8.0	0.20	1.72	Glas	3.0	B
52	525	300	400	8.0	0.21	1.54	Glas	6.5	B
53	525	300	400	8.0	0.21	1.56	Ni/Au/Ni 1000A°/700A°/500A°	7.0	B
54	500	300	400	8.0	0.20	1.51	Ni/Au/Ni 1000A°/700A°/1000A°	8.5	A

Für die Herstellung der dunklen, rotlichtdurchlässigen Schichten sind Grenzbedingungen gesetzt. Wenn die Temperaturen in den beiden Quellenzonen geringfügig abgesenkt werden wie beispielsweise im Versuch Nr. 49 in der Tabelle XII, nimmt die Menge des gebildeten Produktmaterials drastisch ab, was sich in einer Verkürzung der Länge des Belags bzw. des Niederschlags in der Mittelzone äussert. In gleicher Weise sind die feinen Unterschiede in den Leistungskenndaten der beiden ansonsten identischen Modelle der Dreizonenöfen, die für diese Versuche eingesetzt werden, zu beachten. So musste beispielsweise im zweiten Ofen (B) die Temperatur der Phosphorquelle höher gehalten werden (vgl. Versuche Nr. 50, 51 und 52). Die Erhöhung der Temperatur der Phosphorquelle auf 550 °C führt zu guten Ergebnissen, während eine Erhöhung auf lediglich 225 °C zu wesentlich besseren Ergebnissen führt.

Die Analyse der in den Versuchen Nr. 46, 47 und 48 erhaltenen Substanzen wird mit einem Rasterelektronenmikroskop unter Ausnutzung der Elektronenbeugungsanalyse (SEM-EDAX) durchgeführt. Die Analyse zeigte, dass es sich bei den Schichten um KP_{15}-Schichten mit einer Stärke in der Grössenordnung von 6 bis 7 µm handelt. Die Schichten sind amorph, ohne dass sich in den rasterelektronischen Mikroaufnahmen irgendwelche Strukturelemente erkennen lassen.

Zusammenfassung der Parameter für die Dampfphasentransportreaktion

Die Verfahrensmerkmale und Verfahrensparameter zur Steuerung der Art der Produkte sind die folgenden:

(1) Einsatz eines Dreizonenofens zur einheitlicheren Temperaturregelung;

(2) grössere Längen des Reaktorrohres;

(3) Die Verwendung von Wärmeschranken zur verbesserten Gestaltung der Temperaturgradienten;

(4) Verwendung von Wärmestopfen an den Stirnseiten des Ofenrohrs; und

(5) Verwendung von Rohrverlängerungsabschnitten mit engerem Querschnitt zur Herstellung zylindrischer Substanzstücke.

Für das Einquellen-Damphphasen-Transportverfahren sind die folgenden Verfahrensparameter zu beachten:

(1) Reaktionszonentemperaturen im Bereich von 650 bis 550 °C; die kalte Niederschlagszone soll Temperaturen im Bereich von 450 bis 300 °C haben;

(2) Die Niederschlagstemperatur für KP_{15}-Einkristalle liegt in einem Bereich von ± 25 °C um einen Zentralwert von 465 bis 475 °C herum;

(3) Die Niederschlagstemperatur für polykristalline Schichten liegt im Bereich von 455 °C bis herab zu 375 °C;

(5) Die Niederschlagstemperatur für die amorphen Formen der neuen Phosphorformen liegen im Bereich von ungefähr 375 °C bis herunter zu mindestens 300 °C (noch tiefere Temperaturen hat die Anmelderin bislang noch nicht geprüft).

Der Rahmen für die Verfahrensparameter für das Zweiquellen-Damphphasen-Transportverfahren zur Herstellung von massiven KP_{15}-Substanzstücken in einer Vorrichtung gemäss Fig. 11 können wie folgt angegeben werden: Phosphor-Quellentemperatur bei 450 °C, Kalium-Quellentemperatur bei 450 °C und Niederschlagszone bei 300 °C. Die Niederschläge sind relativ dicke Schichten aus Mischungen von polykristallinem und amorphem KP_{15}. Zur Herstellung von stückigem amorphem KP_x (x sehr viel grösser als 15; eine neue Form des Phosphors; Vorrichtung gemäss Fig. 16) Phosphor bei 500 °C, Kalium bei 700 °C und Niederschlagszone bei 355 °C. Die Kaliumquelle neigt zum Verstopfen, der Niederschlag ist massives amorphes KP_x. Für dünne amorphe KP_{15}-Schichten (Vorrichtung gemäss Fig. 14): Phosphor bei 500 °C, Kalium bei 400 °C und Substrat bei 300 °C.

Für dünne Schichten von KP_{15}, kann die Temperatur der Phosphorquelle bis auf 525 °C angehoben werden, wobei

noch immer amorphes KP_{15} gebildet wird. Wenn die Temperatur der Phosphorquelle unter 475 °C abfällt, wird in dem System kein KP_{15} mehr erhalten. Wenn die Temperatur der Kaliumquelle unter 375 °C abfällt, wird im System ebenfalls kein KP_{15} mehr erhalten. Die Substrattemperatur kann bis auf 315 °C angehoben werden, wobei auch bei dieser Temperatur noch gute Ausbeuten an KP_{15} erhalten werden. KP_{15} wird nicht mehr erhalten, wenn die Substrattemperatur auf über 325 °C angehoben wird.

Herstellung von polykristallinen Metallphosphiden in grossen Mengen nach dem Verfahren der Festkörperreaktion

Selbst wenn die Alkalimetallpolyphosphide vom Typ MP_{15}, MP_7 und MP_{11} nicht in einem physikalischen Zustand hergestellt werden können, der ein direktes Ausnutzen der in günstigem Bereich liegenden Halbleitereigenschaften ermöglicht, so können diese Substanzen jedoch in Gramm-Mengen und grösseren Mengen durch das als Festkörperreaktion bekannte Verfahren hergestellt werden. Vor Durchführung des Verfahrens werden die Reaktionskomponenten gut in einer Kugelmühle miteinander vermischt. Mengen in der Grössenordnung von 10 und mehr Gramm der Elemente werden in dem benötigten molaren Atomverhältnis von Phosphor zu Metall, beispielsweise P/M 15 zu 1 für MP_{15}, unter Stickstoff in eine Kugelmühle gegeben. Nach dem festen Verschliessen der Kugelmühle wird mindestens 14 h gemahlen, um die aufgegebenen Ausgangselemente zu zerkleinern, zu homogenisieren und in ein freifliessendes Pulver zu überführen. Dabei werden die Kugelmühlen während des Mahlens vorzugsweise ungefähr 20 h auf ungefähr 100 °C erwärmt. Durch diese Massnahme kann die Fliessfähigkeit der Metallkomponente während des Mahlens verbessert werden.

Ein Teil des gemahlenen Gemischs, im allgemeinen mindestens 10 g, wird in eine Quarzampulle überführt und unter trockenem Stickstoff verschlossen. Die Quarzampulle hat üblicherweise einen Durchmesser von ungefähr 2,5 cm und eine Länge im Bereich von 6,5 bis 25 cm, je nach der Grösse der zu verarbeitenden Beschickung. Die Ampulle wird unter vermindertem Druck, im allgemeinen bei Drücken von kleiner als 10^{-4} mbar, verschlossen.

Die Reaktion wird dabei in der Weise durchgeführt, dass die verschlossene Ampulle unter isothermen Bedingungen erwärmt wird, bis eine Temperatur im Bereich von 500 bis 525 °C erreicht ist. Unter «isothermen Bedingungen» ist dabei im Rahmen der Beschreibung gemeint, dass die gesamte Masse des Materials, soweit dies möglich und durchführbar ist, stets die gleiche Temperatur hat, um einen Dampftransport von heissen zu kalten Bereichen in der Beschickung zu unterdrücken, die Anlass zur Bildung nicht homogener Reaktionsprodukte geben würde. Die höchste Temperatur, bei der die Beschickung getempert wird, wird längere Zeit aufrechterhalten, wobei sich während dieser Verweilzeit bei der Tempertemperatur das pulvrige polykristalline oder das grobkristalline Produkt bildet. Die Verweilzeit beim Tempern beträgt in der Regel 72 h. Je länger die Reaktion bei der Tempertemperatur durchgeführt wird, desto kristalliner wird das Produkt, was sich in einer Vergrösserung der Korngrösse, einem Schärferwerden der Röntgenbeugungsreflexe und in anderen entsprechenden Kenndaten äussert. Das Abkühlen des heissen Reaktionsrohres bzw. der Ampulle auf Raumtemperatur erfolgt üblicherweise über eine längere Abkühlperiode, die vorzugsweise im Bereich von grösser als 10 h liegt. Dabei ist das langsame Abkühlen nicht für die Reaktion von Bedeutung, sondern verhindert ein Springen der Quarzampulle aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten des gebildeten Produkts und des Werkstoffs der Ampulle, nämlich des Quarzes.

Sowohl die Aufheizperiode als auch die Abkühlperiode sollten nach Möglichkeit relativ lang, vorzugsweise mindestens 10 h, ausgelegt werden mit einer Temperphase bei Zwischentemperaturen von beispielsweise 200, 300, 400, 450 °C für 4 bis 6 h. Wenn diese Regeln nicht beachtet werden, neigen die verschlossenen Ampullen zum Explodieren. Die Produkte der Festkörperreaktionen sind jedoch die gleichen wie beim langsamen Abkühlen mit der Ausnahme, dass die geringen Mengen Restphosphor weiss statt rot sind.

Beispiel VIII:

19,5 g eines in der Kugelmühle vermahlenen Gemisches von analysenreinem Phosphor und Kalium in einem molaren Atomverhältnis von 15 zu 1 werden in eine Quarzampulle mit einer Länge von 6,5 cm und einem Durchmesser von 2,5 cm gegeben. Die Ampulle läuft in einen 8 cm langen Ansatz aus, der einen Durchmesser von 1,0 cm aufweist. Die Beschickung erfolgt in einer trockenen Stickstoffatmosphäre. Die Ampulle wird dann unter vermindertem Druck (10^{-4} mbar) abgeschmolzen, wobei ungefähr 1 cm des verengten Bereichs stehenbleibt.

Die verschlossene rohrförmige Ampulle wird in der Mittelzone eines Dreizonenofens (Lindberg, Modell 54357) in einem zweiten Quarzrohr bzw. einer Auskleidung gehaltert, die ihrerseits auf der Mittelachse des Ofenrohrs auf Asbestblöcken gelagert ist. Die Heizelemente des Dreizonenofens werden von einem Computer gesteuert (Honeywell, Modell DCP 7700), durch den ein vorprogrammiertes Heizprogramm reproduzierbar gesteuert werden kann. Das Reaktionsrohr bzw. die Ampulle werden dabei reproduzierbar dem folgenden Temperaturverlauf unterworfen: 100 °C, 1 h; 450 °C, 6 h; 500 °C, 18 h; 525 °C, 72 h; 300 °C, 2 h und 200 °C, 4 h. Wenn alle drei Zonen des Ofens auf die gleiche Temperatur eingerichtet werden, ist die Mittelzone des Ofens ausserordentlich gut isotherm, und zwar mit einer Temperaturvarianz von kleiner als 1 °C über die gesamte Zone.

Nach dem Wiederabkühlen des Ofens auf Umgebungstemperatur mit Eigencharakteristik wird die Ampulle aus dem Ofen genommen und unter trockenem Stickstoff mit einer Siliciumcarbidsäge geöffnet. Aus der Ampulle wird eine dunkelpurpurrote polykristalline Masse entnommen. Die Nassanalyse des Produktes zeigt ein P/K-Verhältnis von ungefähr 14,2 zu 1, wobei dieser Wert innerhalb einer Genauigkeit von ungefähr 6% dem theoretischen Wert von 15 zu 1 entspricht. Wie in der Tabelle XIII dargestellt ist, fallen auch die anderen Versuche mit K/P_{15}-Chargen gut in diesen Wertbereich.

Tabelle XIII
Festkörperprodukte

Vers. Nr.	Beschickgs.-verhältnis	Produkt	Ges.-produkt (%)	Beschikkung (g)	Höchste Temp. (°C)	Zeit bei höchst. Temp. (h)	Gesamtverweilzeit im Ofen (h)	Druck (mbar)
55	K/P_{15}	15.3	85.5	5.5	500	120.5	140	1×10^{-5}
56	K/P_{15}	15.5	99.0	21.2	525	305.0	320	7×10^{-4}
57	K/P_{15}	16.2	97.2	9.2	525	266.0	380	7×10^{-3}

Tabelle XIII (Fortsetzung)
Festkörperprodukte

Vers. Nr.	Beschickgs.-verhältnis	Produkt	Ges.-produkt (%)	Beschikkung (g)	Höchste Temp. (°C)	Zeit bei höchst. Temp. (h)	Gesamtverweilzeit im Ofen (h)	Druck (mbar)
58	K/P_{15} (Pure)	14.0	99.3	8.8	525	216.0	292	7×10^{-4}
59	K/P_{15}	14.2	94.0	19.2	525	72.0	120	1×10^{-4}
60	K/P_{15}	13.6	96.5	17.7	525	72.0	120	1×10^{-4}
61	K/P_{15}	14.7	97.8	16.7	525	72.0	120	8×10^{-4}
62	Rb/P_{15}	14.9	99.8	9.4	525	216.0	292	7×10^{-4}
63	Rb/P^{15}	12.9	97.05	16.1	525	72.0	120	N.D
64	Cs/P_{15} (Pure)	15.5	95.5	13.9	500	120.0	390	7×10^{-4}
65	Cs/P_{15} (Pure)	N.D	N.D.	15.9	500	260.0	710	1×10^{-5}
66	Na/P_{15}	19.2	97.7	9.1	525	216.0	292	7×10^{-4}
67	Na/P_{15} (Pure)	14.9	92.7	13.5	500	260.0	710	1×10^{-5}
68	Li/P_{15}	16.35	96.9	7.8	525	144.0	240	1×10^{-4}
69	Rb/P_7 (Pure)	6.2	96.8	16.3	500	72.0	130	1×10^{-5}
70	Rb/P_7 (Pure)	N.D.	N.D.	17.2	500	72.0	130	1×10^{-4}
71	Cs/P_7 (Pure)	7.1	96.2	18.6	500	72.0	130	1×10^{-5}
72	Cs/P_7 (Pure)	N.D.	N.D.	7.9	500	172.0	290	1×10^{-4}
73	Na/P_7 (Pure)	6.5	93.6	11.5	500	168.0	360	1×10^{-5}
74	K/P_{15}	N.D.	N.D.	14.7	525	72.0	120	7×10^{-4}
75	K/P_{15} (Pure)	N.D.	N.D.	16.1	525	144.0	240	1×10^{-3}
76	K/P_{15}	N.D.	N.D.	31.9	500	169.0	330	7×10^{-4}
77	K/P_{15}	N.D.	N.D.	28.4	525	144.0	240	7×10^{-4}
78	K/P_{15}	N.D.	N.D.	36.4	525	144.0	240	1×10^{-4}
79	K/P_{15}	N.D.	N.D.	32.1	525	72.0	124	1×10^{-5}

* Beispiel
N.D.) nicht bestimmt
** Beim Verschliessen

Darüber hinaus werden verschiedene Proben aus verschiedenen Versuchsläufen morphologisch analysiert. Röntgenbeugungsdiagramme an Pulverproben können für diese Prüflinge ohne weiteres mit Röntgenbeugungsdiagrammen in Einklang gebracht werden, die von KP_{15}-Einkristallen stammen, die durch Dampfphasentransportreaktion nach an anderer Stelle zitierten Verfahren hergestellt worden sind.

Die Untersuchung wurde methodisch auch auf andere Metall-Phosphor-Systeme erstreckt, wie dies in den Tabellen angegeben ist. Ein Vergleich der Röntgenbeugungsdaten all dieser Substanzen untereinander und mit Vergleichsdiagrammen, die aus Einkristallmaterial hergestellt worden sind, zeigen insgesamt die untereinander analoge Natur der Produkte, d.h. dass all diese Substanzen zumindest im wesentlichen aus den gleichen parallel zueinander ausgerichteten pentagonalen Säulen aus kovalent gebundenem Phosphor bestehen.

Vermahlen der Metalle mit rotem Phosphor

Zur Herstellung homogener Gemische und zur Erzeugung eines innigen Kontaktes zwischen dem roten Phosphor und den Metallen der ersten und der fünften Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente werden Kugelmühlen eingesetzt.

Die Mahlprodukte sind relativ stabil an der Luft und liefern Ausgangssubstanzen, die bequem gehandhabt werden können und sowohl für die Festkörperreaktionen als auch für die Einquellenverfahren der Dampfphasentransporttechnik eingesetzt werden können. Die Stabilität dieser gemahlenen Gemische deutet darauf hin, dass sich bereits beim Mahlen zumindest teilweise Polyphosphide gebildet haben.

Die Metalle der ersten Hauptgruppe des periodischen Systems (Gruppe 1a) mit Ausnahme von Lithium sind in der Kugelmühle leicht mit rotem Phosphor zu vermahlen. Insbesondere mit den niedriger schmelzenden Metallen wie beispielsweise Rubidium und Cäsium hat sich die Möglichkeit und das Verfahren, die Ausgangskomponenten in der Kugelmühle zu vermahlen, bewährt. Probleme treten lediglich dann auf, wenn das Verhältnis für die Alkalimetalle M/P von 1/15 bis auf 1/7 verändert wird. Durch den erhöhten Metallgehalt tritt im allgemeinen eine Agglomeration des Mahlguts an den Wänden der Kugelmühle auf. Das an den Wänden der Kugelmühle angebackene Material lässt sich jedoch relativ leicht abkratzen und durch ein Sieb, beispielsweise ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 1,7 mm drücken und so zerkleinern. Lediglich Lithium und Arsen sind etwas schwieriger zu vermahlen, zumindest in den gebräuchlichen Kugelmühlen, da beide Substanzen höhere Schmelzpunkte haben und härter sind.

Während die Versuche zunächst mit reinen Metallen und reinem Phosphor durchgeführt wurden, werden jetzt und in der folgenden Beschreibung nur hochreine Metalle und roter Phosphor mit Elektronikqualität eingesetzt (Johnson Matthey; Reinheitsgrade von 99,999% und 99,9999%).

Das gebräuchliche Kugelmahlen mit einem Antrieb der Kugelmühle auf einem Rotationstisch hat sich als das zunächst beste Verfahren zum Vermischen der Komponenten im M/P-System erwiesen. Insbesondere für die Elemente der 5. Hauptgruppe des Periodensystems hatten sich jedoch intensivere Mahlverfahren, insbesondere das kryogene Mahlen und das Mahlen in Schwingmühlen, als besser geeignet erwiesen.

Die aus Edelstahl gefertigten Kugelmühlen mit der in Fig. 17 gezeigten Konfiguration sind Anfertigungen der Anmelderin.

Die Kugelmühle ist ein zylindrisches Gefäss mit einem Aussendurchmesser von 11,4 cm, einer Höhe von 15,2 cm und einer Wandstärke von 0,64 mm. Der Kragen des zylindrischen Gefässes weist einen Innenflansch 151 auf, auf dem ein Viton-O-Ring 152 aufliegt. Ein Deckel 154 aus Edelstahl wird durch einen Riegel 155, in dem eine Spannschraube 156 geführt ist, auf den Dichtungsring und den Flansch gedrückt.

Eine Kugelmühle hat glatte Innenwände. Die zweite Kugelmühle ist mit drei Leitblechen ausgerüstet, die auf die Innenwände der Kugelmühle geschweisst sind und sich vom Kragen bis zum Boden des Gefässes erstrecken. Diese Leitbleche wirken als Abheber für die Kugeln und für das Mahlgut, wodurch der Mahlvorgang intensiviert wird.

Die vorstehend beschriebenen Kugelmühlen können mit 50 bis 60 g Reagenzgemisch beschickt werden. Während für die ersten Versuche Kugeln mit einem Durchmesser von 0,64 mm verwendet wurden, hat sich im Verlaufe der Arbeit gezeigt, dass mit einem Gemisch von Kugeln mit einerseits einem Durchmesser von 0,64 mm und andererseits einem Durchmesser von 0,32 mm bessere Ergebnisse erzielt werden. Alle Kugeln sind aus Edelstahl.

Das kryogene Mahlen wird bei −196 °C in einer Spex-Gefriermühle durchgeführt.

Die von der Anmelderin benutzte Mühle war für Beschickungen in der Grössenordnung von 2 bis 3 g geeignet. Als Kühlmittel dient flüssiger Stickstoff. Zum Erzielen guter Mahlergebnisse waren bei den geringen Beschickungsmassen nur relativ kurze Mahlzeiten erforderlich, nämlich Mahlzeiten in der Grössenordnung von wenigen Minuten. Das kyrogene Mahlen wird insbesondere zum Pulverisieren härterer und höher schmelzender Metalle verwendet, insbesondere im vorliegenden Fall für Lithium und Arsen. Diese Elemente können dann gemeinsam mit rotem Phosphor in einer Rotationskugelmühle oder in einer Schwingmühle vermahlen werden.

Als Schwingmühle wird eine unter dem Namen Vibratom im Handel befindliche Mühle verwendet. Dabei handelt es sich bei dieser Mühle prinzipiell um eine Kugelmühle, die jedoch statt des in einer Ebene ablaufenden rotatorischen Antriebs in Kreisschwingungen angetrieben wird, die ähnlich wie bei einem gebräuchlichen Schüttelgerät erzeugt werden. Die Schwingmühlen haben einen Aussendurchmesser von 13,3 cm, eine Höhe von 8,9 cm und eine Wandstärke von 0,3 cm. Die Schwingmühle weist im Inneren keine Leitbleche auf. Die Schwingmühle wird für schwieriges Mahlgut, im Rahmen der vorliegenden Versuche insbesondere für das Arsen eingesetzt.

Die jeweils erforderliche Mahldauer unterliegt breiten Variationen. Im allgemeinen wird beim Heissmahlen mit mindestens 40 h und selten mit mehr als 100 h zu rechnen sein. Dies hängt neben anderen Faktoren auch vom Beschikkungsgut ab. Weniger Zeit wird zum Vermahlen der niedriger schmelzenden Alkalimetalle benötigt, insbesondere als für Systeme, die Cäsium oder Rubidium enthalten.

Das Mahlen erfolgt je nach Art der Beschickung entweder bei Raumtemperatur oder unter Aussenheizung bei Temperaturen von ungefähr 100 °C. Das Heizen erfolgt dabei unter Verwendung von Heizlampen. Das Vermahlen bei Umgebungstemperatur eignet sich insbesondere für Systeme mit Metallen, die einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen, insbesondere also für Cäsium (28,7 °C) und Rubidium (38,9 °C). Ein Wärmen durch die äussere Heizlampe auf Temperaturen im Bereich von 75 bis 100 °C für 3 bis 4 h zeigte ausgesprochen gute Wirkung im Falle von Natrium (97,8 °C) und Kalium (63,7 °C) und Systeme, die diese Metalle enthielten. Erhitzen auf 100 °C zeigte wenig Wirkung beim Vermahlen von Lithium, das einen Schmelzpunkt von 108,5 °C hat. Die Mahlversuche zeigen, dass beim Vermahlen geschmolzener Alkalimetalle mit Phosphor als Mahlprodukt bereits relativ stabile chemische Reaktionsprodukte erhalten werden.

Beispiel IX (Versuch Nr. 88, Tabelle XIV)

Unter Stickstoff in einer Trockenbox wird eine Kugelmühle aus Edelstahl ohne Leitbleche, die 884 g Edelstahlkugeln mit einem Durchmesser von 0,64 cm haben, mit 6,14 g (0,147 mol) 99,95% reinem Kalium (United Mineral and Chem. Co.) und 72,95 g (2,36 mol) 99,9999% reinem roten Phosphor (Johnson Matthey Chem.) beschickt. Die Mühle wird verschlossen und auf einem Rolltisch 71 h rotationsbeschleunigt. Die Kugelmühle wird durch indirektes Erhitzen der äusseren Oberfläche des Mahlgehäuses mit einer Heizlampe 4 h auf ungefähr 100 °C erwärmt. Das Mahlgut wird nach Abschluss der Mahloperation in einer Trockenbox auf ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 107 mm und einem darunter gestellten Auffanggefäss gegeben. Das Produkt zeigte keine Agglomeration. Die Stahlkugeln werden auf dem Sieb vom Mahlgut abgetrennt. Es werden insgesamt 76,4 g schwarzes feinpulveriges Mahlgut erhalten.

Beispiel X (Versuch Nr. 115, Tabelle XIV)

Unter Stickstoff in einer Trockenbox wird eine mit Leitblechen versehene Edelstahlkugelmühle mit 450 g Edelstahlkugeln mit einem Durchmesser von 0,64 cm und 450 g Edelstahlkugeln mit einem Durchmesser von 0,32 cm mit 12,2 g (0,0912 mol) 99,98% reinem Cäsium (Alfa/Ventron Corp.) und 19,77 g (0,638 mol) 99,99% reinem roten Phosphor (Johnson Matthey Chem.) beschickt. Die Mühle wird verschlossen und rotatorisch auf einem Rolltisch 46,5 h bei Raumtemperatur angetrieben. Die Kugelmühle wird nicht extern aufgeheizt. Beim Öffnen der Kugelmühle in einer Trockenbox wird eine praktisch vollständige Agglomeration des Mahlguts an den Wänden des Mühlenkörpers beobachtet. Das Mahlgut wird mit einem Spatel abgekratzt und ausgetragen und auf ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 1,7 mm gegeben. Die Produktbrocken werden dann auf dem Sieb verdrückt. Im Auffanggefäss werden insgesamt 27,8 g Produkt gesammelt.

In der Tabelle XIV sind die Ergebnisse der verschiedenen Mahlversuche für die verschiedenen Metalle mit rotem Phosphor zusammengestellt. Wie bereits erwähnt, zeigen die vermahlenen Produkte, also das aus der Kugelmühle entnommene Mahlgut, eine überraschende chemische Beständigkeit.

Tabelle XIV
Vermahlen des Metalls mit rotem Phosphor

Vers. Nr.	Mahlverfahren	Beschickg. Verh.	Einwaage und Reagenz-einheit	Lierferquelle	Mahldauer (h)	Temperatur	Ergebnis
80	BM (a, e)	K/P_{125}	0.15 g K-reagent grade 15 g P-reagent grade	J.T. Baker J.T. Baker	42.0	ambient	12,6 g (1)
81	BM (a, e)	K/P_{30}	1.00 g K-reagent grade 23.8 g P-reagent grade	J.T. Baker J.T. Baker	50.0	ambient	22,7 g (2)
82	BM (a, e)	K/P_{15}	1.69 g K-reagent grade 20 g P-reagent grade	J.T. Baker J.T. Baker	41.0	ambient	19,7 g (1)
83	BM (a, e)	K/P_{15}	4.20 g K-reagent grade 50 g P-reagent grade	J.T. Baker J.T. Baker	94.5	ambient	52,4 g (2)
84	BM (a, e)	K/P_{15}	4.20 g K-reagent grade 50 g P-reagent grade	J.T. Baker J.T. Baker	66.0	98°C (66 hrs)	49,9 g (1)
85	BM (a, e)	K/P_{15}	2.68 g K-99.95% 31.8 g P-99.9999%	United Min.-Chem Johnson Matthey	94.5	108 °C (3.5 hrs)	28,6 g (1); P unvermahlen
86	BM (a, e)	K/P_{15}	4.20 g K-reagent grade 50 g P-reagent grade	J.T. Baker J.T. Baker	43.5	75 °C (43.5 hrs)	52,6 g (1)
87	BM (a, e)	K/P_{15}	4.20 g K-reagent grade 50 g P-reagent grade	J.T. Baker J.T. Baker	88.0	75 °C (65.5 hrs)	54,0 g (1)
88	BM (a, e)	K/P_{15}	6.14 g K-99.95% 72.95 g P-99.9999%	United Min-Chem Johnson Matthey	71.0	100 °C (4 hrs)	76,4 g Pulver
89	BM (c)	K/P_{15}	6.14 g K-reagent grade 72.95 g P-reagent grade	J.T. Baker J.T. Baker	41.5	100 °C (3 hrs)	154,8 g Pulver (0,43 g K unvermahlen)
90	BM (c, d)	K/P_{15}	5 g K-reagent grade 59.4 g P-reagent grade	J.T. Baker J.T. Baker	46.5	100 °C (4 hrs.)	63 g (1)
91	BM (b, e)	K/P_{11}	4.89 g K-99.95% 42.61 g P-about 99.95%	United Min-Chem Atomergics Chemetals	79.0	100 °C (1 hr)	44,6 g (1)
92	BM (c, d)	K/P_7	5 g K-reagent grade 27.72 g P-reagent grade	J.T. Baker J.T. Baker	49.0	100 °C (3 hrs)	30,2 g (3)
93	BM (b, d)	K/P_7	7 g K-reagent grade 38.8 g P-reagent grade	J.T. Baker J.T. Baker	69.0	100 °C (3 hrs)	43,7 g Agglomerat?
94	BM (b, e)	K/P_7	10 g K-reagent grade 55.45 g P-about 99.95%	J.T. Baker Atomergic Chemetals	48.5	100 °C (4 hrs)	62,6 g (3)
95	BM (b, d)	K/P_7	5.18 g K-99.95% 28.72 g P-99.999%	Alfa/Ventron Johnson Matthey	48.0	100 °C	29,7 g (3)
96	BM (b, e)	K/P_5	8 g K-reagent grade 31.68 g P-approx. 99.95%	J.T. Baker Atomergic Chemetals	52.0	100 °C (3 hrs)	36,2 g (3)
97	BM (a, e)	$K/As_2/P_{13}$	2.5 g K-reagent grade 9.58 g As-99.9% 25.74 g P-reagent grade	J.T. Baker Alfa/Ventron J.T. Baker	66.5	101 °C (66.5 hrs)	36,0 g (1)

98	BM + CM + VM (b, c) (a, e)	$K/As_4/P_{11}$	3.35 g K-99.95% 25.68 g As lump-99.9999 29.19 g P-99.999%	Alfa/Ventron Johnson Matthey Johnson Matthey	1) 285 BM 2) 94 VM 3) separted out As 6 cryomilled (Spex Mill) (CM) 4) recombine 6 ball mill 50 hrs	100 °C (2.5 hrs) ambient 4.2 min.cycle at-196 °C Raum Temp.	AS nicht mahlbar AS nicht mahlbar AS zerkleinert nicht agglom.
99	BM (c, d)	$K/As_7/P_7$	2.5 g K-reagent grade 33.53 g As powder-99.9% 13.86 g P-reagent grade	J.T. Baker Alfa/Ventron J.T. Baker	68.5	approx. 100 °C (3 hrs)	(1)
100	BM	$K/Bi_2/P_{13}$	2.16 g K-99.95% 23.08 g Bi-99.9999% 22.23 g P-99.9999%	Alfa/Ventron Alfa/Ventron Johnson Matthey	133.0	approx. 100 °C (3 hrs)	46.4 g (3)
101	BM (b, d)	$K/Sb_2/P_{13}$	3.18 g K-99.95% 19.80 g Sb-99.9999% 32.74 g P-99.999%	Alfa/Ventron Alfa/Ventron (-100 mesh) Johnson Matthey	115.5	Raumtemp.	54,4 g (1); etwas stoss-empfindlich
102	BM (a, e)	Na/P_{15}	1 g Na-reagent grade 20.2 g P-reagent grade	J.T. Baker J.T. Baker	72.0	106 °C (23 hrs)	19,6 g (1)
103	BM (d)	Na/P_{15}	1.92 g Na-99.95% 38.8 g P-99.999%	Alfa/Ventron Johnson Matthey	88.0	approx. 100 °C (6.5 hrs)	39,3 g (1)
104	BM (b)	Na/P_{11}	5.89 g Na-99.95% 87.28 g P-approx. 99.95%	United Min-Chem Atomergic Chemetals	108.5	approx. 100 °C (4 hrs)	91,5 g (1)
105	BM (b)	Na/P_7	6.28 g Na-99.95% 59.21 g P-approx. 99.95%	United Min-Chem Atomergic Chemetals	70.0	Raumtemp.	63,9 g (1)
106	BM (a, e)	$Li/P_{19.05}$	0.8 g Li-99.9% 53.56 g P-reagent grade	Alfa/Ventron-rod J.T. Baker	67.5	approx. 100 °C (67.5 hrs)	52.5 g Pulver (0,17 g Li unvermahlen)
107	BM (b)	$Li/P_{9.65}$	1.6 g Li-99.9% 49.99 g P-approx. 99.95%	Alfa/Ventron-(schot) Atomergic Chemetals	70.0	Raumtemp.	50.36 g Pulver (0,44 g Li unvermahlen)
108	BM (a, e)	Rb/P_{15}	5.56 g Rb-99.93% 30.22 g P-reagent grade	Alfa/Ventron J.T. Baker	69.0	ambient	(1)
109	BM (a, e)	Rb/P_{15}	5.74 g Rb-99.93% 31.2 g P-99.999%	Alfa/Ventron Johnson Matthey	115.5	ambient	35,7 g (1)
110	BM (b, e)	Rb/P_7	11.22 g Rb-99.93% 28.46 g P-99.999%	Alfa/Ventron Johnson Matthey	48.0	ambient	36.2 g (3); Aggl. fast vollst.
111	BM	Cs/P_{15}	14.47 g Cs-99.98% 50.58 g P-99.9999%	Alfa/Ventron Johnson Matthey	47.5	ambient	60,2 g (3);
112	BM (b, d)	Cs/P_{15}	5.82 g Cs-99.98% 20.34 g P-99.999%	Alfa/Ventron Johnson Matthey	67.0	ambient	23,76 g (1)
113	BM (b, d)	Cs/P_7	12.30 g Cs-99.98% 20.06 g P-99.999%	Alfa/Ventron Johnson Matthey	48.0	ambient	29,1 g (3)
114	BM (b, d)	Cs/P_7	12.36 g Cs-99.98% 20.16 g P-99.999%	Alfa/Ventron Johnson Matthey	88.5	ambient	26,5 g (3)
115	BM (b, d)	Cs/P_7	12.12 g Cs-99.90% 19.77 g P-99.999%	Alfa/Ventron Johnson Matthey	46.5	ambient	27,8 g (3); fast 100% Aggl.

(1) Pulver; keine Agglomeration
(2) Pulver; geringe Agglomeration
(3) Pulver, durch 1,7 mm-Sieb gedrückt; starke Agglomeration

BM) Vermahlen in Kugelmühle
CM) Kryomahlen
VM) Schwingmühle

In der Tabelle XV sind die verschiedenen Substanzen der Formel MP_x (x = 15 und x sehr viel grösser als 15, entsprechend einer neuen Phosphorform), die nach dem Verfahren der Dampfphasentransportreaktion mit einer Quelle (1S-VT), dem Verfahren der Dampfphasentransportreaktion mit zwei Quellen (2S-VT), durch Festkörperreaktion und durch chemische Reaktion und Niederschlagen aus der Dampfphase (CFD) hergestellt worden sind.

Tabelle XV

MP_x M = Li, Na, K, Rb, Cs

X	X = 1	X	X
1S-VT	Einkristalle	X	X
	polykrist.		B, TF
	amorph		B
2S-VT	Einkristalle		
	polykrist.	TF	TF
	amorph	TF	B
Festkörper-reaktion	Einkristalle polykrist.	X	B*
CVD	amorph	TF	

X: = Kristalle Whisker
B: = Stücke, stärker als 10 µm
TF: Dünne Schichten, weniger als 10 µm dick
B*: = Pulver

Die nach den vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen Produkte sind Kristalle oder Whisker (in der Tabelle XV als «X» bezeichnet), festes polykristallines Material (in der Tabelle XV als «B» bezeichnet), feste dünne Schichten oder Beschläge (in der Tabelle XV als «TF» bezeichnet), festes amorphes Material («B» und «TF») sowie Pulvermaterial in grösserer Menge, wie es auf der Festkörperreaktion erhalten wird («B*»).

Die Analyse der kristallinen MP_{15}-Substanzen wurde bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der Figuren 7 bis 10 erläutert. Wie in der Tabelle XV angegeben, ist polykristallines und amorphes MP_{15} nur in Form dünner Schichten und Beschläge hergestellt worden.

Polykristallines Material in Substanz und dünne Schichten von KP_x (x sehr viel grösser als 15) wird durch Dampfphasentransportreaktion mit Verdampfung aus einer Quelle oder aus zwei Quellen erhalten. Diese polykristallinen dünnen Schichten mit Keimbildung auf einem Glassubstrat oder auf den Glaswänden des Reaktors weisen eine dichte Pakkung parallel zueinander ausgerichteter kleiner Whisker auf, die senkrecht zum Substrat wachsen. Rasterelektronenmikroskopische Mikroaufnahmen wie sie in den Fig. 18, 19 und 20 wiedergegeben sind, zeigen relativ grosse Abstände zwischen den einzelnen KP_x-Whiskern.

Diese polykristallinen dünnen Schichten werden bei diesen Temperaturen im Bereich von 455 °C bis 375 °C gebildet, also bis zur Grenze, an der sich die amorphen Phasen zu bilden beginnen.

Diese Substanzen werden nasschemisch, röntgenographisch und im Elektronenbeugungsspektrum untersucht. Die Ergebnisse zeigen übereinstimmend, dass der Parameter x in diesen Substanzen sehr viel grösser als 15 ist, typischerweise als 1000. Ein typisches Röntgenbeugungsdiagramm, das an pulverkristallinem Material von MP_x mit x sehr viel grösser als 15 aufgenommen worden ist, ist in der Fig. 10 wiedergegeben.

Wie aus der Tabelle XV weiterhin zu entnehmen ist, kann amorphes MP_x in Substanz stückig durch die Dampfphasentransportreaktion hergestellt werden. Diese Stücke bilden sich in einem verengten Abschnitt 160 des Reaktorrohres 132 (Fig. 1 und 2) in dem verjüngten Abschnitt 162 des Reaktorrohres 58 (Fig. 3) oder in der Zone 2 der in Fig. 16 gezeigten Vorrichtung. All diese Produkte zeigen im Röntgenbeugungsspektrum keine definierbaren Reflexe.

Zur Bestimmung des Grades der Amorphizität eines Materials werden Röntgenbeugungsdiagramme herangezogen, die mit pulvrigen Substanzen aufgenommen werden. Diese amorphen MP_x-Substanzen mit x sehr viel grösser als 15 können geschnitten, geläppt und poliert werden, und zwar nach Verfahren, wie sie aus der Halbleitertechnik zum Präparieren von Chips an sich bekannt sind. Dies trifft insbesondere auch für Werkstoffe zu, die nicht mehr als 50 bis 500 ppm Metall enthalten und an sich eine neue Form oder Modifikation des Phosphors sind.

Die amorphen KP_x-Chips mit hohem Wert für x sind wertvolle Halbleiter mit elektrooptischen Eigenschaften, die in ihrer Qualität praktisch identisch sind mit den für KP_{15}-Whiskern gemessenen Daten. Daraus lässt sich schliessen, dass in allen MP_x-Substanzen mit x = 15 oder mit x sehr viel grösser als 15, solange die zuletzt genannten Substanzen in Gegenwart eines Alkalimetalls niedergeschlagen werden, im wesentlichen alle den gleichen Nahordnungstyp der Struktur aufweisen, und zwar jeweils über das gesamte vorliegende Material. Diese Nahordnungsstruktur lässt sich durch die parallel zueinander ausgerichteten pentagonalen hohlen Phosphorsäulen beschreiben.

In der Fig. 21 ist eine Mikrophotographie in 360-facher Vergrösserung wiedergegeben, die ein Ätzmuster auf einer Oberfläche zeigt, die senkrecht zur Achse der amorphen Stücke des phosphorreichen Materials zeigt, das nach dem Einquellendampfphasentransportverfahren (Versuch Nr. 28 in Tabelle VII) erhalten worden ist. In dem Ätzmuster sind bienenwabenartige Mikrostrukturen mit ausgeprägt gut definierten Bereichen erkennbar, deren Ausdehnung einige µm beträgt. Diese wabenartigen Mikrostrukturen sind typisch für Ätzmuster auf Werkstoffen mit zweidimensionalem atomaren Gitter (wie beispielsweise parallelen Säulen).

In der Fig. 22 ist in 360-facher Vergrösserung die Mikrophotographie eines Ätzmusters auf einer Oberfläche wiedergegeben, die senkrecht zur Wachstumsachse des amorphen phosphorreichen Materials geschnitten ist, das nach dem Zweiquellendampfphasentransportverfahren im Beispiel 6 hergestellt worden ist. Die Fig. 23 zeigt eine Mikrophotographie der gleichen geätzten Oberflächen wie der in Fig. 22 gezeigten Oberfläche, jedoch bei 720-facher Vergrösserung. Die Fig. 24 ist eine 360-fach vergrösserte Mikrophotographie einer geätzten Oberfläche senkrecht zu der in den Figuren 22 und 23 dargestellten Oberflächen und zeigt Ätzmuster, die für Säulenpackungen typisch sind.

Die Ergebnisse dieser Ätzversuche zeigen also, dass das MP_x-Material, wobei M ein Alkalimetall ist und x sehr viel grösser als 15 ist, d.h. also für Material, bei dem die Alkalimetallkonzentrationen in Bereichen von 50 ppm liegen, Nahordnungsbereiche aufweisen, die durch insgesamt zueinander parallele pentagonale Phosphorsäulen gekennzeichnet sind, wobei die zueinander parallelen Säulen entweder alle parallel sind (MP_{15}-Form) oder doppelt alternierende zueinander senkrechte Schichten bilden (monocliner Phosphor).

Die elektrooptische Kenndatenermittlung wird an Einkristall-Whiskern, an polykristallinen Schichten und an amorphen Schichten sowie an Stücken durchgeführt. Die Kennzeichnungen bestehen aus (1) optischen Messungen an Prüflingen ohne elektrischen Kontakt (Absorptionskante, Photolumineszenz); (2) elektrische Messungen mit einfachen

Kontakten und linearem Übergangsverhalten (Leitfähigkeit, Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, Photoleitfähigkeit, Wellenlängenabhängigkeit der Photoleitfähigkeit, Leitfähigkeitstyp); (3) elektrische Messungen mit nichtlinearen oder gleichrichtenden Kontaktübergängen mit Metallen, die auf ein Halbleiterverhalten hindeuten.

Aus den vorstehend genannten Messungen werden Daten zusammengestellt, die zeigen, dass alle hergestellten Substanzen die elektrischen Voraussetzungen für technisch nutzbare Halbleiter erfüllen, d.h. alle Substanzen weisen einen Bandabstand im Bereich von 1 bis 3 eV auf, haben eine spezifische elektrische Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-12} $(Ohm \cdot cm)^{-1}$, haben ein Photoleitfähigkeitsverhältnis (Leitfähigkeit unter Belichtung zu Dunkelleitfähigkeit) von 100 bis 10 000 und weisen überdies chemische und physikalische Stabilität unter normalen Umgebungsbetriebsbedingungen auf.

Die Messungen werden mit folgenden Geräten durchgeführt:

(1) Absorptionskante: Zeiss, 2-Strahl-Spektrometer, IR und sichtbar.

Photolumineszenz: Im Kryostat bei tiefen Temperaturen (4 K); Laseranregung

(2) Spezifische elektrische Leitfähigkeit: 2-Sonden-Messungen und 4-Sonden-Messungen

Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit: Gemessen im Bereich von 300 K bis 550 K in einer evakuierten Kammer.

Photoleitfähigkeit: Gemessen mit einer Lichtquelle von ungefähr 100 mW/cm^2.

Wellenlängenabhängigkeit der Photoleitfähigkeit: Xe-Lampe als Lichtquelle in Verbindung mit einem Monochromator.

Leitfähigkeitstyp: Durch Messen der thermoelektrischen Kraft mit einer heissen und einer kalten Sonde

(3) Silberkontaktpaste wird zur Herstellung vorübergehender Kontakte zum Material verwendet, und zwar mit einer am offenen Kreis gemessenen Photospannung von 0,2 V unter Belichtung.

Metallische Kontakte und Presskontakte, die Übergänge und Sperrschichten bildeten, werden hinsichtlich ihrer Strom-Spannung-Kennlinien auf einem Tektronix-Kurvenaufzeichner aufgenommen.

Die Daten der an den Proben einer breiten Substanzklasse erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 16, 17, 18 und 19 zusammengefasst.

In der Tabelle 16 sind die wichtigsten grundlegenden physikalischen chemischen und elektrooptischen Kenndaten der Materialprototypen zusammengefasst, nämlich von KP_x mit x im Bereich von 15 bis zu sehr viel grösser als 15, in verschiedenen physikalischen Formen und chemischen Zusammensetzungen.

Tabelle XVI

Typische Daten für Material, erhalten nach Einquellendampfphasen-Transportreaktion aus K/P_{15}-Beschickung

Eigenschaften	Einkristall (KP_{15})	Polykristallin (KP_x) $x \gg 15$	Amorph (KP_x) $x \gg 15$
elektrooptisch			
spez.el.Leitfähigkeit $(ohm\text{-}cm)^{-1}$	10^{-7}–10^{-8}	10^{-7}–10^{-8}	10^{-8}
Photoleitfähigkeit (Verh.hell/dunkel)	10^2–10^4	10^2	10^2
Photoleitfähigkeitsmaximum bei	1.4–1.8 eV	1.4–1.8 eV	1.4–1.8 eV
Aktivierungsenergie ($2E_g$) aus Temp.-Abhäng. der Leitfähigkeit	1.2 eV	1.4 eV	1.6 eV
Absoptionskante	1.8 eV	1.4 eV	–
Lumineszenz, 4 °K	1.8 eV	–	–
Lumineszenz, 300 °K	1.7 eV	1.7 eV	
Typ	–	n-Type	n-Type
Photospannung (offener Kreis) Volt	–	0.2 eV	–
Thermisch			
DTA (Sharp; endotherm)	630 °C–1. Erwärmung 630 °C–2. Erwärmung	615–1. Erwärmung 590–2. Erwärmung	590–1. Erwärmung 590–2. Erwärmung
TGA	450 °C	–	–
Zersetzungstemp. (Massenspektrometer)	450 °C	–	–
400 °C/3 h	Stabil bis 450 °C	Stabil bis 400 °C	Stabil bis 350 °C
Chem. Beständikgeit			
Raumtemp.; 3 h			
85% H_3PO_4, 95% H_2SO_4	stabil	stabil	stabil
50% HF, 37,5% HCl,	stabil	stabil	stabil
50% NaOH	stabil	stabil	stabil
Kochendes H_2O, 1 h			

Beurteilung der Stabilität nach opt. Eindruck

DTA) Differentialthermoanalyse TGA) thermogravimetrische Analyse

In der Tabelle XVII sind die Eigenschaften der Alkalimetallpolyphosphide verschiedenster Zusammensetzungen und physikalischer Formen zusammengestellt. Überraschend zeigen diese Kenndaten, dass die elektrooptischen Eigenschaften der Substanzen unabhängig vom Metall sind, dass also weitgehend gleiche Werte erhalten werden für Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium als Metall der Polyphosphide. Die elektrooptischen Kenndaten sind ebenfalls unabhängig davon, in welcher physikalischen Form, also kristallin, polykristallin, amorph als Beschlag oder amorph als Stück, und in welcher chemischen Zusammensetzung, d.h. x = 15 oder x sehr viel grösser als 15, vorliegen.

Tabelle XVII
Polyphosphide – strukturelle und elektrooptische Eigenschaften
A = Diagramm ähnlich KP_{15}
B = Diagramm ähnlich KP_x mit $x \gg 15$

Material	Chemische Analyse	Röntgenbeugungs-diagramm	spez.el.Leitfähigkeit $(OHM \cdot CM)^{-1}$	Photoleitfähigkeits-verhältnis	Bandab-stand (eV)
M = K					
kristallin	KP_{15}	A	10^{-8}–10^{-9}	10^2–10^3	1.8
polykristallin	KP_x $x \gg 15$	B	10^{-7}–10^{-9}	10^2	1.8–2.0
amorph	KP_x $x \gg 15$	amorph	10^{-8}–10^{-9}	10^2	1.8–2.0
M = Na					
kristallin	NaP_{15}	A	10^{-8}	10^2	1.8
polykristallin	NaP_x $x \gg 15$	B	10^{-7}	10^1–10^2	1.8
amorph	NaP_x $x \gg 15$	amorph	10^{-7}–10^{-9}	10^3	1.8
M = Rb					
kristallin	RbP_{15}	A	10^{-7}–10^{-8}	10^2	1.8
polykristallin					
amroph					
M = Cs					
kristallin	CsP_{15}	A	10^{-8}	10^2	1.8
polykristallin					
amorph					

In der Tabelle XVIII sind die Eigenschaften gemischter Polyphosphide zusammengestellt. Die Kenndaten zeigen, dass die Polyphosphide mit gemischten Alkalimetallen ebenfalls praktisch keine veränderten Kenndaten haben und die Alkalimetallmischung ebenfalls keinen Einfluss auf die Kenndaten hat. Eine partielle Substitution von Arsen auf Phosphorplätzen kann durchgeführt werden und führt zu einer Verringerung des spezifischen elektrischen Widerstandes und möglicherweise auch zu einer Verkleinerung des Wandabstandes, was typisch für eine Substitutionsdotierung ist.

Tabelle XVIII
Gemischte Polyphosphide – elektrooptische Eigenschaften

Material	Ausgangs-substanzen	Röntgenbeugungs-diagramm	spez.el.Leitfähigkeit $(ohm \cdot cm)^{-1}$	Photoleitfähig-keitsverhältnis	Bandab-stand (eV)
$K_yNa_{1-y}P_x$					
kristallin	$K_{12}/Na/P_{160}$	A	10^{-8}–10^{-9}	10^2	1.8–2
$K_yLi_{1-y}P_x$					
kristallin	$K_6/Li_2/P_{80}$	A	10^{-9}	10^2	1.8
$Na_yRb_{1-y}P_x$					
kristallin	$Na/Rb/P_{30}$	A	10^{-8}	10^2	1.8
amorph	$Na/Rb/P_{30}$	amorph	10^{-9}	10^2	1.8–2
$K_yAs_zP_{x-z}$					
kristallin	$K/As^{2/P}{}_{13}$	A	10^{-9}	10	1.8
amorph	$K/As_2/P_{13}$	amorph	10^{-7}	10^2	ca. 1.6
$K_yAs_zP_{x-z}$					
kristallin	$K/As_{11}/P_4$	A	10^{-9}	10^2	1.8

A = Diagramm gleicht kristallinem KP_{15}

In der Tabelle XIX sind die Eigenschaften verschiedener Substanzen zusammengestellt, die ausgehend von unterschiedlichen Verhältnissen in den Ausgangschargen hergestellt worden sind. Die Kenndaten zeigen, dass die besten Eigenschaften mit Substanzen erhalten werden, die ausgehend von Beschickungen hergestellt wurden, in denen das Verhält-

nis von P zu K ungefähr bei 15 liegt, allgemein im Bereich von ungefähr 10 bis 30. Unterhalb eines P/K-Verhältnisses von 10 nimmt die Ausbeute ab. Oberhalb eines P/K-Verhältnisses von 30 beginnen sich die physikalischen Eigenschaften der amorphen Stücke zu verschlechtern.

Tabelle XIX

KP_x aus verschiedenen Ausgangssubstanzen, analysiert in Tabellen IX, X und XI

Ausgangsmaterial	Chemische Analyse	Röntgenbeugungs-diagramm	spez.el. Leitfähigkeit $(ohm \cdot cm)^{-1}$	Photoleitfähigkeits-verhältnis
K/P_{14} Reagenz				
kristallin	$x = 15$	A	10^{-8}–10^{-9}	10^2–10^3
polykristallin	$x \gg 15$	B	10^{-7}–10^{-9}	10^2
amorph	$x \gg 15$	amorph	10^{-8}–10^{-9}	10^2
K/P_{15} rein				
kristallin	$x = 15$	A	10^{-9}	10^2
polykristallin	$x \gg 15$	B	10^{-8}	10^2
amorph	$x \gg 15$	amorph	10^{-8}	10^3
K/P_{30}				
kristallin	$x = 15$	A	10^{-9}	10^2
polykristallin	$x \gg 15$	B	10^{-9}	10^2–10^3
amorph	$x \gg 15$			
K/P_5				
kristallin	$x = 15$	A	10^{-9}	10
polykristallin	$x \gg 15$	B	10^{-8}	10
amorph				
K/P_{125}				
kristallin				
polykristallin				
amorph	$x \gg 15$		schlechte physikal. Eigenschaften	

A = Diagramm gleicht kristallinem KP_{15}
B = Diagramm gleicht kristallinem KP_x

Herstellung grosser Kristalle von monoklinem Phosphor Rubidium:

RbP_{15} kann zur Herstellung grosser monokliner Phosphorkristalle verwendet werden.

0,62 g einer im Vakuum verkapselten Probe von RbP_{15} wird senkrecht in einen Muffelofen gesetzt. Die Ampulle hat einen Aussendurchmesser von 10 mm, einen Innendurchmesser von 6 mm und eine Länge von 5 cm. Die senkrechtstehende Quarzampulle wird einem Temperaturprofil in der Weise ausgesetzt, dass die RbP_{15}-Beschickung auf einer Temperatur von 552 °C gehalten wird, während die Spitze der Ampulle auf einer Temperatur von 539 °C gehalten wird. Die Verweilzeit der Ampulle mit der Beschickung bei dieser Temperatur beträgt 22 h. Anschliessend wird die Ampulle geöffnet und grosse monokline Phosphorkristalle mit Kantenlängen bis zu 3,0 mm mit dem Habitus eines Pyramidenstumpfes werden im oberen kühleren Abschnitt der Ampulle vorgefunden.

Diese grossen monoklinen Phosphorkristalle können auch aus Gemischen von Rubidium und Phosphor im molaren Atomverhältnis von 1 : 15 (RbP_{15}) hergestellt werden.

Grosse monokline Phosphorkristalle können auch über den Dampfphasentransport sowohl ausgehend von CsP_{15} als auch ausgehend von NaP_{15} als Beschickung hergestellt werden, wobei die Ausgangssubstanzen durch Festkörperreaktion hergestellt werden. Bei jedem Versuch werden ungefähr 0,5 g des entsprechenden Alkalimetallpolyphosphits im Vakuum in einer Quarzampulle (10 mm Aussendurchmesser, 6 mm Innendurchmesser) eingeschmolzen, die eine Länge von 8,9 cm hat. Die Ampullen werden dann einem Temperaturgradienten in der Weise ausgesetzt, dass die Alkalimetallpolyphosphidbeschickung auf einer Temperatur von 558 °C gehalten wird, während die Spitzen der Ampullen auf einer Temperatur von 514 °C gehalten werden. Nach 18 h Verweilzeit bei diesem Temperaturprofil werden dunkelrote Kristalle in Form gestapelter quadratischer Plättchen gefunden, die als monokliner Phosphor identifiziert werden, der aus der CsP_{15}-Beschickung erhalten wird. Die Morphologie dieser monoklinen Phosphoreinkristalle, die aus CsP_{15} und NaP_{15} hergestellt werden, die ihrerseits zunächst durch Festkörperreaktion hergestellt wurden, sind untereinander sehr ähnlich, d.h. auch bei Verwendung von NaP_{15} als Ausgangssubstanz werden gestapelte quadratische Plättchen als Kristallausbeute erhalten. Diese Kristallform weicht vom Habitus des Pyramidenstumpfes ab, den der monokline Phosphor zeigt, der aus einer RbP_{15}-Beschickung gewonnen wird. Grosse monokline Phosphorkristalle können auch aus Cs/P_{11} und $Cs/P_{11}-Cs/P_{15}$-Gemischen erhalten werden, wenn man diese Substanzen höheren Temperaturen aussetzt.

Monokline Phosphoreinkristalle können auch aus KP_{15} hergestellt werden, das zunächst durch Festkörperreaktion hergestellt wird. Die monoklinen Phosphorkristalle sind auch aus Gemischen von K/P_{30} und K/P_{125} zugänglich.

Mit Lithium, d.h. also mit Lithium/Phosphor-Beschikkungen sind keine Versuche durchgeführt worden. Es lässt sich jedoch erwarten, dass auch mit solchen Beschickungen grosse monokline Phosphoreinkristalle bei Einhaltung ähnlicher Reaktionsbedingungen erhältlich sind.

Während für diese Kristallzüchtung die Art des eingesetzten Alkalimetalls nichts besonders kritisch zu sein scheint, ist die Temperatur auf der die Beschickung gehalten wird, offensichtlich von grösserer Bedeutung für das Kristallwachstum. Im Fall der Beschickung Cs/P_{11}, wobei die Beschickung zuvor in der Kugelmühle gemahlen und vermischt worden ist, werden grosse Einkristalle dann erhalten, wenn die Beschickung auf einer Temperatur im Bereich von 555 °C bis 554 °C gehalten wird. Wenn die Beschickung jedoch auf Temperaturen um 565 °C oder um 554 °C gehalten

wird, können keine grossen monoklinen Phosphoreinkristalle mehr hergestellt werden.

In der Fig. 26 ist die vorzugsweise eingesetzte Apparatur abgebildet, mit der die Versuche durchgeführt werden. Durch Festkörperreaktion hergestelltes RbP_{15} in einer Menge von 0,6 g wird im Vakuum in ein Glasrohr 270 eingeschmolzen, das einen Aussendurchmesser von 12 mm, einen Innendurchmesser von 6 mm und eine Länge von 8 cm hat. Die Glasampulle wird an ihrer Oberseite in der Weise abgeschmolzen, dass eine im Durchmesser 16 mm messende flache Glasoberfläche 272 erhalten wird. Ein Einzelstutzen 274 ist mit einer Verengung 276 versehen, an der die Ampulle nach der Beschickung abgeschmolzen wird.

Die so gefüllte und abgeschmolzene Ampulle wird in der Weise einem Temperaturgradienten ausgesetzt, dass die flache Oberfläche 272 am oberen Abschnitt der Ampulle bzw. des Reaktorrohres auf einer Temperatur von 462 °C gehalten wird, während die Beschickung am Boden des Rohres auf einer Temperatur von 550 °C gehalten wird. Nach einer Verweilzeit von 140 h bei dieser Temperatur ist ungefähr die Hälfte der ursprünglich aufgegebenen Beschickung vom Boden zur flachen oberen Oberfläche transportiert worden.

Als Produkt wird ein knopfartiges Substanzstück erhalten, das gespalten und geprüft wird. Dieses Substanzstück besteht praktisch ausschliesslich aus homogenen hellroten Fasern und nicht den eigentlich erwarteten grossen monoklinen Phosphoreinkristallen. In den Figuren 32 und 33 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dieses Produktes in 200-facher bzw. 1000-facher Vergrösserung dargestellt.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Figuren 32 und 33 sind eine wahre Überraschung. Einzelne «Fasern» bestehen aus Bündeln länglicher Plättchen, die so zusammengeführt sind, dass sie im Querschnitt sternförmige Stäbchen bilden, wenn sie in Seitensicht gesehen sind. Dieses Material ist ausgesprochen abweichend in der Erscheinungsform von den verdrillten Stäbchen oder Säulen aus faserigem Phosphor, der durch Dampfphasentransport aus 99,9999% reinem roten Phosphor erhalten werden (vgl. unten).

Diese Versuche zeigen, dass zur Herstellung grosser monokliner Phosphoreinkristalle eine Temperatur im Bereich von 500 °C bis 560 °C eingehalten werden sollte. Weitere Experimente zeigen, dass die Kondensation bei der Herstellung monokliner Einkristalle des Phosphors vorzugsweise bei ungefähr 539 °C liegen sollte.

Die Beschickung muss auf eine Temperatur von grösser als 545 °C und kleiner als 565 °C erhitzt werden, wie dies die vorstehend beschriebenen Versuche zeigen. Vorzugsweise wird die Beschickung auf eine Temperatur im Bereich von 550 bis 560 °C erwärmt, wobei eine Temperatur um 555 °C zur Herstellung monokliner Phosphoreinkristalle die besten Ergebnisse liefert.

Monokliner Phosphor ist aus Beschickungen mit unterschiedlichen Verhältnissen von Phosphor zu Alkalimetall hergestellt worden, wobei dieses Verhältnis im Bereich von 11 : 1 bis 125 : 1 variiert wurde. Die besten Ergebnisse werden jedoch bei einem Verhältnis von Phosphor zu Alkalimetall von 15 : 1 erhalten.

In der Fig. 27 ist in 50-facher Vergrösserung die Mikrophotographie eines pyramidenstumpfförmigen monoklinen Phosphorkristalls gezeigt, der aus einer RbP_{15}-Beschickung hergestellt worden ist. Diese Kristalle sind nur schwer zu spalten. Ähnliche Kristalle werden erhalten, wenn in der Beschickung Natrium als Alkalimetall eingesetzt wird. Die Kristalle haben Abmessungen von bis zu 4 mm × 3 mm × 2 mm.

In der Fig. 28 ist in 80-facher Vergrösserung die Mikrophotographie eines monoklinen Phosphoreinkristalls gezeigt, der aus einem in der Kugelmühle vermahlenen Gemisch von Cs/P_{11} erhalten worden ist. Diese Plättchen sind leicht zu spalten und erinnern in ihrem physikalischen Verhalten an Glimmerplättchen. Ähnliche Kristalle können auch aus Beschickungen von K/P_{15} hergestellt werden. Kristalle mit diesem Habitus wurden mit Kantenlängen von bis zu 4 mm und mit Stärken von bis zu 2 mm erhalten.

Die Kristalle zeigen Doppelbrechung. Wenn die Kristalle zwischen gekreuzte Polarisatoren in einem Polarisationsmikroskop eingebracht werden, drehen sie die Ebene des polarisierten Lichts und lassen das Licht nur zum Teil durch. Solche Kristalle können als doppelbrechende Elemente eingesetzt werden, beispielsweise in optischen Rotatoren, im roten und im infraroten Gebiet des Spektrums.

Die chemische Analyse zeigt, dass die Kristalle ungefähr 500 bis 2000 ppm Alkalimetalle enthalten. Sie lassen sich durch ein Verfahren herstellen, das insgesamt nicht mehr als 22 h erfordert. Dies ist ein Fortschritt, wenn dagegen die Verfahrenszeit von 11 h berücksichtigt wird, die zur Herstellung des Hittorf'schen Phosphors nach dem Stand der Technik sind.

Aus Pulverproben werden Röntgenbeugungsdiagramme aufgenommen, die mit dem Hittorf'schen Phosphor nach dem Stand der Technik übereinstimmen.

Die Photolumineszenzspektren sind in den Fig. 29 und 30 dargestellt. Die dargestellten Spektren wurden mit einem Argonlaser im Raman-Spektrometer aufgenommen. Ein breites Maximum bei 1,91 eV ist deutlich ausgeprägt mit einer Halbwertbreite von ungefähr 0,29 eV. Diese Daten deuten auf einen Bandabstand von ungefähr 2,0 eV bei Raumtemperatur.

Das in der Fig. 29 gezeigte Spektrum wird unter Verwendung eines monoklinen Phosphoreinkristalls hergestellt, der in Gegenwart von Cäsium gezüchtet worden ist. Demgegenüber zeigt das Spektrum der Fig. 30 einen monoklinen Phosphoreinkristall, der in Gegenwart von Rubidium kondensiert worden ist.

Das in Fig. 31 gezeigte Raman-Spektrum ist unter Verwendung eines monoklinen Phosphoreinkristalls aufgenommen worden, der in Gegenwart von Rubidium hergestellt worden ist. Die Maxima 280 bis 285 werden bei Wellenzahlen von 285, 367, 465, 483 und 529 cm^{-1} beobachtet.

Aufgedampfte Tupfer mit Durchmessern im Bereich von 25 µm werden auf grossen monoklinen Phosphoreinkristallen aufgebracht, die aus einer Rb/P_{15}-Quelle erhalten worden waren. Die so kontaktierten Phosphoreinkristalloberflächen werden der elektrischen Widerstandsmessung unterzogen. Die Kristalle zeigten einen elektrischen Widerstand im Bereich von 10^6 bis 10^7 ohm, fast unabhängig von der Geometrie des Kristalls und den Abmessungen der Kontakte. Dies ist dahingehend zu deuten, dass die Messungen Oberflächenwiderstände wiedergeben.

Die Kristalle können als Substrat zum Niederschlagen von III–V-Halbleitermaterial dienen, beispielsweise von Indiumphosphid oder Galliumphosphid. Die Kristalle können weiterhin als Lumineszenzphosphore in Anzeigegeräten, als Halbleiter, als Laser und als Ausgangssubstanzen für die Herstellung weiterer Halbleiterbauelemente dienen.

Die Gegenwart von Alkalimetall in der Beschickung scheint für die Herstellung grosser Kristalle von monoklinem Phosphor kritisch zu sein. So wurde versucht, grosse Phosphoreinkristalle mit monokliner Struktur aus 99,9999% reinem roten Phosphor durch Wiederholen von Reaktionsbedingungen zu züchten, die sehr erfolgreich für die verschiedensten Alkali-Metall-Phosphor-Systeme erprobt worden waren. Diese Versuche schlugen jedoch insgesamt fehl. Es konnte auf diese Weise kein monokliner Phosphor erhalten werden. So wurden z. B. 0,6 g einer Probe von 99,9999% reinem Phosphor auf 552 °C in einer abgeschmolzenen Am-

pulle erhitzt, die senkrecht stehend in einem Muffelofen angeordnet war. Die Quarzampulle hatte 10 mm Aussendurchmesser und 6 mm Innendurchmesser. Der Temperaturgradient zwischen dem Boden der Ampulle und der Spitze der Ampulle, die 7 cm lang war, erzeugte eine Temperaturdifferenz von 43 °C. Nach 24 h Verweilzeit in diesem Temperaturgefälle war mehr als die Hälfte der Beschickung in das obere Drittel der stehenden Ampulle transportiert worden, wo sich die Substanz als Stück festgesetzt hatte.

Überraschenderweise besteht jedoch dieses Substanzstück vollkommen aus rotem faserigen Material. Einige lange, ungefähr 1,5 mm lange Fasern werden im Dampfraum am Boden des an der Spitze der Ampulle festsitzenden Substanzstückes festgestellt. Die mikroskopische Untersuchung der tiefroten Fasern zeigt, dass die Fasern insgesamt verdrillt sind.

Pulverröntgenographische Aufnahmen des faserigen Materials zeigen, dass sie den früher aufgenommenen polykristallinen KP_x-Spektren mit x-Werten sehr viel grösser als 15 gleichen. In der Fig. 34 ist eine rasterelektronenmikroskopische Mikroaufnahme dieser Fasern in 500-facher Vergrösserung wiedergegeben.

Die differential-thermoanalytischen Daten sind ähnlich den Daten, die für polykristallines Material mit hohen x-Werten im System MP_x erhalten wurden. Die DTA-Untersuchungen zeigten ein erstes Wärmeplateau in Form eines einzelnen endothermen Niveaus bei 622 °C (im Mittel). Ein zweites Wärmeplateau besteht aus einem einzigen endothermen Niveau in beiden Fällen bei 599 °C. Die früher an polykristallinem Material mit grossen x-Werten aufgenommenen DTA-Daten sicherten für dieses Material ein erstes nicht aufgespaltenes endothermes Plateau bei 614 °C und ein zweites, ebenfalls nicht aufgespaltenes endothermes Wärmeplateau bei 590 °C. Mit anderen Worten, die DTA-Untersuchungen an den verdrillten Fasern zeigten im wesentlichen gleiche Ergebnisse wie sie für faserigen Phosphor erhalten werden, der aus 99,9999% reinem roten Phosphor und polykristallinem phosphorreichen Material des Systems MP_x erhalten werden. Stabile dünne Schichten in Form amorpher Beschichtungen auf Glas und nickelbeschichtetem Glas als Substratmaterial können nach dem Verfahren der raschen Verdampfung hergestellt werden («Blitzverdampfung»). Eine Vorrichtung, mit der solche rasche Verdampfung durchgeführt werden kann, ist in der Fig. 35 dargestellt. Die Verdampfungsvorrichtung 302 besteht im wesentlichen aus einem Glaszylinder 304, der über eine Leitung 306 an ein in der Figur nicht dargestelltes Vakuumsystem angeschlossen werden kann. Der Einlassstutzen 308 wird mit Argon über eine Zuleitung 310 beaufschlagt. Ein Reservoir 312 wird mit pulverigem KP_{15} beschickt, das zuvor durch Festkörperreaktion hergestellt worden ist. Mit einem Vibrator 314 wird die Beschickung bewegt. Die aufgerüttelte Beschickung wird dann durch den Argonstrom über die Venturi-Düse 316 mitgenommen. Die mitgenommene Beschickungssubstanz gelangt dann in den Reaktor 304, und zwar über die Zuleitung 317 in ein Stahlgefäss 318. Das stählerne Aufnahmegefäss 318 wird durch eine Hochfrequenzspule 319 auf eine Temperatur von mindestens 900 °C aufgeheizt, wobei das im Argonstrom mitgeführte KP_{15} augenblicklich verdampft. Am Ende der Leitung 317 sind in der aus Fig. 26 ersichtlichen Weise durch Einsetzen mehrerer engmensurierter Röhrchen Düsen 320 mit mehreren kleinen Öffnungen 321 angeordnet. Die Leitung 317 und die Röhrchen 320 bestehen aus Aluminiumoxid, wobei die Röhrchen 320 mit Magnesiumoxidzement 322 im Rohr 317 verankert sind.

Bei der Verdampfung dissoziiert das KP_{15} in seine Bestandteile. Der so gebildete Dampf wird vom Argon durch die düsenartigen Öffnungen 321 ausgetragen. Auf einem vor den Düsen angeordneten kühleren Substrat 324 wird dann die Produktschicht niedergeschlagen. Das Substrat kann mit Hilfe von Heizdrähten 326, die über elektrische Anschlussdrähte 328 gespeist werden, aufgeheizt werden. Das Aluminiumoxidröhrchen 317 hat einen Aussendurchmesser von ungefähr 0,64 cm und einen Innendurchmesser von ungefähr 0,32 cm. Die Röhrchen 320 haben jeweils einen Aussendurchmesser von ungefähr 0,16 cm und sind ungefähr 0,64 cm lang. Sie haben kleine durchgehende Bohrungen.

Die Anlage wird im Vakuum bei Drücken von 0,1 bis 0,9 mbar betrieben. Amorphe Schichten von Stärken mit bis zu 1 µm können bei einem Betrieb der Anlage von bis zu höchstens 15 min erhalten werden. Am Ende jedes Laufes erreicht das Substrat 324 eine Temperatur von 200 bis 300 °C, und zwar in Abhängigkeit davon, auf welcher Temperatur sich das Substrat zu Beginn des Niederschlagens befindet, bei Raumtemperatur oder ob es auf 200 °C vorgeheizt ist.

Dünne KP_{15}-Schichten werden auch durch chemische Reaktion in der Dampfphase mit anschliessendem Niederschlagen des Produktes (CVD) hergestellt.

Ein typischer CVD-Reaktor ist in der Fig. 38 gezeigt. Der Reaktor besteht aus Pyrex-Glas. Die Reaktorkammer 401 hat einen Aussendurchmesser von 26 mm und ist 27,0 cm lang. Im Inneren des Reaktors ist ein langes Rohr angeordnet, und zwar auf der Mittelachse des Reaktors, das einen Innendurchmesser von 6,0 mm hat und 30,0 cm lang ist. Dieses lange Röhrchen 402 dient sowohl als Wärmequelle als auch als Substrathalter. Die Wärmequelle wird durch einen justierbaren O-Ringkragen 403 in Position gehalten. Ein Belüftungsrohr 404 ermöglicht das kontinuierliche Abziehen eines Abzugsgases. Es ist mit einer in der Figur nicht dargestellten Kühlfalle verbunden, in der der nicht umgesetzte Phosphor niedergeschlagen wird, bevor der abgesaugte Gasstrom der umgebenden Atmosphäre zugeführt wird. Der Belüftungsstutzen 404 und der O-Ringkragen 403 sind über eine Flanschverbindung 405 mit einem zwischengelegten O-Ring und einem Innendurchmesser von 2,0 cm mit der Reaktorkammer 401 verbunden. Die Reaktorkammer 401 wird in einen elektrischen Widerstandsheizofen 406 eingebracht.

Geschmolzener Phosphor wird mit einer in den Figuren nicht dargestellten Kolbenpumpe über eine Kapillare 407, die einen Innendurchmesser von 1,0 mm hat, in die Verdampfungskammer 408 eingemessen. Der geschmolzene Phosphor wird dabei in der Verdampfungskammer 408 durch einen eingestrahlten Argonstrom verdampft, der über einen Einlassstutzen 409 mit einem Innendurchmesser von 6,0 mm eingestrahlt wird. Der gasförmige Phosphor/Argon-Strom tritt in die Reaktorkammer über eine Düse 410 ein. Die Düse 410 hat eine Öffnung von 4,0 mm. Die Verdampfungskammer 408 ist in einem Widerstandsheizofen 411 untergebracht.

Ein gasförmiges Gemisch von Kalium und Argon wird dosiert in die Reaktorkammer 401 über einen Aufgabestutzen 412 mit einem Innendurchmesser von 6,0 mm aufgegeben. Reines Argon, das als Trägergas für den Kalium/Argon-Strom dient, tritt über den Stutzen 413, der einen Innendurchmesser von 6,0 mm hat, in das System ein. Sowohl der Kalium/Argon-Strom als auch der reine Argon-Strom treten am Einlassstutzen 414 in die Reaktorkammer 401 ein. Die Kalium/Argon-Leitung 412 und die das reine Argon führende Leitung 413 sind in einem elektrischen Widerstandsofen 415 untergebracht.

Das Substrat 416 wird auf der Thermoquelle 402 gehalten. Die Temperatur des Substrats 416 wird mit Hilfe eines Thermoelementes 417 gemessen, das direkt unterhalb des Substrats 416 auf der Thermoquelle 402 angeordnet ist.

Während des Betriebes sind die Öfen 406, 411 und 415 getrennt auf die entsprechenden Temperaturen geregelt. Die gasförmigen Reaktantenströme gelangen an den Einlassstutzen 410 und 414 in die Reaktorkammer. Das Abgasgemisch verlässt die Reaktorkammer über den Belüftungsstutzen 404. Die Produktschichten, die im Reaktor hergestellt werden, schlagen sich auf dem Substrat 416 nieder.

Die Substrate werden auf einer Temperatur im Bereich von 310 bis 350 °C gehalten. Dabei wird diese Temperatur mit einer Genauigkeit im Bereich von ±2 °C eingehalten.

Für einen typischen Durchgang werden 1,24 g weisser Phosphor und 0,13 g Kalium in den Reaktor im Verlauf von 2 h aufgegeben. Der Gesamtargonfluss wird auf einen Volumenstrom von 250 ml/min eingestellt.

Eine Reihe von Versuchen werden durchgeführt, bei denen Phosphor/Argon und Kalium/Argon gleichzeitig in den Reaktor gegeben werden. Dabei wird der Phosphor/Argon-Strom auf einer Temperatur von ungefähr 290 °C gehalten, während der Kalium/Argon-Strom auf ungefähr 410 °C eingestellt wird. Das berechnete molare Atomverhältnis der Reaktanden im Reaktor wird so eingestellt, dass P/K ungefähr gleich 15 ist. Der Reaktor wird insgesamt auf einer Temperatur von 300 bis 310 °C gehalten. In einem typischen Experimentverlauf wird der flüssige Phosphor mit einer Zulaufrate von 0,34 mg/h aufgegeben.

Amorphe KP_{15}-Schichten werden unter Verwendung von nickelbedampften Glassubstraten hergestellt. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen KP_{15}-Schichten sind ungefähr 0,3 mm dick.

Mit einem 1 h dauernden Versuchslauf wird eine dünne Schicht erhalten, für die die nominelle Zusammensetzung KP_{15} bestätigt wird. Die Dicke der Schicht hängt von der Anordnung und Stellung des Substrats im Reaktor ab. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung zeigt, dass die Schichten ausserordentlich gut homogen sind.

Reinigung des Phosphors:

50 g «99,95% reiner» Phosphor wird 75 h einem Temperaturprofil im Bereich von 450–300 °C ausgesetzt. Nach dieser relativ langen Verweilzeit bleiben in der Beschickung 21% des aufgegebenen Materials zurück und werden 60% der Beschickung als massive amorphe Niederschläge erhalten.

Mit dem Eingangsmaterial durchgeführte Analysen zeigten, dass der Phosphor nicht einmal 99,90% Reinheitsgrad aufweist, sondern viel eher im Bereich einer Reinheit von 99,80% liegt, wobei dieser Phosphor mit Aluminium, Calcium, Eisen, Magnesium, Natrium und Silicium als Hauptverunreinigungen, die alle in einer Menge von grösser als 0,01 Gew.-%, einige sogar in Konzentrationen von grösser als 0,05 Gew.-% vorlagen, beaufschlagt war. Dieses Material hat einen Einkaufspreis von ungefähr 220 US$ pro kg. Im Vergleich dazu hat ein lediglich mit der Reinheitsstufe «99%» verkaufter Phosphor einen Einkaufspreis von nur 37,5 US$ pro kg.

In der Tabelle XX sind die Ergebnisse der Flammenemissionsspektroskopie an drei Substanzen wiedergegeben, die nach dem eingangs beschriebenen Verfahren gereinigt worden sind.

Tabelle XX
Verunreinigungsniveaus mittels FES*

Element	Atomergic "99.95"	Material A	Material B	Material C
Al	0.03–0.3%	0.02–0.2%	20–200	< 1
Ba	3–60	40–400	2–20	
Ca	30–600	6–60	3–30	< 2
Cu	.4–4	20–200	< 1	< 1
Fe	40–400	0.03–0.3%	4–40	< 1
Pb	.6–6	3–30		
Mg	0.01–.1%	6–60	3–30	< 1
Mn	6–60	3–30	< 2	
Mb		.6–6		
Ni		3–30		
Na	0.4–4%	MC	30–300	< 20
Si	0.04–0.4%	0.3–3%	0.02–0.2%	< 1
Sn	6–60	MC	3–30	
Ti	1–10	1–10		
V		0.6–6		

* Flammenemissionsspektroskopie; alle Werte in ppm, wenn nicht anders angegeben 0,1% = 1000 ppm
MC = Hauptkomponente, gemessen bei > 1%

Das Material A ist ein Rückstand mit dunkelbrauner Farbe, der in der gesamten Beschickungszone anfiel und nicht über die Dampfphase transportiert werden konnte. Das Material B fällt in Form fester Materialstücke an, die eine helle Farbe haben, nicht verdampfbar sind, und zwar hauptsächlich deswegen, weil seine Position in der Beschikkungszone so liegt, dass dort eine Temperatur von etwas weniger als 405 °C herrscht. Material C ist ein amorphes Substanzstück, das sich in der kalten Zone bildet.

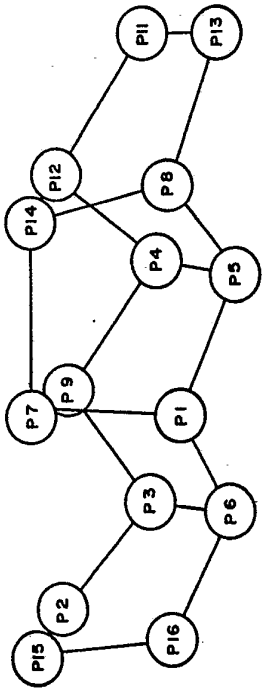


FIG. 4

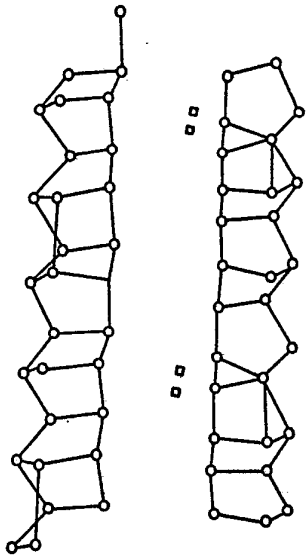


FIG. 6

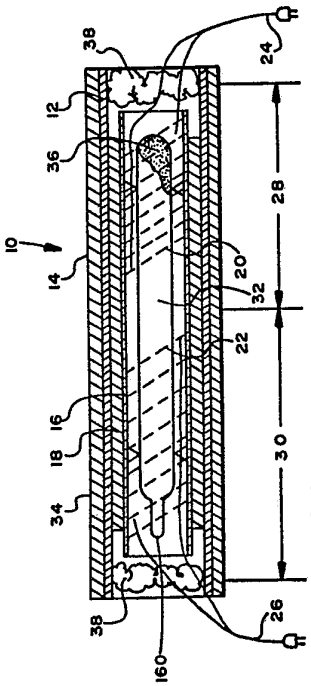


FIG. 1

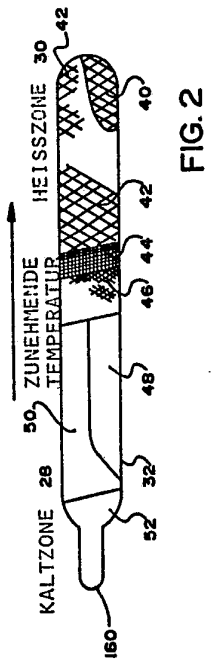


FIG. 2

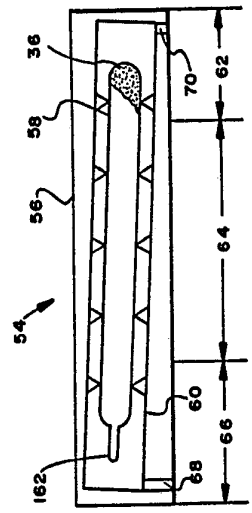
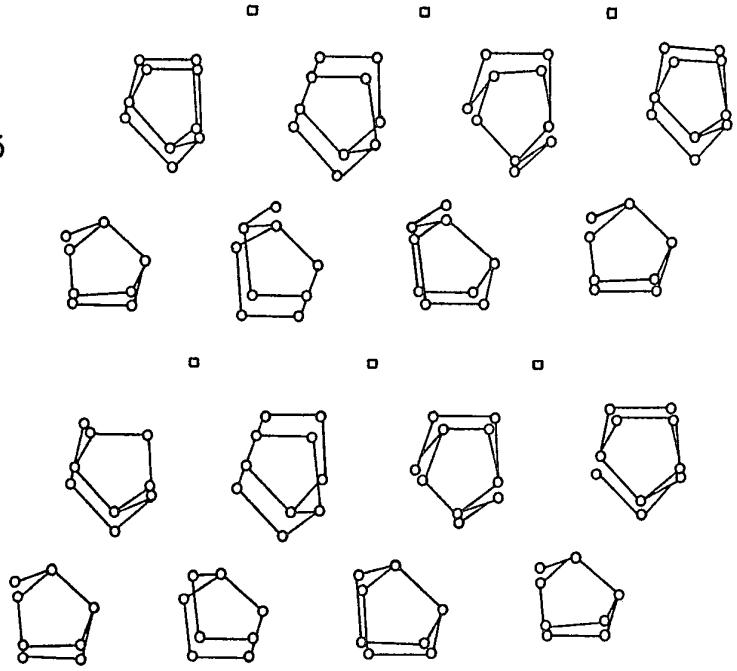


FIG. 3

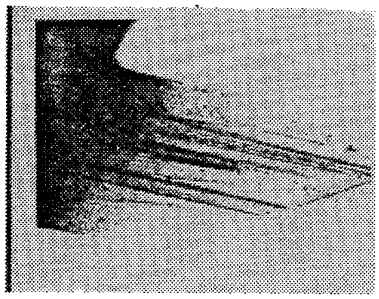
O = PHOSPHOR
□ = KALIUM

FIG. 5



90x

FIG. 7



100x

FIG. 8

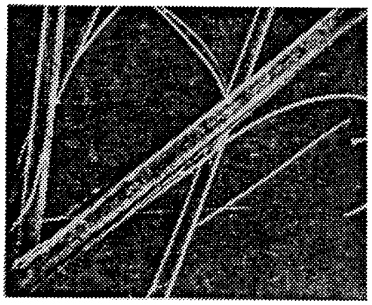


FIG. 9

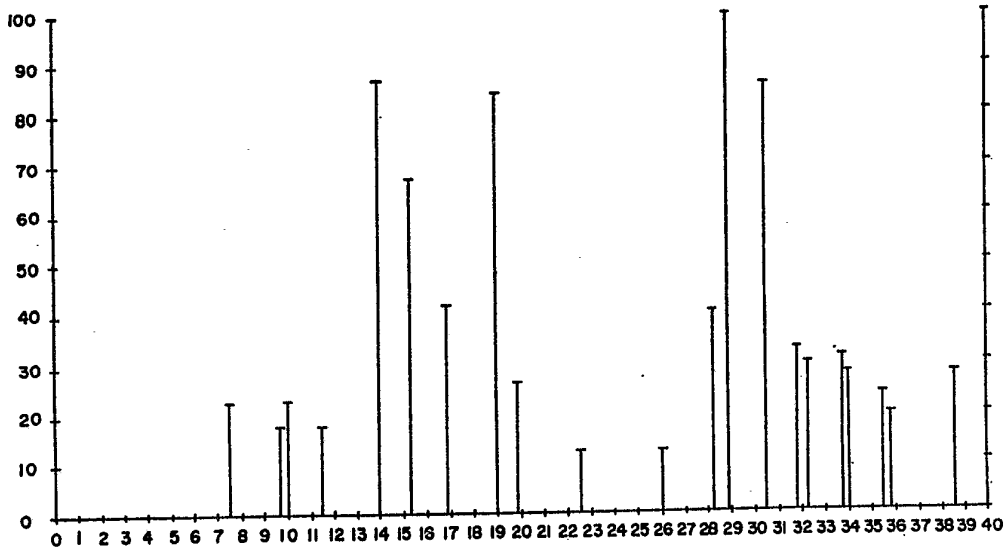
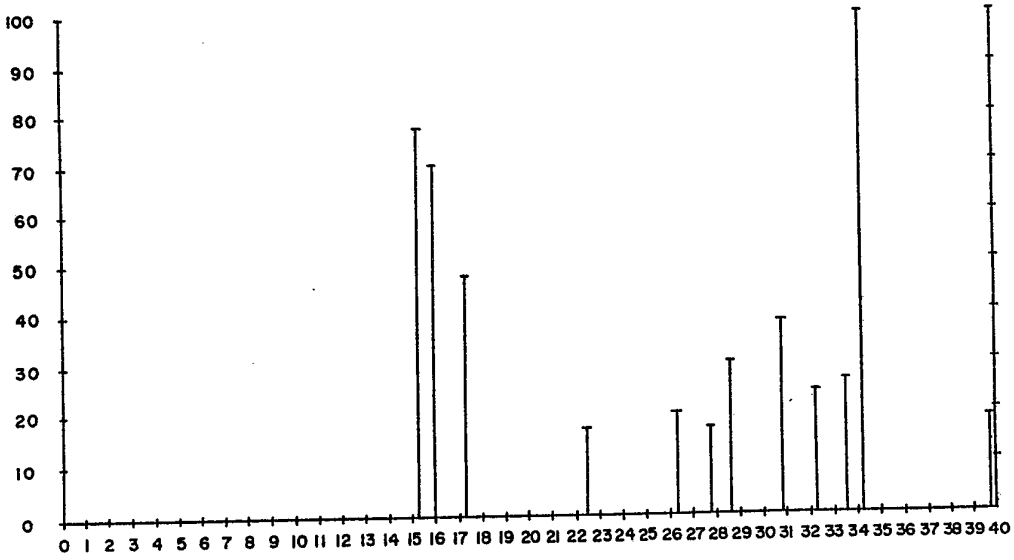

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40
2 THETA

FIG. 10


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40
2 THETA

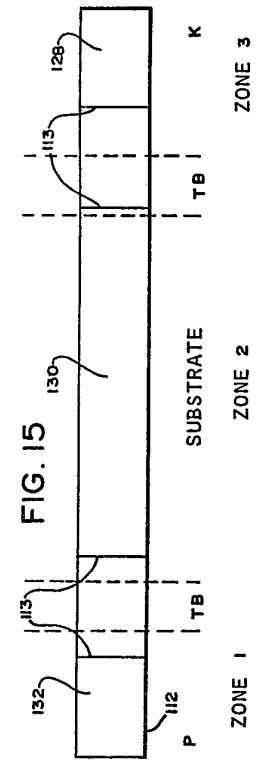


FIG. 15

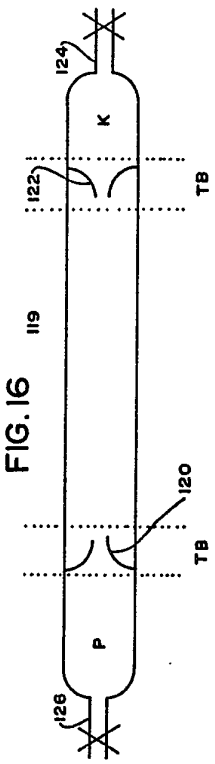


FIG. 16

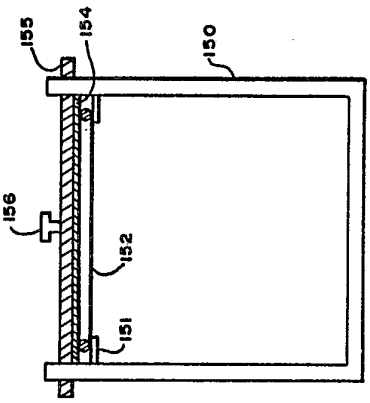


FIG. 17



FIG. 11

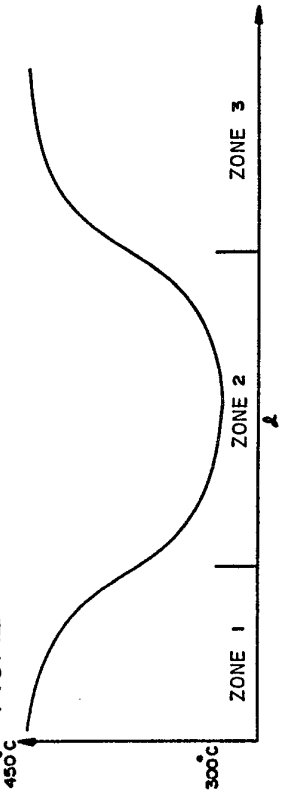


FIG. 12

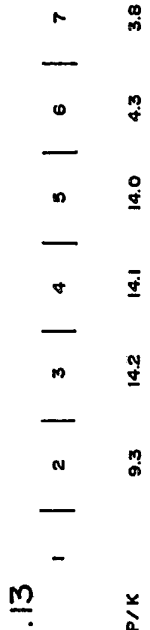


FIG. 13

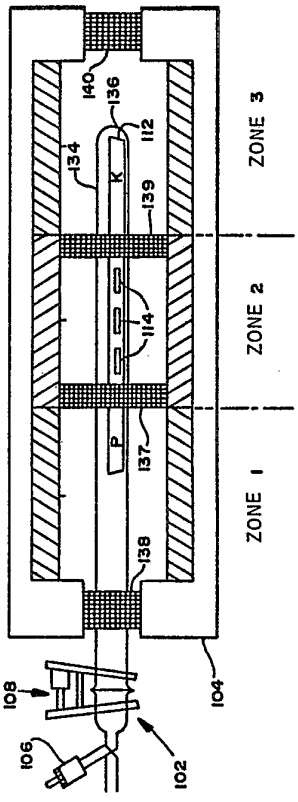


FIG. 14

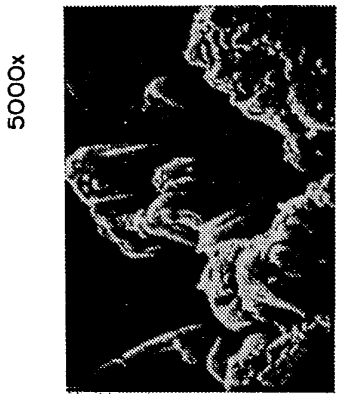


FIG. 20

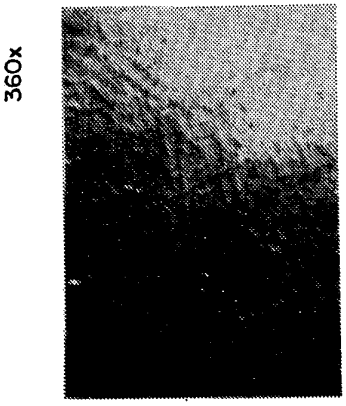


FIG. 22

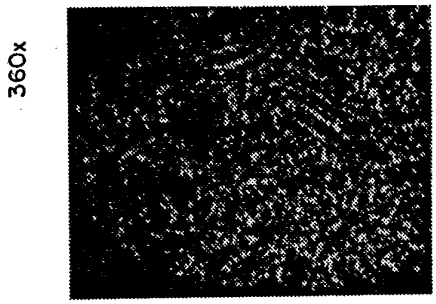


FIG. 21

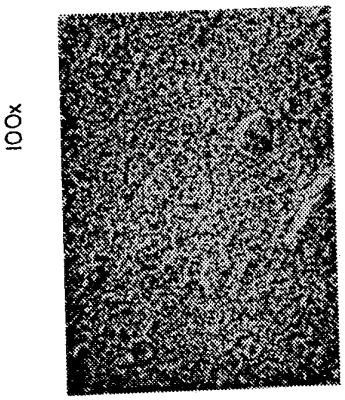


FIG. 18

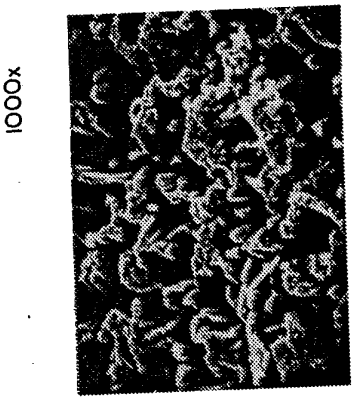


FIG. 19

FIG. 23 720x

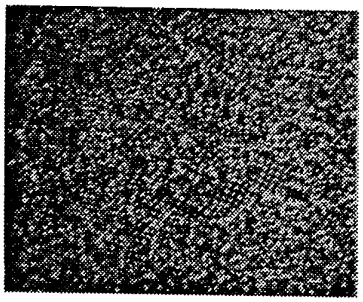


FIG. 24 360x

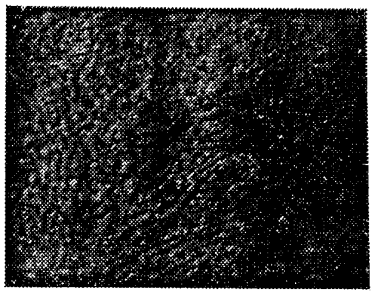


FIG. 25 2000x

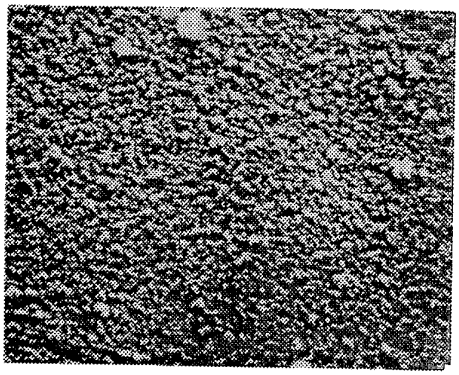


FIG. 26

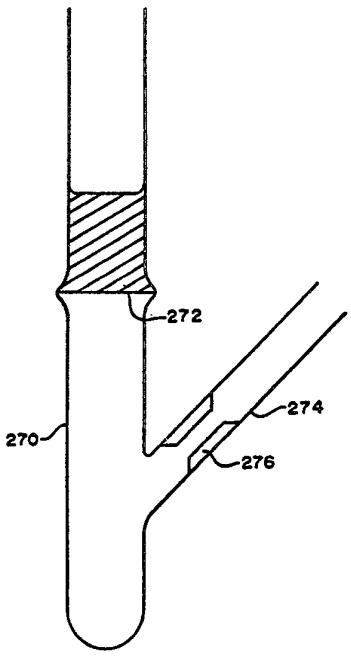


FIG. 27

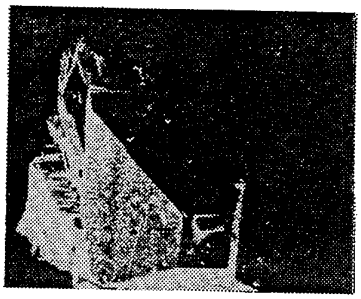


FIG. 28

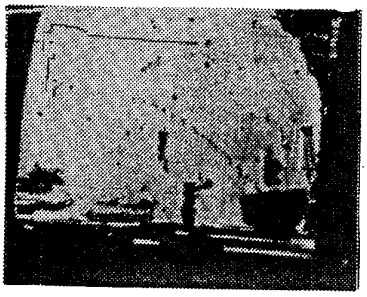


FIG. 29

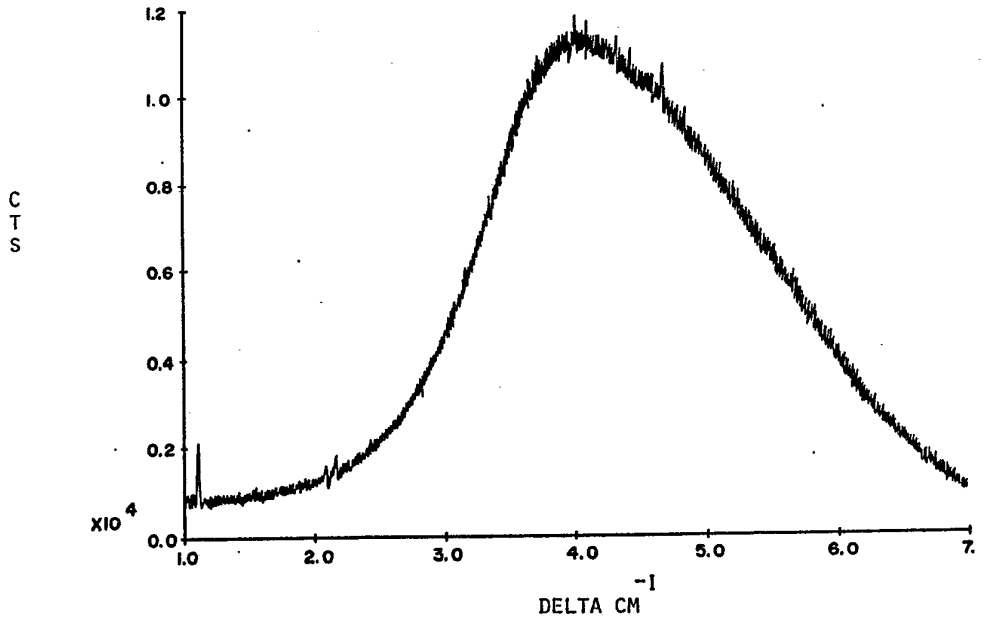

CTS
X10 4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.
-1
DELTA CM

FIG. 30

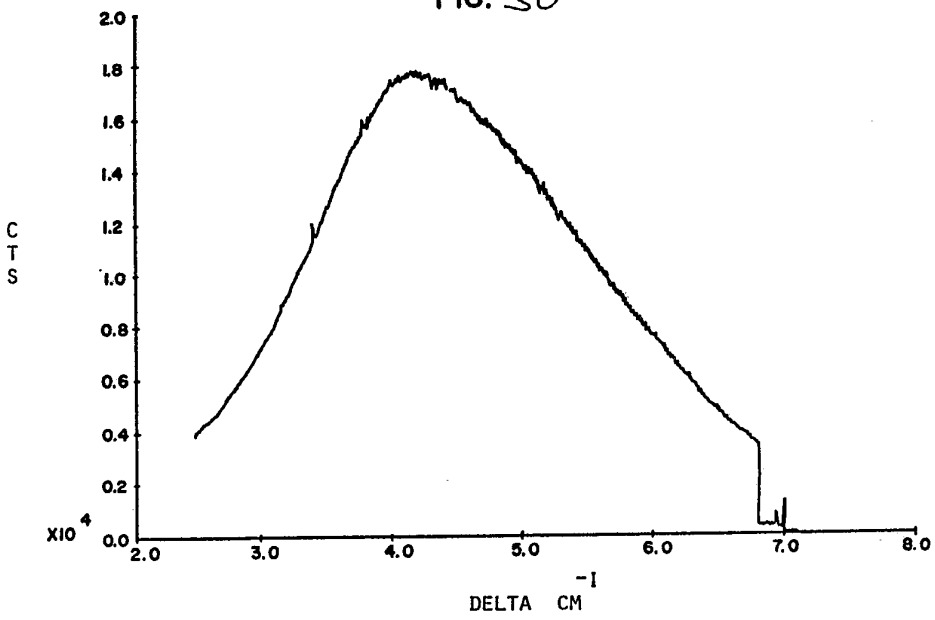

CTS
X10 4
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
8.0
-1
DELTA CM

FIG. 31

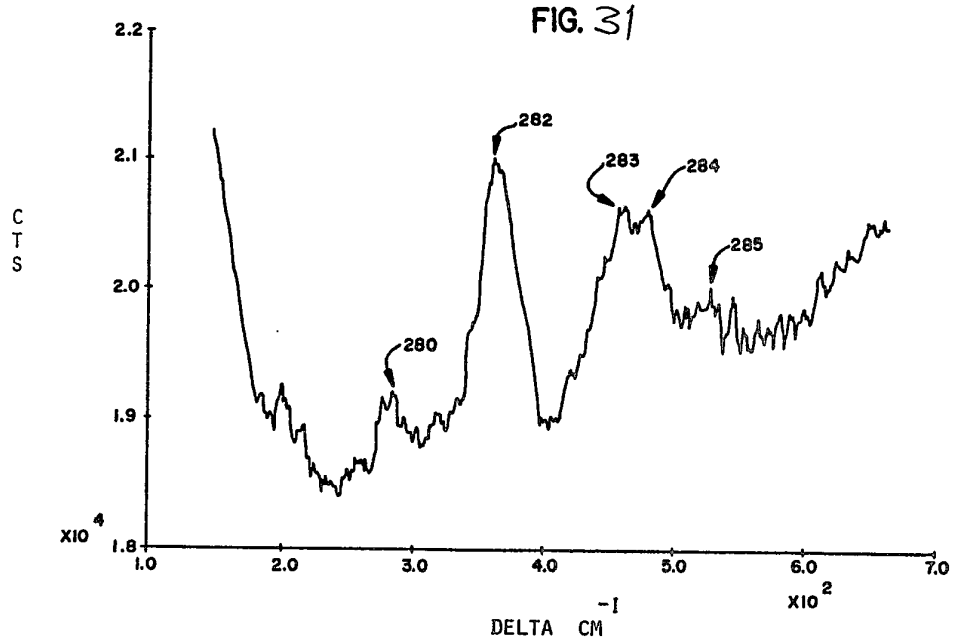


FIG. 32

200x

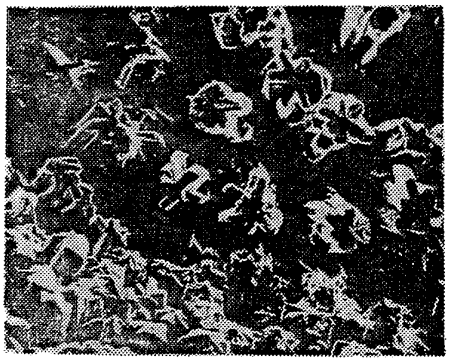


FIG. 33

1000x

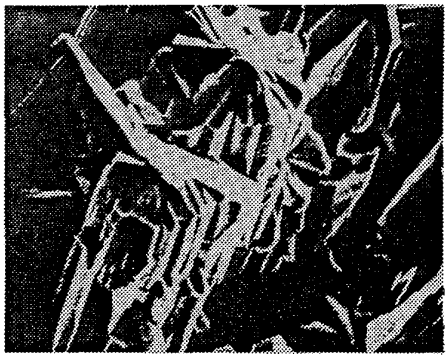


FIG. 34

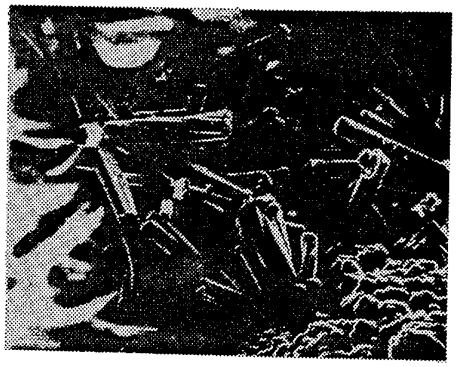


FIG. 35

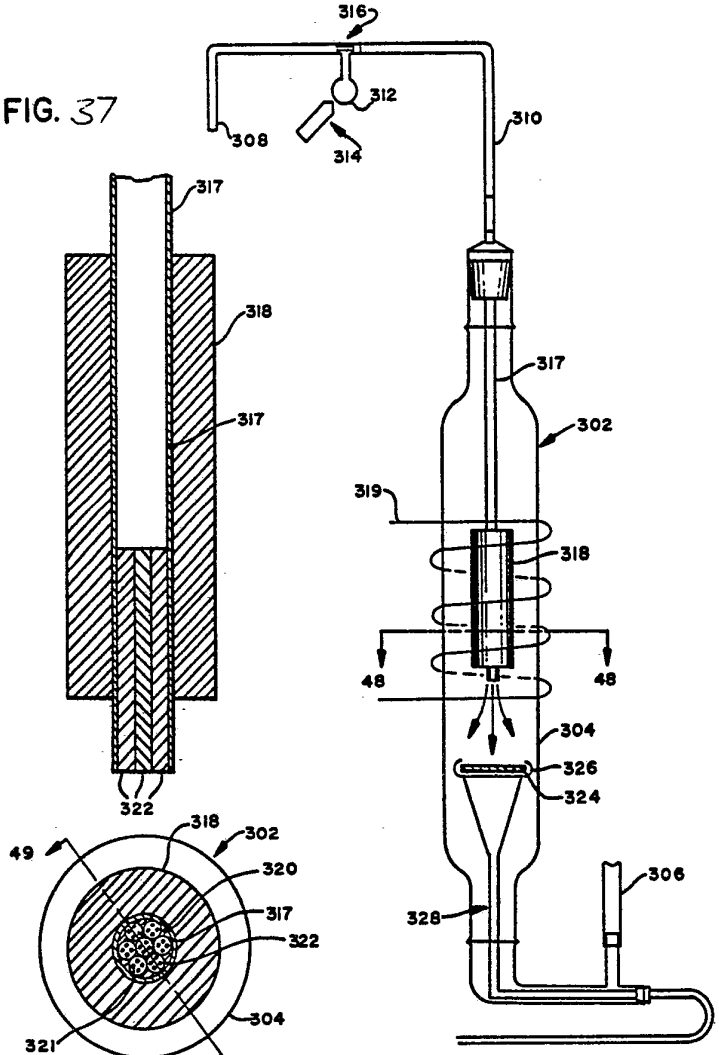


FIG. 37

FIG. 36

FIG. 38

