

Über einige Aluminiumoxyde folgender Art:
1. Ein röntgenamorphes, aus Kügelchen bestehendes Aluminiumoxyd,
2. ein schwarzes, halbleitendes Aluminiumoxyd,
3. ein hochreines Aluminiumoxyd

(Vorläufige Mitteilung)

VON ANDREAS J. HEGEDÜS und JUDITH KÜRTHY

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch Verbrennen von Aluminiumäthylat kann ein weit überwiegend röntgenamorphes, aus Kügelchen bestehendes Aluminiumoxyd in beliebiger Menge gewonnen werden. Wenn an der Luft thermisch zum Teil oder völlig zersetzte Aluminiumäthylate in Wasserstoffatmosphäre bis 1600 °C geglüht werden, erhält man dunkelgraue, zum Teil schwarze Aluminiumoxydpräparate. Der Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffdefizit, d. h. der n-Halbleitung und dem Verunreinigungsgrad dieser Präparate, wurde noch nicht geprüft. Durch fraktionierte Vakuumdestillation des Aluminiumäthylates und seine darauffolgende Verbrennung oder thermische Zersetzung kann man, abgesehen von einem minimalen Silicium- und Magnesiumgehalt, ein spektralreines Aluminiumoxyd gewinnen.

Röntgenamorphes, aus Kügelchen bestehendes Aluminiumoxyd

H. v. WARTENBERG¹⁾ berichtete vor einigen Jahren, daß es ihm gelungen sei, durch Verbrennen von Al-Folien in Sauerstoff (sogenannte Vakublitz) eine ganz beschränkte Menge von hochdisperssem, aus Kügelchen bestehendem Al_2O_3 zu erhalten. Wir können die Existenz eines solchen Al_2O_3 bestätigen, weil wir selbst durch Verbrennen von Aluminiumäthylat in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff mit Hilfe eines geeigneten Brenners²⁾³⁾ seit Jahren ein ebenfalls hochdisperses, aus Kügel-

¹⁾ H. v. WARTENBERG, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 76 (1952).

²⁾ A. J. HEGEDÜS, Die Herstellung von mit Siliciumdioxid innenüberzogenen Glühlampen und die Untersuchung ihrer Eigenschaften. Diss. Ungarische Akad. der Wiss. Budapest (1951).

³⁾ A. J. HEGEDÜS, GY. SZIGETI, T. MILLNER u. J. PATAK, Ungarisches Patent Nr. 142305, 24. Nov. 1951, 15. März 1954.

chen bestehendes Al_2O_3 in beliebiger Menge herstellen⁴). Dabei läßt sich durch die Regelung des zum Verbrennen zugeführten Sauerstoffs (Flammentemperatur) die Homogenität der Teilchengröße steigern und der durchschnittliche Teilchendurchmesser von etwa 10 bis 300 nm variieren. Das so erhaltene, aus Abb. 1 ersichtliche Al_2O_3 ist überwiegend röntgenamorph (wenig $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Verunreinigung) und kann morphologisch vom röntgenamorphen SiO_2 in Abb. 2, das wir nach M. PIPKIN⁵) in ähnlicher Weise bereits früher hergestellt hatten²), nicht unterschieden werden. Die Kettenbildung beim SiO_2 kann ohne weiteres auch beim Al_2O_3 hervor-

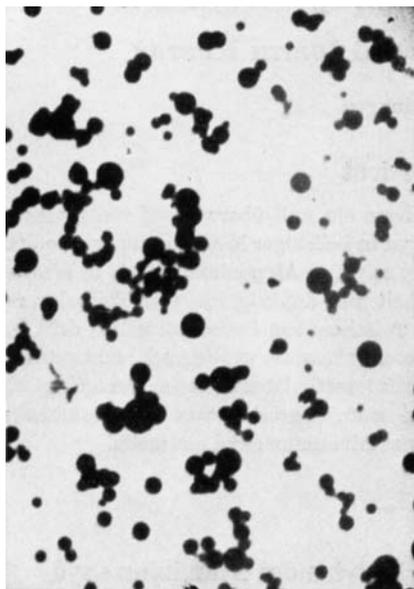


Abb. 1. Al_2O_3 , erhalten durch Verbrennen von $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ in Gegenwart von wenig Sauerstoffüberschuß. Elektronenmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung 10500mal

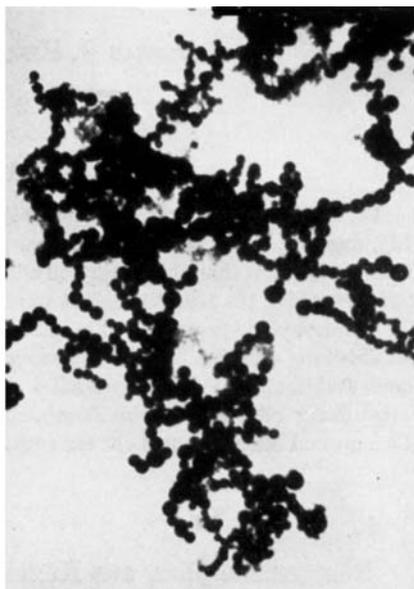


Abb. 2. SiO_2 , erhalten durch Verbrennen von $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ an der Luft ohne Sauerstoffüberschuß. Elektronenmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung 8500mal

gerufen werden, wenn der Koagulation des Aerosoles ein wenig Zeit gelassen wird. Ein ebenfalls aus Kügelchen bestehendes Al_2O_3 stellen die DEGUSSA-Werke durch Flammenhydrolyse des AlCl_3 her⁶).

⁴) A. J. HEGEDÜS, Ungarisches Patent Nr. 142508, 12. Mai 1952, 1. Dez. 1954 (ref. Chem. Zbl. **127**, 4251 (1956)).

⁵) M. PIPKIN, USA Patent Nr. 2545896, 7. Jan. 1948, 20. März 1951.

⁶) E. WAGNER und H. BRÜNNER, Angew. Chem. **72**, 744 (1960).

Schwarzes, halbleitendes Aluminiumoxyd

K. HAUFFE⁷⁾ schreibt auf Grund der Versuche von W. HARTMANN⁸⁾, daß es sich beim Al_2O_3 offenbar um einen Elektronenüberschußleiter, d. h. um eine n-Halbleitung, handeln dürfte. T. MILLNER, K. FUKKER, K. MARTIN und M. DVORSZKY⁹⁾ meinen, durch Glühen einer fabrikmäßigen Tonerde bei 1000 bis 1600 °C in sauerstofffreier Atmosphäre, z. B. in Wasserstoff und/oder Stickstoff, ein für die Heizkörperisolierung der indirekt geheizten Elektronenröhren geeignetes, besser isolierendes, ein halbleitendes Al_2O_3 , darstellen zu können. B. ARGHIROPOULOS, J. ELSTON, F. JUILLET und S. J. TEICHNER¹⁰⁻¹⁴⁾ teilten kürzlich mit, daß bei einem fein verteilten und schlecht kristallisierten oder amorphen Al_2O_3 durch Erhitzen im Vakuum oder im Wasserstoff auf 500 °C oberflächlich ein Sauerstoffdefizit entsteht. Das gebildete nichtstöchiometrische $\text{Al}_2\text{O}_{2,96}$ ist schwarz, bleibt amorph und zeigt n-Halbleitung. Es ist auch bekannt, daß das Al_2O_3 , das zur Faden-Schicht-Isolation der Oxydkathode angewandt wird, an fertigen Elektronenröhren gemessen, meist eine solche Gleichrichtung aufweist¹⁵⁾, deren Sperrichtung vorteilhaft bei negativ geschalteter Hülse liegt¹⁵⁾¹⁶⁾. Nun konnte nachgewiesen werden¹⁶⁾, daß bei schlechten Röhren, bei denen der höhere Isolationsstrom bei negativer Hülse durch das Al_2O_3 fließt, infolge der ersten üblichen, forcierten elektrischen Isolations-schichtbehandlung in der fertigen, aber noch an der Hochvakuum-pumpe befindlichen Röhre, die Leitfähigkeit in Flußrichtung anfangs bis zu einem konstanten Wert abnimmt, wobei

⁷⁾ K. HAUFFE, Reaktionen in und an festen Stoffen. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

⁸⁾ W. HARTMANN, Z. Physik **102**, 709 (1936).

⁹⁾ T. MILLNER, K. FUKKER, K. MARTIN u. M. DVORSZKY, Ungarisches Patent Nr. 148074, 24. Febr. 1959 (ref. Szabadalmi Közlöny **65**, 118 (1960)).

¹⁰⁾ B. ARGHIROPOULOS, J. ELSTON, F. JUILLET u. S. J. TEICHNER, 4. Internationales Symposium über die Reaktivität fester Stoffe, Amsterdam, 30. Mai – 4. Juni 1960 (ref. Angew. Chem. **72**, 595 (1960)).

¹¹⁾ Dieselben, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **249**, 2549 (1959).

¹²⁾ B. ARGHIROPOULOS, F. JUILLET, M. PRETTRE und S. J. TEICHNER, ebenda **249**, 1895 (1959).

¹³⁾ F. JUILLET, M. PRETTRE und S. J. TEICHNER, **249**, 1356 (1959).

¹⁴⁾ Dieselben, ebenda **248**, 555 (1959).

¹⁵⁾ G. HERMANN u. S. WAGENER, Die Oxydkathode. Teil I/II. Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1948 u. 1950.

¹⁶⁾ A. J. HEGEDÜS, Von den Isolationsfehlern der den Heizfaden der Radoröhren deckenden Aluminiumoxydschicht (vom Isolationsstrom zwischen Heizfaden und Kathode bei den Radoröhren). Forschungsinstitut für Fernmeldetechnik, Bericht Nr. 8, Budapest 1950 und A. J. HEGEDÜS. Die Erhöhung der Wärmedurchschlagsfestigkeit von Aluminiumoxydisolierschichten. Forschungsinstitut für die Nachrichtentechnische Industrie, Bericht Nr. 42, Budapest, 1953.

die Al_2O_3 -Schicht sich gleichzeitig mit W imprägniert. Diesen analytischen Befund glauben E. LASCHÖBER und M. ZÖLDI¹⁷⁾ zu verwerten, wenn sie zur Erreichung einer angeblich besseren Faden-Schicht-Isolation, d. h. zur Ausbildung einer günstigen Halbleitung, das nach A. J. HEGEDÜS und T. MILLNER¹⁸⁾ hergestellte Al_2O_3 mit 1 bis 2% einer Mo-Verbindung zuvor präparieren. Schließlich haben wir im Januar 1959 durch allmähliches Erhitzen von teilweise hydrolysiertem, lufttrockenem Aluminiumäthylat in trockenem Wasserstoffstrom bis auf 1600 °C ein dunkelgraues, teilweise schwarzes Aluminiumoxyd erhalten, durch Glühen eines zuvor an der Luft durch Erhitzen bis auf 500 °C vollständig zersetzten Aluminiumäthylates in trockenem Wasserstrom bis 1600 °C ein dunkelgraues Aluminiumoxyd gewonnen und durch Glühen eines vorher an der Luft durch Erhitzen bis auf 1600 °C zersetzten Aluminiumäthylates im trockenen Wasserstoffstrom bis 1600 °C ein weißes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dargestellt.

In der Literatur findet man in dieser Beziehung keine eingehenden Versuche über die entscheidende Rolle der Fremdstoffe, und es bleibt weiterhin offen, inwieweit die beschriebenen Eigenschaften z. B. auch einem spektralreinen Al_2O_3 zukommen. Außerdem sind die oben aufgeführten Angaben oft widersprechend bzw. wissenschaftlich überhaupt nicht oder nur ungenügend gestützt. So kennzeichnet z. B. W. HARTMANN⁸⁾ seine auf Halbleitereigenschaften untersuchten Al_2O_3 -Präparate in folgender Weise: „Untersucht wurden gesinterte Aluminiumoxydplättchen; das Oxyd wurde . . . an der Luft bei 1800 °C gesintert. . . Die Präparate sehen bei sauberer Behandlung grauweiß aus . . .“ T. MILLNER, K. FUKKER, K. MARTIN und M. DVORSZKY⁹⁾ betonen im ersten Patentanspruch, und zwar als Kriterium des besseren Isoliervermögens ihres Al_2O_3 , den Umstand, daß die Ausbildung des stabilen Korundgitters in sauerstofffreier Atmosphäre, z. B. in Wasserstoff, vollzogen werden muß, benutzen aber stets die käufliche Tonerde von Magyaróvár als Ausgangsmaterial, das, wie nachgewiesen werden konnte, röntgenreines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist, mit etwa 0,5 bis 1% Gesamtverunreinigungen¹⁹⁾. Man kann außerdem leicht nachweisen, daß bei den erwähnten Temperaturen aus einer Tonerde durch strömenden Wasserstoff auch unter sonst konstanten Bedingungen viel mehr Verunreinigungen

¹⁷⁾ E. LASCHÖBER u. M. ZÖLDI, Ungarische Patentanmeldung Nr. EE-634, 24. Febr. 1959 (ref. Szabadalmi Közlöny **65**, 212 (1960)).

¹⁸⁾ A. J. HEGEDÜS u. T. MILLNER, Ungarisches Patent Nr. 143648, 10. Okt. 1953, 1. Aug. 1957.

¹⁹⁾ A. J. HEGEDÜS, K. FUKKER u. M. DVORSZKY, Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 334 (1953).

gen (besonders Fe und Mn) weggeführt werden als durch strömenden Stickstoff oder Sauerstoff, ganz zu schweigen von den Unterschieden der Ofenkonstruktionen und Spülgasströmungsgeschwindigkeiten, die diesen Kontrast noch vergrößern. Auf diese Wirkung des Wasserstoffs haben übrigens schon W. ESPE und M. KNOLL²⁰⁾ hingewiesen, indem sie zur Herstellung von Al_2O_3 für die Faden-Schicht-Isolation der Oxydkathoden ein reinigendes Glühen in einem H_2 -Ofen empfehlen. Es ist des weiteren unverständlich, warum T. MILLNER, K. FUKKER, K. MARTIN und M. DVORSZKY⁹⁾ gegenüber K. HAUFFE⁷⁾ das Ansteigen der Leitfähigkeit des Al_2O_3 mit steigendem Sauerstoffgehalt betonen? Handelt es sich nämlich um die Ausbildung einer Halbleitung, so kann ja Leitfähigkeit gegenüber der Ursprünglichen in Sperrichtung abnehmen und danach mit steigendem Sauerstoffgehalt in Flußrichtung ebenfalls abnehmen. E. LASCHNER und M. ZÖLDI¹⁷⁾ sprechen in nicht recht verständlicher Weise von einer „Neutralisation der Verunreinigungen“ durch das von ihnen hinzugefügte Mo infolge „Komplexbildung“? Auch ist die in den beiden Patenten⁹⁾¹⁷⁾ benützte Meßmethode, zur Auswertung der Versuche, nämlich die Messung des Isolationsstromes zwischen Heizfaden und Kathode der indirekt geheizten fertigen Elektronenröhre, möglicherweise gut, aber auf ihre Stichohtigkeit hin keineswegs genügend untersucht worden, zumal wenn man beachtet, daß das Oxyd bis zur Durchführung der eigentlichen Messung (unter anderem) in einer Porzellankugelmühle¹⁶⁾¹⁸⁾ mehrere Stunden lang gemahlen, elektrophoretisch auf den W-Heizfaden aufgebracht, dann in Wasserstoffatmosphäre bei 1500 bis 1700 °C geglüht, darauf mit einem ziemlich konzentrierten $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ -Säuregemisch gekocht, dann wieder bei 1500 bis 1700 °C in Wasserstoffatmosphäre geglüht und schließlich mit Ba-Dampf (Getter-Dampf) behandelt wurde¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁸⁾.

Hochreines Aluminiumoxyd

Nachdem wir die oben erwähnten dunklen Al_2O_3 -Präparate erhielten, konnten wir, der Ursache der Färbung nachgehend, im Oxyd eine spektralanalytisch bedeutende Menge von Mg, Si, Cu, Fe und Mn nachweisen und wußten außerdem nicht Bescheid, ob der entwichene organische Anteil, eventuell entstandener Kohlenstoff, das Sauerstoffdefizit verursacht hat oder nicht. Wir fühlten uns daher veranlaßt, zuerst ein definiert hochreines Al_2O_3 herzustellen, z. B. ein bei 6 A Gleichstromanregung, 3 mm Elektrodenentfernung, 4 mg auf Al_2O_3 bezogener Einwaage und 90 sek Belichtung spektralreines Al_2O_3 zu präparieren, und wählten hierzu den

²⁰⁾ W. ESPE u. M. KNOLL, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik. Springer, Berlin 1936.

von A. J. HEGEDÜS⁴⁾ empfohlenen Weg über die Herstellung von Aluminiumäthylat und dessen Destillation und Zersetzung, weil die in der Elektronenröhrenindustrie meist üblichen Wege der schnellen (Schmelzen und Zerkleinern der Tonerde) bzw. der langsamen¹⁸⁾ Verdampfung der Tonerdeverunreinigungen grundsätzlich ungangbar sind. Die reinigende Wirkung eines Glühprozesses wird nämlich durch die Zusammensetzung der Atmosphäre in der Heizzone bei der eigentlichen Temperatur und diese durch die Baumaterialien des Ofens (Schamott, Sairset, MgO, Al₂O₃ usw.) bedingt. Wenn der Partialdruck eines Stoffes bei einer zur Diffusion genügend hohen Temperatur im Glühraum größer ist als im geglühten Stoff, so kann nach der Theorie von C. WAGNER⁷⁾ in bezug auf diesen Stoff von einer Reinigungswirkung des Glühens nicht die Rede sein. Demgemäß wurden unsere aus Aluminiumäthylat hergestellten hochreinen Oxyde, je nach der Bauart des Ofens, während des Glühens meistens durch Si, Mg, Fe, Cu, Mn, Mo und Na verunreinigt. Durch fraktionierte Vakuumdestillation des Aluminiumäthylates in einer Quarzapparatur konnten wir neben den oben angegebenen Anregungsbedingungen, abgesehen von Mg und Si, Spektralreinheit erlangen und durch Verbrennen dieses Aluminiumäthylates in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff ein ebenso reines Al₂O₃ erhalten. Zur Herstellung des Äthylates haben wir den nötigen Absolutalkohol durch Entwässerung mittels HgCl₂-aktivierter Al-Späne (99,99% Al) gewonnen. Denselben Weg der Aluminiumhydroxydreinigung haben neuerdings K. TORKAR, H. EGGHART, G. FAYE und H. WOREL²¹⁾ mit Erfolg beschritten.

Wir beabsichtigen ferner, ein auch in Beziehung auf Si und Mg definiert-spektralreines Al₂O₃ herzustellen und die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Oxyds, besonders seine temperatur-, atmosphäre- und vakuumbedingte elektrische Leitfähigkeit, in reiner Form sowie in Gegenwart von Beimengungen systematisch zu untersuchen.

Wir danken auch an dieser Stelle Frau K. HORKAY für die Spektralanalysen, Herrn F. GUBA für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen und Herrn Direktor F. KÖMÜVES für die Genehmigung der Publikation.

²¹⁾ K. TORKAR, H. EGGHART, G. FAYE u. H. WOREL, *Mh. Chem.* **91**, 450 (1960).

Budapest/Ujpest, Tungstam, Forschungsinstitut für die Nachrichtentechnische Industrie (HIKI).