

einträchtig wird, wenn in den Außenteilen des Bogens erhebliche Unruhe herrscht. Von den Elektroden stammende Verunreinigungen schlagen sich, soweit sie im Normalzustand fest oder flüssig sind, auf den äußeren Cu-Platten nieder. Das Hineindiffundieren von Gasen hält sich nach den bisherigen Erfahrungen in vernachlässigbaren Grenzen. Man kann die Kammer durch eine geeignete Zuführung mit Gas jeder Art beschicken, für den Moment der Aufnahme wird man die Gaszufuhr zweckmäßigerweise unterbrechen. Die Feldstärkenmessung ist bei diesem Bogen besonders einfach, weil man die beiden äußeren Platten als Sonden verwenden kann. Die Differenz der Spannungsabfälle dieser Platten gegen die Kathode, geteilt durch den Abstand der Plattenmitten, ergibt direkt die Feldstärke. Nach den

Ähnlichkeitsgesetzen für zylindrische Bögen ist ein größerer Rohrdurchmesser günstiger für die Belastbarkeit, denn da bei gleicher Achsentemperatur auch die gleiche Leistung unabhängig vom Durchmesser umgesetzt wird, ist die spezifische Flächenbelastung der Rohrwand in dem Maße kleiner, wie der Durchmesser wächst. In diesem Falle steigt die Stromstärke und sinkt die Feldstärke proportional mit dem Durchmesser. Die letzte Beziehung ist außerdem noch vorteilhaft für die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes, dessen Abweichung bekanntlich mit dem Quadrat der Feldstärke abnimmt.

Mit Hilfe dieses Bogens werden z. Zt. Messungen des Querschnittes von Fluoratomen gegenüber Elektronenstoß durchgeführt, über die später berichtet werden soll.

Spektralanalytische Untersuchungen der Ausgangssubstanzen für halbleitende A^{III}B^V-Verbindungen

Von E. GOLLING

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen
 (Z. Naturforschg. 11 a, 459—463 [1956] ; eingegangen am 5. April 1956)

Herrn Professor TREDELENBURG zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus den mitgeteilten Nachweisempfindlichkeiten ist zu entnehmen, daß die während des Reinigungsprozesses auftretenden Konzentrationen der Verunreinigungen meist bis in den Bereich von 10^{-2} bis 10^{-4} % quantitativ erfaßbar sind. Qualitativ können ohne Änderung der Anregungsbedingungen noch um den Faktor 5 kleinere Konzentrationen festgestellt werden. Die Analysengenauigkeit liegt innerhalb des Fehlerfaktors 2 ± 1 .

Die Halbleiterphysik mit ihren extremen Anforderungen an die Reinheit der zur Verarbeitung kommenden Substanzen stellt an die chemischen und physikalischen Analysenverfahren häufig sehr schwer zu lösende Aufgaben¹. Zur Untersuchung stehen dabei meist nur Bruchteile von Gramm zur Verfügung, so daß die in der Spektralanalyse für Routine-Untersuchungen an Eisen, Eisenlegierungen, Messing, Aluminium usw. benutzten Verfahren praktisch ausscheiden, da es nur selten möglich ist, die dazu notwendigen Elektrodenprofile herzustellen. Außerdem ist die dabei benutzte Anregung mit dem Hochspannungsfunken oder Wechselstrombogen für viele Elemente zu wenig empfindlich.

Als brauchbare Anregungsart für diese Untersuchungen hat sich der Gleichstromkohlebogen er-

wiesen, der neben einer allgemein sehr hohen Nachweisempfindlichkeit für etwa 40 Elemente die Möglichkeit bietet, mit Substanzmengen von 10 mg und weniger auszukommen. Der Analyse stellen sich dabei zwei ihrer Natur nach sehr verschiedene Aufgaben:

1. Die qualitative und quantitative Analyse von Substanzen während des chemischen Reinigungsprozesses, wobei die Proben nicht nur in metallischer Form, sondern auch als chemische Verbindung anfallen können. Hierbei kann die Spektralanalyse wertvolle Aufschlüsse über den Reinigungsvorgang liefern, da es sich vielfach um Konzentrationen oberhalb der kritischen 10^{-4} %-Grenze handelt.

2. Die Analyse von halbleitenden Endprodukten, wobei fast durchweg nur Verunreinigungen $< 10^{-4}$ % vorkommen und nur noch in Einzelfällen eindeutige Aussagen mit spektralanalytischen Ver-

¹ F. TREDELENBURG, Angew. Chem. 66, 520 [1954].



fahren, ohne eine vorherige Anreicherung, möglich sind.

Im folgenden wird über ein von HARVEY^{2, 3, 4} vorgeschlagenes und von uns zur Lösung des 1. Aufgabengebietes benutztes leitprobenfreies Verfahren berichtet und im Anschluß daran eine Zusammenstellung der in B, Al, Ga, In, As und Sb mit einem mittleren Spektrographen maximal erreichten Nachweisgrenzen gegeben.

1. Versuchsanordnung

Die abgewogene Probe von 10 mg wird mit 10 mg spektralreinem Kohlepulver vermischt und in ein Graphitöpfchen aus Ringsdorf RW 1- bzw. RW 0 (Bor-frei)-Graphit eingefüllt. Das Schalt-schema mit der benutzten Graphitelektrodenform ist in der Abb. 1 wiedergegeben. Der von einer 220 V-Batterie gelieferte Gleichstrom wird mit einem selbstinduktionsfreien Vorwiderstand bei kurzgeschlossener Bogenstrecke auf 13 A eingestellt. Die Bogenlänge beträgt 9 mm, wovon die Emission des mittleren, 4 mm langen Stückes auf den Spalt des Spektrographen abgebildet wird (Spaltbreite 30 μ). Die Zündung der Bogenstrecke erfolgt durch einen Hochfrequenzstoß, der über den Teslatransformator T auf den Bogenkreis übertragen wird.

Während der Bogen brennt, wird ein Elektrodenabstand von etwa 9 mm eingehalten, wobei sich je nach

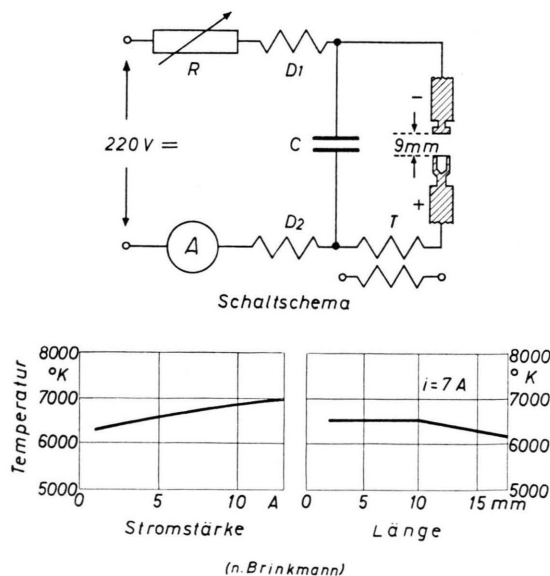


Abb. 1.

Art der Grundsubstanz ein Bogenstrom von 9,5 – 11,5 A einstellt. Eine übertriebene Konstanthaltung der letztgenannten Größen ist nicht erforderlich, da nach BRINKMANN⁵ die Temperatur des Bogenplasmas, und nur diese ist für die Anregung maßgebend, relativ wenig von der Stromstärke abhängt und bis zu einem Elektrodenabstand von 10 mm von diesem sogar völlig unabhängig ist (vgl. Abb. 1).

Die Spektren wurden mit einem mittleren Quarzspektrographen (Fuess 110 c) auf Perutz-Spektralblauplatten aufgenommen und solange belichtet, bis das in der Abb. 1 als Anode geschaltete Töpfchen bis zum Einschnitt abgebrannt ist. Auswertbar ist in diesen Spektren der Bereich von 2200 Å bis in die Gegend der Cyanbanden bei etwa 3500 Å.

2. Eichung des Verfahrens und Auswertung der Spektren

Die Eichung wurde teilweise mit chemisch analysierten Proben, zum größten Teil aber mit synthetischen Eichproben durchgeführt. Zu diesem Zweck sind die Verunreinigungen, meist in Form ihrer Oxyde, dem – zusätzlich zur Probe – in der unteren Elektrode befindlichen 10 mg Graphitpulver zugesetzt worden. Die Herstellung der verschiedenen Konzentrationen erfolgte durch schrittweises Verdünnen einer 1-proz. Metalloxyd-Kohlepulvermischung bis hinunter zu 10⁻⁴%, wobei zwischendurch immer wieder die Homogenität der Mischungen geprüft wurde. Durch geeignete Schichtung von Grundsubstanz und Kohlepulver + Beimengung in der Graphitelektrode konnten etwa die gleichen Bedingungen beim Abbrand erzielt werden wie mit „echten“ Leitproben. War die Grundsubstanz von dem im Kohlepulver enthaltenen Element frei, so waren die Konzentrationen auf Grund des Mischungsverhältnisses bekannt, im anderen Fall konnte die in der Substanz schon vorhandene Menge durch Extrapolation ermittelt werden⁶.

Für die Aufstellung der Eichkurven sind als relatives Intensitätsmaß die auf den Untergrund I_U bezogenen Linienintensitäten I_L benutzt worden. Diese wurden zusammen mit den entsprechenden Konzentrationswerten auf doppeltlogarithmischem Papier aufgetragen. Als Nachweisempfindlichkeit k einer Spektrallinie sei die Konzentration einer Verunreinigung definiert, für die

$$I_L/I_U = 0,5 \text{ wird.} \quad (1)$$

Beispiele zeigen die Abb. 2 und 3. Die Eichkurven verlaufen bei kleinen Konzentrationen, bei denen die Spektrallinien weder Selbstabsorption noch

² C. E. HARVEY, Spectrochemical Procedures, Publ. by Applied Res. Labs., Glendale, California 1949.

³ C. E. HARVEY, A Method of Semi-Quantitative Spectrographic Analysis, Publ. by Applied Res. Labs., Glendale, California 1947.

⁴ HELEN R. GOLOB und EDWIN S. HODGE, Applied Spectroscopy **9**, 170 [1955].

⁵ H. BRINKMANN, Optische Studie Van De Electriche Lichtboog, Dissertation Utrecht 1937.

⁶ N. W. H. ADDINK, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **67**, 690 [1948]; **70**, 155 [1951].

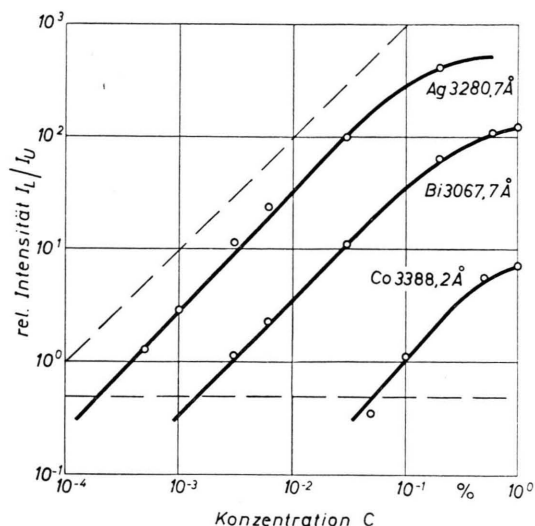


Abb. 2. Eichkurven der Elemente Ag, Bi und Co in Gallium. Die gestrichelte waagrechte Linie liegt bei $I_L/I_U = 0,5$.

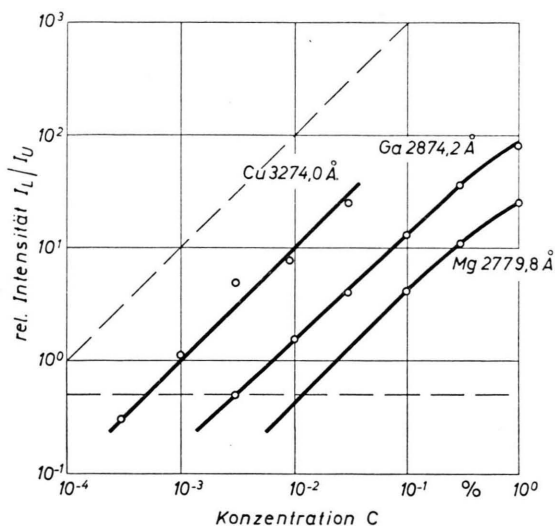


Abb. 3. Eichkurven der Elemente Cu, Ga und Mg in Indium.

Selbstumkehr aufweisen, unter 45° und biegen dann bei hohen Konzentrationen schnell um. Der geradlinige Teil der Eichkurve wird meist durch die Beziehung (2) genügend genau wiedergegeben:

$$c = 2 k (I_L/I_U). \quad (2)$$

Die Auswertung des Spektrums einer Probe unbekannter Zusammensetzung kann nun auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt werden. Nachdem zunächst in einer qualitativen Analyse des Spektrums die geeigneten Nachweislinien ausgewählt wurden, wird das Verhältnis I_L/I_U gemessen und die Konzentration aus der Eichkurve entnommen. Man kann

aber auch, wenn nur der k -Wert einer Nachweislinie bekannt ist, die Beziehung (2) benutzen und rein rechnerisch die gesuchte Konzentration ermitteln. Dabei ist aber zu beachten, daß man brauchbare Resultate für die meisten Linien nur bekommt, wenn man sich auf den Konzentrationsbereich zwischen k und $10 k$ beschränkt.

3. Genauigkeit des Verfahrens

Die Reproduzierbarkeit der Größe I_L/I_U liegt bei homogenen Proben innerhalb einer Schwankungsbreite von $\pm 10\%$. Die Analysengenauigkeit liegt innerhalb eines Fehlerfaktors von $2^{\pm 1}$. In den durch chemische Analysen nachuntersuchten Proben zeigten sich nur in etwa 25% der Fälle Abweichungen, die außerhalb der Grenzen $\frac{1}{2} c_0$ und $2 c_0$ lagen, wobei c_0 die chemisch bestimmte Konzentration bedeutet. Im Mittel kann man also mit der oben angegebenen Fehlergrenze rechnen, die bei Spurenanalysen im allgemeinen noch tragbar ist.

Die Breite dieser Fehlergrenze ist in erster Linie durch die Verwendung der synthetischen Eichproben zur Bestimmung der k -Werte bedingt. Es handelt sich also um einen systematischen Fehler, so daß durch Mitteln über mehrere Analysen die Genauigkeit nicht erheblich verbessert werden kann. Bei Eichkurven, die von echten Leitproben stammen, liegt die Analysen-Genauigkeit in der Gegend der Reproduzierbarkeit.

4. Quantitative Nachweisgrenzen

In Tab. 1 sind für die Verunreinigungen in den Grundsubstanzen B, Al, Ga, In, As und Sb die entsprechenden k -Werte (in %) zusammengestellt. Ein Teil der mitgeteilten Werte ist aus den von HARVEY veröffentlichten Tabellen entnommen und mit einem experimentell ermittelten Korrekturfaktor auf unseren Spektrographen übertragen worden⁷.

5. Qualitative Nachweisgrenze

Die qualitative Nachweisgrenze ist bei völlig gleichen Anregungsbedingungen etwa um den Faktor 5 kleiner als bei quantitativem Arbeiten. Die Verbesserung ergibt sich aus der Tatsache, daß bis zu einem I_L/I_U von 0,5 noch eine gute photometrische

⁷ E. GOLLING, Microchim. Acta 43, 305 [1955].

Elemente und Nachweislinien in Å	Nachweisempfindlichkeiten in den Grundsubstanzen (Angaben in ‰)					
	B	Al	Ga	In	As	Sb
Ag 3280,7	0,0014	0,0058	0,0002	0,00026	0,0013	0,00058
Al 3082,2	0,020	—	0,07	0,0018	0,03	0,0014
As 2349,8	0,31	0,21	0,013	0,008	—	0,16
B 2497,7	—	0,014	0,00075	0,0017	0,0039	0,0091
Ba 4934,1	—	—	0,0055	0,0013	—	—
Bi 2898,0	—	0,064	0,027	—	0,077	0,032
Bi 2938,3	—	—	—	0,065	—	—
Ca 3179,3	—	—	0,035	0,060	—	—
Cd 3261,1	0,094	0,042	0,020	x	0,047	0,031
Cd 3403,7	—	—	—	0,15	—	—
Co 3453,5	0,017	0,0027	0,004	0,0015	0,026	0,012
Cr 2677,2	—	—	0,0057	0,0055	—	—
Cr 2835,6	0,021	0,042	—	—	0,030	0,026
Cu 3247,5	0,00069	0,00045	0,00008	x	0,00055	0,00036
Cu 3274,0	—	—	—	0,0005	—	—
Fe 2599,4	0,014	0,019	0,0050	0,0040	0,0054	x
Fe 3021,6	—	—	—	—	—	0,0095
Ga 2874,2	0,053	0,012	—	0,0030	0,023	0,019
Ge 2651,6	0,0059	0,0078	0,0016	—	0,0049	0,0051
Ge 2592,5	—	—	—	0,0057	—	—
In 3256,1	0,08	0,011	0,0040	—	0,021	0,018
Mg 2852,1	0,00063	0,000012	0,000025	0,0003	0,0014	0,0078
Mn 2949,2	0,021	0,036	x	0,009	0,022	0,014
Mn 3070,3	—	—	0,20	—	—	—
Ni 3414,7	0,012	0,0016	—	—	0,012	0,0095
Ni 3003,6	—	—	0,0010	0,0080	—	—
Pb 2833,1	0,099	0,0070	0,0037	0,0027	0,012	0,012
Sb 2598,1	0,027	0,0060	0,0055	0,0040	0,024	—
Si 2516,1	0,0036	0,0040	—	0,0020	0,0062	0,0035
Si 2435,2	—	—	0,026	—	—	—
Sn 3175,1	0,027	0,012	0,0028	0,0047	0,019	0,0071
Sr 3464,5	0,20	0,51	0,060	x	0,077	0,16
Sr 4832,1	—	—	—	0,29	—	—
Te 2385,8	0,29	0,23	0,047	0,032	0,15	0,073
Ti 3234,5	—	—	0,0024	0,0032	—	—
Ti 2942,0	0,033	0,056	—	—	0,021	0,015
Tl 2918,3	0,77	0,38	0,070	0,038	0,27	0,35
Zn 3302,6	0,19	0,060	0,045	0,053	0,12	0,10

Tab. 1. Nachweisempfindlichkeiten k für verschiedene Verunreinigungen in B, Al, Ga, In, As und Sb. Es bedeuten: „—“ k -Werte nicht bestimmt; „x“ Koinzidenz der Nachweislinie mit einer Linie der Grundsubstanz. Im letzten Fall wurde die jeweils nächst empfindliche Linie in der Tabelle angegeben.

Auswertung möglich ist, mit dem Auge aber noch Linien mit einem I_L/I_U von 0,2 bis 0,15 zu erkennen sind. Außerdem kann das Intensitätsverhältnis Linie zu Untergrund um den Faktor 2 verbessert werden, wenn der Spalt auf 15μ verkleinert wird, was dar-

auf beruht, daß die Untergrundintensität proportional mit der Spaltbreite abnimmt, während die Linienintensität, solange die spektrale Spaltbreite nicht kleiner als die spektrale Linienbreite wird, konstant bleibt.

Über Einbau und Wirkung von Fremdstoffen in Indiumarsenid*

Von E. SCHILLMANN

Aus dem Schaltwerk der Siemens-Schuckertwerke A.G., Berlin-Siemensstadt
(Z. Naturforschg. 11 a, 463—472 [1956]; eingegangen am 11. Mai 1956)

Herrn Professor TRENDLENBURG zum 60. Geburtstag gewidmet

In der vorliegenden Arbeit ist das Verhalten einer Reihe von Fremdstoffen in der halbleitenden Verbindung Indiumarsenid untersucht.

An in der flüssigen Phase dotiertem und mit gerichteter Kristallisation erstarrtem Indiumarsenid sind aus HALL-Effekts- und Leitfähigkeitsmessungen die Verteilungskoeffizienten und Ungleichungen für die Löslichkeiten von Mg, Zn, Cd, Si, Ge, Sn, S, Se und Te ermittelt worden. Ca ist auch bei den kleinsten verwendbaren Konzentrationen nicht löslich. Die Elemente der zweiten und vierten Gruppe substituieren In. Die zweite Gruppe bildet dabei Akzeptoren, die vierte Donatoren. Die Elemente der sechsten Gruppe substituieren As unter Bildung von Donatoren. Bei der Diskussion der gemessenen Verteilungskurven werden besonders die Verhältnisse in der Nähe der Eigenleitung bei einem großen Verhältnis der Elektronen- zur Defektelektronenbeweglichkeit berücksichtigt. Hieraus ergibt sich die Nullstelle des HALL-Koeffizienten bei einem derartigen Verhältnis. Ausdehnung der Messungen auf einen Temperaturbereich von 60 bis 1000° K zeigt, daß die Ionisierungsenergie sämtlicher Störstellen $< 0,005$ eV ist. Es ergibt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Störstellenkonzentrationen und der Beweglichkeit, unabhängig von dem betrachteten Element. Die Leitfähigkeit durchläuft mit steigender Störstellenkonzentration ein Maximum, jenseits von dem der Beweglichkeitsabfall den Anstieg der Ladungsträgerdichte überkompensiert.

Indiumarsenid ist eine der Verbindungen vom Typus $A^{III}B^V$, die zuerst von WELKER und Mitarbeitern¹⁻⁵ in größerem Umfang untersucht wurden. Als ein weiterer Beitrag zu den dabei erzielten Ergebnissen werden in der vorliegenden Arbeit die Verteilungskoeffizienten verschiedener Fremdstoffe im Indiumarsenid, die Frage ihrer Ionisierbarkeit sowie ihr Einfluß auf die Beweglichkeit der Ladungsträger behandelt. Dabei untersuchen wir die Eigenschaften jeweils einer Anzahl von Elementen der zweiten, vierten und sechsten Gruppe des Periodensystems, sofern diese in Spuren eingebracht werden.

I. Grundlagen

Beim gerichteten Kristallisieren einer Schmelze oder beim Reinigen durch Zonenschmelzen sind die Verteilungskoeffizienten bestimmend für die Konzentrationsverteilungen der Fremdstoffe.

Der Verteilungskoeffizient k eines Fremdstoffes ist an der Phasengrenze fest/flüssig definiert durch das Verhältnis

$$k = \frac{\text{Konzentration der Verunreinigung in der flüssigen Phase}}{\text{Konzentration der Verunreinigung in der festen Phase}} \quad (1)$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß sich bei gegebener Temperatur in beiden Phasen stets die Gleichgewichtskonzentrationen einstellen.

Läßt man einen geschmolzenen Zylinder aus einer binären Legierung von einem Ende her erstarren (gerichtetes Erstarren mit Entmischung), so gilt nach PFANN⁶

$$n = k C_0 (1 - g)^{k-1} \quad (2)$$

(C_0 = homogene Ausgangskonzentration in der Schmelze,

n = Konzentration im erstarrten Körper,

$g = \frac{\text{Gesamtlänge}}{\text{erstarrte Länge}})$

* Gekürzter Auszug aus einer bei der JUSTUS-LIEBIG-Hochschule, Gießen, eingereichten Dissertation (1956).

¹ H. WELKER, Z. Naturforschg. 7 a, 744 [1952].

² H. WELKER, Z. Naturforschg. 8 a, 248 [1953].

³ O. G. FOLBERTH, R. GRIMM u. H. WEISS, Z. Naturforschg. 8 a, 826 [1953].

⁴ O. G. FOLBERTH, O. MADELUNG u. H. WEISS, Z. Naturforschg. 9 a, 954 [1954].

⁵ H. WEISS, Z. Naturforschg. 11 a, 131 [1956].

⁶ W. G. PFANN, J. Metals 4, 747 [1952].