

HEINZ KREBS, WILHELM HOLZ und KARL HEINZ WORMS

Über die Struktur und die Eigenschaften der Halbmetalle, X<sup>1)</sup>

## EINE NEUE RHOMBISCHE ARSENMODIFIKATION UND IHRE MISCHKRISTALLBILDUNG MIT SCHWARZEM PHOSPHOR

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 2. Februar 1957)

*Herrn Professor Dr. B. Helferich zum 70. Geburtstag gewidmet*

Im Gitter des schwarzen Phosphors lassen sich bis zu 74% aller Atome durch Arsen substituieren. Die Mischkristalle mit 53–74 At% As entstehen ohne weiteres beim Abkühlen entsprechend zusammengesetzter Schmelzen, bei 43–53 At% As ist eine mehrtägige Temperung bis 600° erforderlich, und bei noch geringerem As-Gehalt (0–43%) wird wie bei der Darstellung schwarzen Phosphors metallisches Quecksilber als Katalysator benötigt. — Geringe Arsengehalte katalysieren die thermische Umwandlung amorpher roten Phosphors in kristallinen. — Rhombisches, dem schwarzen Phosphor isotopes Arsen läßt sich gewinnen durch Erhitzen von amorphem  $\beta$ - und  $\gamma$ -As im innigen Gemisch mit metallischem Quecksilber auf 125–175° oder durch Kondensation von Arsendämpfen bei Gegenwart von metallischem Quecksilber. — Die arsenreichen Mischkristalle sind Elektronendefektleiter, wie aus Dotierungsversuchen mit Si, Ge oder Sn hervorgeht.

Im Anschluß an unsere Arbeiten zur katalytischen Darstellung schwarzen Phosphors<sup>2)</sup> wandten wir uns der Untersuchung des Systems Phosphor/Arsen zu. Dieses ist erstmals von W. KLEMM und J. v. FALKOWSKI<sup>3)</sup> bearbeitet worden. Ihre Ergebnisse lassen sich, wie folgt, zusammenfassen:

In der Schmelze besteht völlige Mischbarkeit. Beim Abkühlen entstehen je nach Arsengehalt drei Phasen, die durch Mischungslücken voneinander getrennt sind.

1. 0–43 At% As, dunkelrote Präparate, deren Röntgendiagramm dem des amorphen roten Phosphors sehr ähnlich ist.

2. 53–74 At% As, schwarze Blättchen von graphitähnlichem Aussehen. Ihre elektrische Leitfähigkeit wurde zu  $10^{-1}$  bis  $10^0$  Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> bestimmt.

3. 87–100 At% As. Diese geben bei der röntgenographischen Charakterisierung das Diagramm des rhomboedrischen Arsens mit nur geringfügigen Änderungen der Gitterkonstanten.

Aus der Abhängigkeit des Atomvolumens vom Arsengehalt schlossen die Autoren, daß die 2. Phase evtl. in naher Verwandtschaft zum schwarzen Phosphor einerseits und — was wir nicht bestätigen konnten — zum amorphen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Arsen andererseits stehe.

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: H. KREBS und F. SCHUTZE-GEHARDT, Z. anorg. allg. Chem. **283**, 263 [1956].

<sup>2)</sup> H. KREBS, H. WEITZ und K. H. WORMS, Z. anorg. allg. Chem. **280**, 119 [1955].

<sup>3)</sup> Z. anorg. Chem. **256**, 343 [1948].

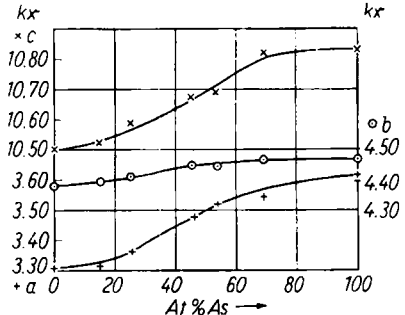
## DAS MISCHKRISTALLSYSTEM PHOSPHOR/ARSEN

Wir wiederholten zunächst einige Versuche und fanden, daß es zur Darstellung der 2. schwarzen Phase nicht notwendig ist, das Gemisch vollständig zu schmelzen, sondern eine Erhitzung auf ungefähr  $650^\circ$  genügt. Um jedoch den miteinander vernetzten Phosphoratomen eine bessere Möglichkeit zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes zu geben, hielten wir beim Abkühlen den Ofen etwa 3 Tage auf einer Temperatur von  $600^\circ$ . Es zeigte sich dabei, daß dann die 2. schwarze Phase auch im Gebiet von 43–53 At% As auftritt. Die Mischungslücke bei mittleren Arsengehalten verschwindet also. Wurde der Arsengehalt weiter reduziert, so traten unter den genannten Abkühlungsbedingungen die rote 1. Phase und je nach Arsengehalt auch die 2. schwarze Phase nebeneinander auf. Die rote Phase war aber unter der katalytischen Wirkung des Arsens kristallin geworden.

Beim Abkühlen von Phosphorschmelzen mit geringem Arsengehalt entstehen röntgenamorphe Produkte<sup>2)</sup>. Wir temperierten eine solche Probe mit 22 At% Arsen eine Woche bei  $470^\circ$ . Die Probe wurde kristallin und zeigte ein Röntgendiagramm, welches dem von kristallinem rotem Phosphor sehr ähnlich war. Die Linienschärfe war vergleichbar mit der vom roten zunächst amorphen Phosphor, der die gleiche Zeit auf  $550^\circ$  erhitzt worden war. Der isomorphe Einbau des schwereren Atoms lockert die Festigkeit des Netzwerkes, und so kann in ähnlicher Weise eine Beschleunigung der Kristallisation wie bei der Zugabe von Tellur zu glasigem Selen<sup>4)</sup> entstehen.

Gitterkonstanten der Mischkristalle P/As (Genauigkeit  $\sim 1\%$ )

At% As	a	b	c
0	3.31	4.38	10.50
15	3.32	4.39	10.52
25	3.37	4.41	10.58
45	3.47	4.44	10.67
53	3.52	4.44	10.69
69	3.54	4.47	10.81
100	3.61	4.47	10.83



Bei der röntgenographischen Untersuchung der schwarzen Blättchen war gleich eine nahe Verwandtschaft zum schwarzen Phosphor zu erkennen. Die Diagramme ließen sich rhombisch indizieren und zeigten wie der schwarze Phosphor die für die Raumgruppe  $D_{2h}^{18}$ -Bmab charakteristischen Auslöschungen. Die gefundenen Gitterkonstanten sind in der Tab. und in der Abbild. enthalten. Da Überstrukturlinien weder bei Pulveraufnahmen noch bei Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen festgestellt werden konnten, ist mit diesen Versuchen der Nachweis erbracht, daß die 2. Phase ein heterotypes Mischkristallsystem mit statistischer Verteilung der Atome darstellt, wenn man sich auf die Komponenten rhomboedrisches Arsen und rhombisch kristallisierter schwarzer Phosphor bezieht.

<sup>4)</sup> H. KREBS, Z. anorg. allg. Chem. 265, 156 [1951]; Angew. Chem. 65, 293 [1953].

Da der schwarze Phosphor, obwohl er bis ca. 550° die thermodynamisch stabile Phase ist, nur unter hohem Druck<sup>5)</sup> oder ohne Druck bei Gegenwart von metallischem Quecksilber als Katalysator<sup>2)</sup> dargestellt werden kann, war zu vermuten, daß auch im Gebiet von 0 bis 43 At% Arsen das rhombische Mischkristallsystem beständig ist und die rote Phase nur deswegen anfällt, weil zur Ausbildung des Resonanzsystems der p-Elektronen im Gittertyp des schwarzen Phosphors eine hohe Aktivierungsenergie überwunden werden muß. Es wurden daher Versuche mit geringen Arsengehalten bei Gegenwart von metallischem Quecksilber durchgeführt, welches, wie früher ausgeführt, die Aktivierungsenergie herabsetzt.

Es erwies sich als unpraktisch, das P-As-Hg-Gemisch in abgeschmolzenen Quarzampullen bis zum vollständigen Schmelzen zu erhitzen, da die Ampullen den Druck meist nicht aushielten. Wurden die abgeschreckten Ampullen anschließend 2 Wochen bei 370° getempert, so entstanden zwar schwarze Produkte, die wohl Mischkristalle mit weniger als 43 At% Arsen enthielten, doch aus den Gitterkonstanten und dem Auftreten einer starken Untergrundschwärzung war zu schließen, daß neben den schwarzen Mischkristallen mit etwas gegenüber der Einwaage erhöhtem Arsengehalt amorphe Anteile mit offensichtlich niederem Arsengehalt vorhanden waren.

Daher wurde frisch zubereiteter, noch quecksilberhaltiger schwarzer Phosphor mit entsprechenden Mischkristallen P:As = 1:2 und reichlich Quecksilber unter Stickstoff miteinander verrieben, in einer Ampulle eingeschmolzen und im Temperaturbereich von 380–560° getempert. Es trat aber keine Reaktion ein, die Kriställchen blieben unverändert nebeneinander bestehen. Erst nachdem i. Hochvak. weißer Phosphor auf das Reaktionsgut aufdestilliert wurde, bis soeben eine Benetzung eingetreten war, konnte die gewünschte Umsetzung beobachtet werden. Nach einer Temperung von 4 Wochen bei 380–400° waren die Proben bei der röntgenographischen Charakterisierung einheitlich. Die gefundenen Gitterkonstanten, die in der Tab. und in der Abbild. enthalten sind, passen sich in den Kurvenverlauf gut ein. Man darf wohl annehmen, daß die Proben keine oder nur wenig amorphe Anteile enthielten.

#### DAS RHOMBISCHE ARSEN

Die zweite Mischungslücke zwischen 74 und 87 At% As ließ sich nicht schließen. Alle Versuche mit und ohne Zugabe von metallischem Quecksilber gaben nebeneinander rhombische und rhomboedrische Mischkristalle. Das Zweiphasengebiet ist hier sicherlich in üblicher Weise thermodynamisch bedingt und kann nicht wie die vorgetäuschte erste Mischungslücke auf kinetische Hemmungen zurückgeführt werden. Trotzdem beschäftigten wir uns mit der Frage, ob das rhombische Mischkristallsystem mit mehr als 74 At% As und da insbesondere das Endglied der Reihe, ein rhombisches Arsen, nicht doch darstellbar ist.

Wegen der leichten Zugänglichkeit wurde das glasige  $\beta$ - und  $\gamma$ -Arsen<sup>6)</sup> als Ausgangspunkt für die Versuche gewählt. Die gepulverten Produkte wurden zusammen mit einem Überschuß an metallischem Quecksilber (100 At% und mehr) in einer

<sup>5)</sup> P. W. BRIDGEMAN, *Physic. Rev.* **3**, 187 [1914]; *J. Amer. chem. Soc.* **36**, 1344 [1914]; **38**, 609 [1916].

<sup>6)</sup> H. STÖHR, *Z. anorg. allg. Chem.* **242**, 138 [1939].

Ampulle 3 Tage getempert. Zur röntgenographischen Charakterisierung wurde das Quecksilber möglichst abgepreßt und der Rest i. Hochvak. bei maximal  $100^\circ$  verdampft. Die über  $100^\circ$  getemperten Proben enthielten nach dieser Behandlung noch rund 3 At% Quecksilber.

Nach einer Temperung bei  $60^\circ$  zeigte sich röntgenographisch innerhalb der Banden des amorphen Arsens eine relativ scharfe Interferenz, die später als 111-Interferenz eines rhombischen Arsens gedeutet werden konnte. Die Zahl der Linien nimmt bei steigender Temperatur (bis etwa  $100^\circ$ ) ständig zu. Bei noch höheren Temperaturen tritt eine auch äußerlich gut erkennbare Reaktion ein, das Arsen wird vom Quecksilber völlig benetzt, und es bildet sich ein Brei, der das Aussehen eines Amalgams besitzt, welches teils flüssig teils fest ist. Die im Temperaturbereich von  $125-175^\circ$  getemperte und vom Quecksilber befreite Substanz gibt ein Röntgendiagramm mit schwacher Linienverbreiterung bei hohen  $\vartheta$ -Werten ( $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspaltung nicht zu erkennen) und einer Linienfolge, die der der rhombischen arsenreichen Mischkristalle sehr ähnlich sind. Die gefundenen Gitterkonstanten sind in der Tab. und in der Abbild. wiedergegeben.

Bei  $200^\circ$  geht das rhombische Arsen, so lange es noch von Quecksilber benetzt ist, in rhomboedrisches Arsen über, welches in gleicher Weise vom Quecksilber benetzt bleibt. Die Linien des so bei  $200^\circ$  entstandenen rhomboedrischen Arsens zeigen etwa die gleiche Linienschärfe wie die des bei  $175^\circ$  entstandenen rhombischen Arsens. Entfernt man aber das metallische Quecksilber nach dem eben geschilderten Verfahren bis auf den Restgehalt von 3 At%, so ist das rhombische Arsen beständiger, die Umwandlung in rhomboedrisches Arsen beginnt erst bei  $290-300^\circ$ . Dies ist etwa die gleiche Temperatur, bei der auch  $\beta$ - und  $\gamma$ -Arsen beginnen, sich in rhomboedrisches Arsen umzuwandeln<sup>6,7)</sup>.

Das rhombische Arsen entsteht auch, wenn Arsendampf zusammen mit Quecksilberdampf kondensiert wird. Verwendet man dabei das Verfahren von STÖHR zur Darstellung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Arsen<sup>6)</sup> und mischt dem Ausgangsarsen Quecksilber bei, so wird durch die Strahlungswärme des Ofens die Temperatur der Kondensationsfläche so hoch, daß meistens im wesentlichen rhomboedrisches Arsen gebildet wird, auf dessen Entstehung nach den obigen Versuchen das metallische Quecksilber auch katalytisch wirkt. Durch einen mit wenig Arsen und Quecksilber beladenen Stickstoffstrom lassen sich Kondensationsbedingungen schaffen, die zu einem Kristallaggregat von rhombischem Arsen führen<sup>\*)</sup>. Die Bedingungen haben wir noch nicht ganz in der Hand, und die Versuche sollen fortgesetzt werden, besonders auch mit dem Ziel, durch Beimengung von etwas Phosphordampf Mischkristalle mit einem Arsengehalt von 74–100 At% zu erhalten.

Die Verreibungsfarbe des rhombischen Arsens ist schwarz mit einem Stich ins Blaue, während die des rhomboedrischen Arsens einen Stich ins Braune besitzt.

Das Atomvolumen des rhombischen Arsens berechnet sich aus den Gitterkonstanten zu 13.2 ccm, während für die Mischkristalle mit 69 und 52 At% Arsen 12.9 und 12.6 ccm gefunden wird. Die von KLEMM und v. FALKOWSKI<sup>3)</sup> aus den Dichten be-

\*) Diese Versuche wurden von Herrn FRANZ JÖRGENS durchgeführt.

7) H. KREBS und F. SCHULTZE-GEBHARDT, Z. anorg. allg. Chem. 283, 263 [1956].

rechneten Atomvolumina für die beiden Mischkristalle liegen mit 13.7 und 12.9 cm um 6 bzw. 2% höher. Da wir noch keine Dichte-Messungen durchgeführt haben, können wir nicht sagen, worauf diese Diskrepanz, die die Autoren auf eine strukturelle Verwandtschaft zwischen der 2. schwarzen kristallinen Phase (den rhombischen Mischkristallen) und dem amorphen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Arsen schließen ließ, zurückzuführen ist.

Schon um Verwechslungen zu vermeiden (rhomboedrisch-rhombisch), ist es wohl angebracht, die rhombische Modifikation des Arsens mit dem Buchstaben  $\epsilon$  zu bezeichnen, da Stöhr<sup>6)</sup> für das rhomboedrische Arsen die Bezeichnung  $\alpha$  und für die von ihm beschriebenen amorphen Formen  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  gewählt hat.

#### DIE ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT DER RHOMBISCHEN MISCHPHASE

Da die rhombischen Mischkristalle leicht darstellbar sind, schienen einige orientierende Versuche über die elektrische Leitfähigkeit angebracht.

Als Ausgangsmaterial dienten doppelt sublimiertes Arsen (Riedel-de Haën), welches durch Erhitzen i. Hochvak. von anhaftenden Oxydhäuten befreit worden war, und roter Phosphor, den wir selbst durch Tempern von sublimiertem weißem Handelsphosphor bei 450° hergestellt hatten. Silicium, Germanium und Zinn wurden in Form ihrer Arsenide SiAs, GeAs und SnAs, die wir durch Erhitzen entsprechender Gemische in Quarzampullen gewonnen hatten, zugesetzt. Als Atomverhältnis wurde immer P:As=1:2 gewählt. Das Substanzgemisch wurde in Supremaxampullen eingeschmolzen, 12 Std. auf 650–670° erhitzt und im Ofen erkalten gelassen. Es fielen dann zylindrisch geformte Präparate (Länge 1–2 cm,  $\varnothing$  0.7–1 cm) an, deren Stirnflächen, um Platinblechelektroden anpressen zu können, plan geschliffen wurden. Der Spannungsabfall auf der Oberfläche der Zylinder wurde potentiometrisch gemessen.

Ohne Dotierung fanden wir für die elektrische Leitfähigkeit als Mittelwert  $0.6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Die mit 1 At% Silicium, Germanium oder Zinn dotierten Proben zeigten Leitfähigkeiten von 40, 55 und  $75 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Die Leitfähigkeiten der mit 3 At% versetzten Proben waren wesentlich größer. Dotierung mit Schwefel und Selen gab keine Änderung der Leitfähigkeit. Bei Zusatz von 0.1 At% Tellur und mehr stieg die Leitfähigkeit um größenordnungsmäßig den Faktor 10 an. Dotierung bis 5 At% Antimon führte nicht zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, bei 8 und 10 At% war die Leitfähigkeit um den Faktor 5 bzw. 10 besser.

Da die Proben bei der röntgenographischen Charakterisierung mit gefilterter Kupfer-Strahlung nur bis höchstens  $\vartheta = 50^\circ$  auswertbare Diagramme lieferten, waren keine genauen Gitterkonstantenbestimmungen möglich. Innerhalb der relativ geringen Meßgenauigkeit traten bei Zusatz bis zu 5 At% Schwefel, Selen und Tellur keine Linienverschiebungen auf. Oberhalb dieser Grenze sahen die Proben schon äußerlich nicht mehr einheitlich aus. Dotierungen mit 1 und 3 At% Silicium, Germanium und Zinn ergaben äußerlich noch einheitlich aussehende Proben, Gitterkonstantenänderungen konnten aber nicht beobachtet werden. Proben mit 0.1, 3 und 10 At% Antimon zeigten aber merkliche Unterschiede in den Gitterkonstanten,

wobei wiederum die Änderung der *b*-Konstanten geringer war als die der *a*- und *c*-Konstanten.

Zur Züchtung von Einkristallen der rhombischen Mischphase wurde der Teil der Ampulle, der die Substanz enthielt, bei der Temperung ca. 40° höher erhitzt als die Spitze der Ampulle. Es wuchsen dann aus dem Material heraus, wie auch von der Spitze der Ampulle her bis zu 10 × 3 mm große blättchenförmige Kristalle, deren Dicke wenige Zehntelmillimeter betrug. Ihre Zusammensetzung wurde analytisch nicht verfolgt. Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurden die Enden der länglichen Blättchen mit breiartigem Kupferamalgam, das als Elektrode diente, eingerieben. Wir möchten annehmen, daß durch das Einreiben stellenweise Benetzung eintritt. Der Spannungsabfall auf der Oberfläche der Probe verlief linear. Die Kontaktierung war also innerhalb der Meßgenauigkeit frei von Übergangswiderständen.

Die Leitfähigkeit innerhalb der Blättchenebene war im Mittel um den Faktor 10 größer als die polykristalliner Proben. Dies ist verständlich, da Übergangswiderstände ausgeschaltet werden.

#### DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

Für den Gittertyp des schwarzen Phosphors ist charakteristisch, daß Resonanzketten zwischen Elektronen mit vorwiegendem *p*-Charakter, die entlang zweier sich kreuzender Geradenscharen innerhalb je einer Hälfte der Doppelschichten sich erstrecken, die Atompaafe fester aneinander pressen als van der Waalsschen Kräften entspricht<sup>2)</sup>. Die Gesetzmäßigkeiten, die wir für solche Resonanzketten abgeleitet haben<sup>8)</sup>, finden sich im System P/As wieder, und die experimentellen Befunde werden durch sie deutbar.

1. Schwere Atome neigen stärker zur Resonanzbindung als leichtere. Bei hohen Arsengehalten (über 53 At%) entsteht daher die rhombische Mischphase schon beim bloßen Abkühlen, soweit dieselbe bei höherer Temperatur (bis 74 At%) thermodynamisch stabil ist. Bei 43–53 At% Arsen ist schon eine längere Erhitzung erforderlich, und bei noch geringeren Arsengehalten benötigt man wie bei der Darstellung des schwarzen Phosphors metallisches Quecksilber als Katalysator. Da die rhombischen Phasen oberhalb 74 At% Arsen offensichtlich metastabil sind, ist ihre Gewinnung nur aus energiereichen Phasen (Dampf, amorphe Phasen) bei nicht zu hohen Temperaturen möglich und nicht aus der Schmelze, da bei der Temperatur der Kristallisation eine zu hohe thermische Energie zur Verfügung steht, um die metastabile Phase erhalten zu können.

2. Der Aufweitung des Atoms beim Übergang vom Phosphor zum Arsen muß infolge der Verstärkung der Resonanz eine Verkleinerung des Abstandsverhältnisses zwischen Atomen benachbarter Ketten und innerhalb der Ketten sowie eine Verkleinerung des Valenzwinkels innerhalb der Ketten gegenüber stehen. Dies wirkt sich in einer nur geringfügigen Änderung insbesondere der *b*-Achse des Gitters (um rund 0.1 kx) beim Übergang vom schwarzem Phosphor zum rhombischen Arsen aus. Auch die Vergrößerung der *c*-Achse ist relativ klein. Zugleich stellt man fest, daß die graphitartige Weichheit des schwarzen Phosphors bei den arsenreichen Misch-

<sup>8)</sup> H. KREBS, Acta crystallogr. [Copenhagen] 9, 95 [1956].

kristallen verloren gegangen ist. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß auch die Kräfte zwischen den Doppelschichten, deren quantenmechanische Beschreibung schwieriger ist, stärker werden.

3. Die bei Gegenwart von metallischem Quecksilber schon relativ früh (200°) einsetzende Umwandlung des rhombischen ( $\epsilon$ )Arsens in rhomboedrisches ( $\alpha$ )Arsen legt den Schluß nahe, daß auch für die Ausbildung des Resonanzbindungssystems der letztgenannten Phase eine Aktivierungsenergie überwunden werden muß, deren Höhe aus den gleichen Gründen wie beim schwarzen Phosphor durch metallisches Quecksilber reduziert wird. Das könnte mit ein Grund sein für die relativ leichte Darstellbarkeit amorpher Arsenphasen.

4. Der durch Druck dargestellte schwarze Phosphor, der etwa 1% Verunreinigungen enthält, ist oberhalb von 150° ein Eigenhalbleiter mit einer Breite der verbotenen Zone von 0.33 eV bzw. 7.6 kcal/Mol. Bei Zimmertemperatur bewirken Verunreinigungen eine Elektronendefektleitung<sup>9)</sup>. Auch der mit Quecksilber katalytisch dargestellte schwarze Phosphor, welcher ebenfalls nicht rein erhalten wird, ist ein Elektronendefektleiter<sup>2)</sup>. Der nach dem Verfahren von BRIDGEMAN unter Druckenwendung dargestellte schwarze Phosphor besitzt die gleiche elektrische Leitfähigkeit<sup>9)</sup> wie die Mischkristalle P:As 1:2. Die Defektelektronenkonzentration kann durch Einbau von Silicium, Germanium oder Zinn wesentlich erhöht werden.

Für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gilt unser aufrichtiger Dank dem MINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND VERKEHR DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Bereitstellung von Apparaten.

<sup>9)</sup> R. W. KEYES, Physic. Rev. **92**, 580 [1953].