

Massenspektrometrische Untersuchungen der Verdampfungsvorgänge bei einigen Verbindungen mit Zinkblende-Gitter im Temperaturbereich um 1000 °K*

Von H. GUTBIER

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen
(Z. Naturforsch. 16 a, 268—279 [1961]; eingegangen am 26. November 1960)

Die Verdampfungsvorgänge im Temperaturbereich um 1000 °K bei den im Zinkblendegitter kristallisierenden Verbindungen InP, InSb, GaAs, In(P_{0,56}As_{0,44}) und ZnSnAs₂ wurden massenspektrometrisch untersucht. Es wurde festgestellt, daß diese Verbindungen sich bei der Verdampfung im Vakuum thermisch zersetzen und die Komponenten der V. Gruppe fraktioniert in Form von vier- und zweiatomigen Molekülen verdampfen. Die bei der Verdampfung von In(P_{0,56}As_{0,44}) auftretenden Moleküle enthalten dabei sämtliche möglichen Kombinationen zwischen P- und As-Atomen. Irgendwelche Radikale, die Atome der III. und V. Gruppe gleichzeitig enthalten, wurden nicht beobachtet. Aus der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsraten wurden die den einzelnen Verdampfungsprozessen zugeordneten Bildungsenthalpien bestimmt. In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, daß die von PAULING angegebene Methode der Berechnung von Bildungsenthalpien mit Hilfe der Elektronegativitäten der Elemente auch bei diesen festen Substanzen zu recht brauchbaren Ergebnissen führt. Von den mit relativ großer Häufigkeit in den Massenspektren auftretenden Ionensorten wurden ferner die Appearance-Potentiale gemessen.

Neben der besonders intensiven Erforschung der elektrischen Eigenschaften der halbleitenden Verbindungen vom Typ A^{III}B^V (s. Anm. ¹) hat man in den letzten Jahren auch damit begonnen, die thermodynamischen Eigenschaften dieser Verbindungen näher zu untersuchen ². Die Kenntnis der thermodynamischen Daten der im Zinkblende- bzw. Wurtzit-Gitter kristallisierenden A^{III}B^V-Verbindungen ist dabei vor allem für die Technologie bedeutsam. Darüber hinaus kann sie jedoch auch zur Lösung anderer Probleme Beiträge liefern, wie z. B. zur Frage des ionogenen Bindungsanteils bei den A^{III}B^V-Verbindungen. Die Bindungskräfte sind hier als gemischt ionogen-kovalent anzusehen, da diese Verbindungen dem Bindungstyp nach zwischen den rein homöopolar gebundenen Kristallen der IV. Gruppe und den Ionenkristallen der Alkalihalogenide liegen.

In diesem Zusammenhang ergibt sich auch die Frage, welche Molekülarten bei den A^{III}B^V-Verbindungen in der Dampfphase auftreten. Bei den einzelnen Komponenten dieser Verbindungen, jeweils als reine Elemente betrachtet, ist zum großen Teil bekannt, welche Moleküle in der Dampfphase gebildet werden. Die Elemente der III. Gruppe liegen in der Dampfphase überwiegend atomar, die Elemente der V. Gruppe dagegen überwiegend molekular vor.

Wegen dieses unterschiedlichen Verhaltens der reinen Komponenten verspricht es recht aufschlußreich zu sein, die Teilchenzusammensetzung in der Dampfphase bei solchen Verbindungen zu untersuchen, die durch diese Elemente gebildet werden. Es ist offensichtlich, daß für solche Untersuchungen das Massenspektrometer in Kombination mit einem Verdampferofen das geeignete Untersuchungsmittel darstellt. Die massenspektrometrische Meßmethode gestattet außerdem noch, zeitlich veränderliche Verdampfungsvorgänge zu verfolgen, da die Verdampfungsraten fortlaufend gemessen werden können.

Im Anschluß an die früher von uns durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen an InAs (s. Anm. ³) soll nun über entsprechende Untersuchungen an den Zweistoffsystemen InP, InSb, GaAs und den Dreistoffsystemen In(P_{0,56}As_{0,44}) und ZnSnAs₂ berichtet werden. Die bereits bei InAs erzielten Ergebnisse, die noch durch weitere Messungen ergänzt wurden, werden hier vergleichsweise mit herangezogen.

Neben den Untersuchungen der Verdampfungsvorgänge bei konstanter und variabler Temperatur wurden ferner noch an den meisten in den Massenspektren auftretenden Radikalen die Ionisierungs- bzw. Appearance-Potentiale gemessen.

* Auszug aus Dissertation, Universität Hamburg 1960.

¹ H. WELKER, *Erg. exakt. Naturw.* **29**, 275 [1956].

² Zusammenfassende Darstellungen: O. G. FOLBERTH, *Halbleiterprobleme V*, Vieweg-Verlag, Braunschweig 1960, S.

40. — TH. RENNER, *Solid-State Electronics*, Pergamon Press 1960, Nr. 1, S. 39.

³ H. B. GUTBIER, *Z. Naturforsch.* **14 a**, 32 [1959].



Experimenteller Teil

Die experimentelle Anordnung der Ionenquelle des Massenspektrometers mit Verdampferofen entspricht im wesentlichen derjenigen der früheren Untersuchung³. Der Ionennachweis wurde mit einem 60°-Massenspektrometer (Typ CH 3/B, Atlaswerke AG, Bremen) durchgeführt. Bei den Untersuchungen der Proben mit mehr als zwei Komponenten wurde zur Messung der Ionenströme ein selbstgebauter 12-stufiger Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) vom ALLEN-Typ verwendet⁴, um die Empfindlichkeit der Ionenstrommessung zu erhöhen. Der SEV wurde an Stelle des normalerweise als Ionenauffänger benutzten FARADAY-Käfigs direkt hinter den Austrittsspalt gesetzt. Die Messung des Elektronenstroms auf die letzte Dynode des Vervielfachers erfolgte wie vorher die direkte Messung der Ionenströme durch eine Elektrometeranordnung mit nachfolgendem gegengekoppelten Gleichstromverstärker. Die Spannung zwischen den einzelnen Dynoden aus Cu mit 2% Be betrug 400 Volt. Die Dynoden wurden nicht aktiviert, um eine Änderung der Verstärkung durch das häufige Belüften der Apparatur auszuschließen. Durch die Empfindlichkeitssteigerung der Ionenstrommessung konnten daher bei diesen Substanzen die Verdampfungsvorgänge bei niedrigeren Temperaturen untersucht werden, was wiederum einen kleineren Substanzverlust zur Folge hatte. Die Abhängigkeit der Gesamtverstärkung des SEV von der Masse und der molekularen Form der primär auftretenden Ionensorte wirkt sich bei den hier beschriebenen Messungen nicht störend aus⁵, da es sich nur um Relativmessungen handelt.

Bei den untersuchten Verbindungen wurden durchweg Proben in Tablettenform verwendet⁶, die in das Verdampferöfchen aus Graphit eingepreßt wurden, um einen guten Wärmekontakt zwischen Ofenwand und Probe zu gewährleisten. Die Untersuchungen wurden in dem Temperaturbereich zwischen 800° und 1200°K durchgeführt. Die Verdampfungstemperaturen lagen dabei, mit Ausnahme von InSb, jeweils unterhalb des Schmelzpunktes².

Die Temperatur des Öfchens wurde zunächst während der Messungen mit einem Pt-RhPt-Thermoelement gemessen. Es stellte sich jedoch heraus, daß nach längeren Verdampfungszeiten das Thermoelement bei den höheren Temperaturen wahrscheinlich durch die Verdampfungsprodukte chemisch angegriffen wird. Daher wurde die Temperatur des Ofens in diesen Fällen indirekt durch die Messung des Heizstroms bestimmt. Vor und nach jeder Meßreihe wurde die Beziehung zwischen Ofentemperatur und Heizstrom mit einem Pyrometer gemessen. Bei den Untersuchungen unterhalb 950°K wurden die Ofentemperaturen mit dem Pt-RhPt-Thermoelement gemessen.

Zwischen der Probenoberfläche und dem Ofen wird notwendigerweise ein gewisser Temperaturunterschied bestehen, da die Probe bei der Verdampfung Wärmeenergie verbraucht und außerdem noch Energie abstrahlt. Dieser Energiebetrag wird der Probe durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung zugeführt. Eine Abschätzung dieses Temperaturunterschiedes ergab, daß bei Verwendung der Proben in Tablettenform der Temperaturunterschied zwischen Ofenwand und Probenoberfläche in dem hier interessierenden Temperaturbereich kleiner als 2° ist. Der dadurch hervorgerufene Fehler in der Bestimmung der Aktivierungsenergien bei der Verdampfung liegt unterhalb 1%.

Zusammenhang zwischen Ionenstrom und Dampfdruck

Für den am Auffänger des Massenspektrometers gemessenen Ionenstrom gilt⁶

$$I^+ = \eta I^- Q l N, \quad (1)$$

wo I^- den Elektronenstrom, Q den Wirkungsquerschnitt für Stoßionisation, l den Elektronenweg, N die Moleküldichte und η das Verhältnis des gemessenen Ionenstroms zur erzeugten Ionenrate im Ionisierungsraum bedeuten. Die Moleküldichte N ist nun abhängig von der Verdampfungsrate \dot{N} und der Verdampfungstemperatur T_v . Für die Bestimmung der Aktivierungsenergien der Verdampfungsvorgänge ist die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen dem gemessenen Ionenstrom I^+ , der Verdampfungstemperatur T_v und dem Dampfdruck p erforderlich. Kondensieren die verdampften Moleküle im Ionisierungsraum bereits beim ersten Wandstoß, d. h. Kondensationskoeffizient $\alpha = 1$, so ist die Moleküldichte N , und damit auch I^+ , proportional⁷ $\dot{N}/\sqrt{T_v}$. Ist auf der anderen Seite $\alpha \ll 1$, so ist $N \sim \dot{N}/\sqrt{T_w}$ (T_w Wandtemperatur im Ionisierungsraum), da die Moleküle praktisch schon nach wenigen Wandstößen die der Temperatur T_w entsprechende kinetische Energie angenommen haben⁸.

Bei Phosphor und Arsen ist nun festgestellt worden, daß bei Sublimation $\alpha \ll 1$ ist⁹. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an Antimon ergaben, daß die Sublimation hier ähnlich derjenigen bei Phosphor und Arsen abläuft. Es kann also angenommen werden, daß die Moleküle

⁴ J. S. ALLEN, Rev. Sci. Instrum. **18**, 739 [1955].

⁵ M. G. INGRAM, R. J. HAYDEN u. D. C. HESS, Nat. Bur. Stand. Circ. No. **522**, 257 [1953].

⁶ Für die Überlassung des Probenmaterials bin ich Herrn Dr. FOLBERTH zu Dank verpflichtet.

⁷ Vgl. H. EWALD u. H. HINTENBERGER, Methoden und Anwen-

dungen der Massenspektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1953.

⁸ Vgl. z. B. R. E. HONIG, Analyt. Chem. **25**, 1530 [1953].

⁹ Vgl. z. B. S. DUSHMAN, Vacuum Technique, John Wiley & Sons, New York 1949, 2. Aufl., S. 51 ff.

⁹ L. BREWER u. J. S. KANE, J. Phys. Chem. **59**, 105 [1955].

dieser Elemente in dem Ionisierungsraum mehrere Wandstöße vor der Kondensation machen¹⁰.

Andererseits gilt für den Sättigungsdampfdruck p über der kondensierten Phase die Beziehung¹¹

$$p_1 \sim \dot{N} \sqrt{T_v}, \quad (2)$$

wenn die Temperaturabhängigkeit des Kondensationskoeffizienten an der betrachteten Phasengrenze gegenüber derjenigen der Verdampfungsrate N vernachlässigt werden kann. Weiter unten wird gezeigt, daß diese Bedingung bei den hier untersuchten Verbindungen als erfüllt angesehen werden kann.

Somit ergibt sich für Molekülsorten, für die nach obigen $\dot{N} \sim N \sqrt{T_w} \sim I^+ \sqrt{T_w}$ gilt, der Zusammenhang zwischen p und I^+ zu

$$p \sim I^+ \sqrt{T_w T_v} \quad \text{bzw.} \quad p \sim I^+ \sqrt{T_v}, \quad (3)$$

da T_w praktisch konstant angenommen werden kann.

Setzt man diesen Ausdruck in die CLAUSIUS-CLAPEYRONSche Gleichung

$$\frac{d}{dT} \{\ln p\} = \frac{\Delta H}{R T^2} \quad (4)$$

ein, so erhält man die Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpie ΔH bei denjenigen Molekülsorten, die in der Ionenquelle mehrere Wandstöße machen, aus der Neigung der Geraden $\ln(I^+ \sqrt{T_v})$ als Funktion von $1/T$. Entsprechend ergibt sich ΔH bei den Molekülsorten, die bereits beim ersten Wandstoß in der Ionenquelle kondensieren, aus der Neigung der Geraden $\ln(I^+ T_v)$ als Funktion $1/T$.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß für Temperaturen oberhalb 500 °K und $\Delta H > 30$ kcal/Mol¹² die Neigungen der Geraden um weniger als 2% zunehmen, wenn man vom Fall $\alpha \ll 1$ zu $\alpha = 1$ übergeht; d. h. eine nicht genaue Kenntnis des Kondensationskoeffizienten α hat hier nur eine geringe Unsicherheit in dem ermittelten Wert von ΔH zur Folge.

Untersuchungen

1. Massenspektren

Bevor mit den Untersuchungen an den im Zinkblende-Gitter kristallisierenden Verbindungen begonnen wurde, war es notwendig, zunächst die diese

Verbindungen bildenden Elemente einzeln massenspektrometrisch zu untersuchen. Die Massenspektren sind zwar zum Teil schon einmal gemessen worden^{13, 14}, jedoch können bekanntlich die relativen Ionenintensitäten im Massenspektrum einer Substanz je nach Spektrometertyp und Betriebsdaten etwas verschieden ausfallen. Darüber hinaus verschieben sich die relativen Intensitäten bei Verwendung eines Sekundärelektronen-Vervielfachers.

Bei der Verdampfung von Indium, Gallium bzw. Zinn wurden im Massenspektrum jeweils nur In^+ , Ga^+ bzw. Zn^+ -Ionen beobachtet. Hierzu ist zu bemerken, daß nach Ionensorten mit Intensitäten von weniger als 1% der Hauptmassenlinie nicht gesucht wurde. Bei den Untersuchungen an rotem Phosphor, Arsen (rhomboedrische Modifikation) und Antimon traten im Massenspektrum die Ionensorten X_4^+ , X_3^+ , X_2^+ und X^+ auf ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$ bzw. Sb). Die relativen Intensitäten dieser Ionensorten erwiesen sich dabei als unabhängig von der Temperatur. Abb. 1 zeigt als Beispiel die Messungen an den bei Antimon auf-

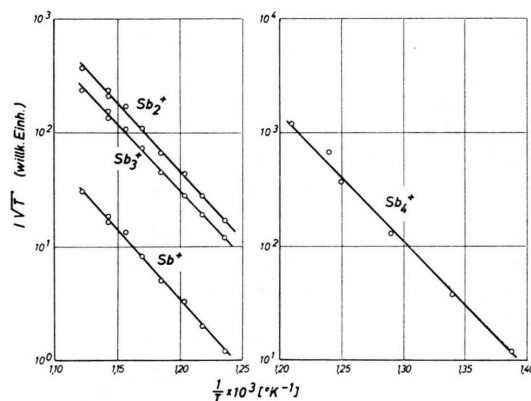


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitäten bei der Sublimation von Antimon.

tretenden Ionensorten. Dieser Befund kann am einfachsten so gedeutet werden, daß die Radikale X_3^+ , X_2^+ und X^+ durch Stoßionisation aus dem X_4 -Molekül gebildet werden. Die weiter unten aufgeführten Ergebnisse der Appearance-Potentialmessungen bestätigen diese Annahme.

In den Massenspektren von InP, InAs, InSb und GaAs (Tab. 1) treten nun die gleichen Ionensorten X_4^+ , X_3^+ , X_2^+ und X^+ auf, die auch bei der Sublima-

¹⁰ Dafür spricht übrigens auch die hier beobachtete gleichmäßige Verteilung des Niederschlags im Ionisierungsraum.

¹¹ A. EUCKEN, Lehrbuch der Chemischen Physik, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1949, 3. Aufl., Bd. II 2, S. 1381.

¹² Diese Bedingungen liegen bei den hier durchgeführten Untersuchungen vor.

¹³ J. S. KANE u. J. H. REYNOLDS, J. Chem. Phys. **25**, 342 [1956].

¹⁴ J. DROWART u. R. E. HONIG, Bull. Soc. Chim. Belges **66**, 411 [1957].

tion der entsprechenden Elemente beobachtet wurden. Allerdings sind die relativen Intensitäten dieser Ionensorten jetzt anders und außerdem auch von der Temperatur des Verdampferofens abhängig. Aus dem quantitativen Vergleich der Intensitäten in den Massenspektren der $A^{III}B^V$ -Verbindungen mit denen in den Spektren der Elemente der V. Gruppe ergibt sich nun, daß bei der Verdampfung dieser Verbindungen X_4 - und X_2 -Moleküle in der Dampfphase auftreten.

Der Tab. 1 ist weiterhin zu entnehmen, daß die Verdampfung fraktioniert abläuft, da die Ionenintensitäten der A^{III} -Komponenten sehr klein sind. Weiterhin ist zu bemerken, daß keine Radikale beobachtet wurden, die Atome der III. und V. Gruppe des Periodischen Systems gleichzeitig enthalten.

$A^{III}B^V$ - Verbindung	A^{III} X^+	X_4^+	X_3^+	B^V X_2^+	X^+
InP	4	100	7,0	450	91
InAs	2	100	10	73	31
InSb	1	100	12	26	14
GaAs	—	100	10	85	32

Tab. 1. Relative Ionenintensitäten bei InP, InAs, InSb und GaAs im Temperaturbereich um 1050 °K bei einer Elektronenenergie von 70 eV¹⁵.

Wesentlich linienreicher ist nun das in der Tab. 2 wiedergegebene Massenspektrum, das man bei der Verdampfung von $In(P_{0,56}As_{0,44})$ erhält. Es treten sämtliche möglichen Kombinationen zwischen P- und As-Atomen bis zu vieratomigen Ionen im Massenspektrum auf. In diesem Fall ist es sehr schwierig festzustellen, welche Ionensorten nun neben den vieratomigen Ionen direkt ionisierte Verdampfungsprodukte sind. In Anlehnung an die bei den $A^{III}B^V$ -Verbindungen beobachteten Verdampfungsprodukte kann man jedoch annehmen, daß auch bei $In(P_{0,56}As_{0,44})$ als Verdampfungsprodukte der B^V -Komponenten vier- und zweiatomige Moleküle auftreten. Jedoch konnte bei den zweiatomigen Ionensorten der Anteil der Bruchstückionen nicht erfaßt werden, da die dazu notwendigen Eichspektren nicht bekannt sind. Den Werten der Tab. 2 ist weiterhin zu entnehmen, daß auch bei $In(P_{0,56}As_{0,44})$ die Verdampfung praktisch fraktioniert erfolgt.

Bei $ZnSnAs_2$ sieht das Massenspektrum wieder wesentlich einfacher aus. Neben den Arsen-Radikalen

4-atomig	3-atomig	2-atomig	1-atomig
As_4^+ 22	As_3^+ 2,4	As_2^+ 34	As^+ 9,9
As_3P^+ 27	As_2P^+ 2,8	AsP^+ 38	P^+ 14
$As_2P_2^+$ 26	AsP_2^+ 2,3	P_2^+ 100	
AsP_3^+ 18	P_3^+ < 0,7		In^+ 15
P_4^+ 8,3			

Tab. 2. Relative Ionenintensitäten bei $In(P_{0,56}As_{0,44})$ im Temperaturbereich um 1000 °K bei einer Elektronenenergie von 70 eV (mit Sekundärelektronen-Vervielfacher).

tritt noch Zn^+ auf. Die relativen Intensitäten der Arsenradikale stimmen hier mit denen überein, die bei der Sublimation von Arsen erhalten wurden. Daraus kann gefolgert werden, daß bei $ZnSnAs_2$ wie bei Arsen praktisch nur As_4 -Moleküle verdampfen.

Appearance-Potentiale

Bei einer großen Zahl der in den Massenspektren auftretenden Ionensorten wurden die Appearance-Potentiale (AP-Werte) gemessen. Zur Bestimmung der Appearance-Potentiale der einzelnen Ionensorten wurde die kinetische Energie der ionisierenden Elektronen bei konstanter Stromstärke in einem Bereich von einigen eV oberhalb des ersten Auftretens der jeweiligen Ionensorten variiert. Die Meßkurven wurden dann nach der Extrapolationsmethode ausgewertet¹⁶. Da dieses Verfahren in der Hauptsache wegen unbekannter Kontaktpotentiale nur relative Werte liefert, wurde die Energieskala durch gleichzeitige Bestimmung der bereits bekannten AP-Werte von Indium und Zink korrigiert. Gerade bei der Bestimmung der AP-Werte von solchen Molekülsorten, die in der Ionenquelle kondensieren, sind entsprechende Eichmessungen besonders wichtig, da durch Oberflächenbedampfung die Kontaktpotentiale sehr unterschiedlich sein können. In den Abb. 2 und 3 sind als Beispiel die Meßkurven der

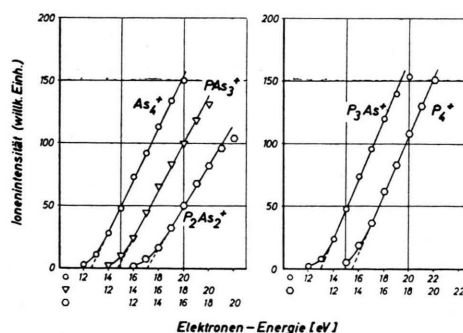


Abb. 2. Bestimmung von Appearance-Potentiale bei der Verdampfung von $In(P_{0,56}As_{0,44})$.

¹⁵ Bei Ionensorten mit isotopen Massenlinien ist die Summe der Intensitäten angegeben.

¹⁶ Vgl. z. B. H. NEUERT, Erg. exakt. Naturw. **29**, 1 [1956].

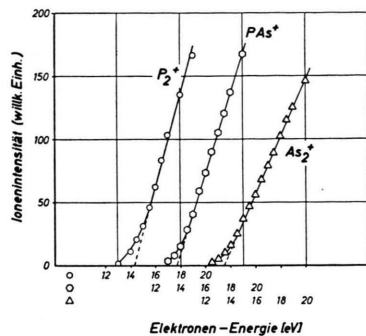


Abb. 3. Bestimmung von Appearance-Potentialen bei der Verdampfung von $\text{In}(\text{P}_{0,56}\text{As}_{0,44})$.

Substanz	X_4^+	X_3^+	X_2^+	X^+
Phosphor	10,8	14,8	13,0	19,6
Arsen	9,9	13,6	15,0	19,3
Antimon	9,1	12,0	14,0	16,0
InP	10,8	15,8	11,9	16,8
InAs	9,9	13,5	11,1	18,8
InSb	9,1	11,8	9,5	15,6

Tab. 3. Appearance-Potentiale bei P, As, Sb und InP, InAs, InSb in eV.

As_4^+ 9,9	PAs_3^+ 10,0	P_2As_2^+ 10,3	P_3As^+ 10,3	P_4^+ 10,8
As_2^+ 10,8	PAs^+ 11,0	P_2^+ 11,6		

Tab. 4. Appearance-Potentiale bei $\text{In}(\text{P}_{0,56}\text{As}_{0,44})$ in eV.

bei Verdampfung von $\text{In}(\text{P}_{0,56}\text{As}_{0,44})$ mit relativ großer Intensität im Massenspektrum auftretenden Ionensorten wiedergegeben. In den Tab. 3 – 5 sind die hier gemessenen AP-Werte aufgeführt. An die

sen Werten sind die Korrekturen bereits durchgeführt worden. Dabei wurde so vorgegangen, daß zunächst mit Hilfe von IP(In) und IP(Zn) der AP-Wert von As_4^+ korrigiert wurde. Mit diesem Wert wurde dann AP(P_4^+) korrigiert. Einmal konnte diese Korrektur bei der Untersuchung an $\text{In}(\text{P}_{0,56}\text{As}_{0,44})$, wo beide Ionensorten gleichzeitig im Massenspektrum auftreten, durchgeführt werden; zum anderen wurden die reinen Elemente Arsen und Phosphor im Verdampferofen gleichzeitig erhitzt und hier ebenfalls die AP-Werte von As_4^+ und P_4^+ gemessen. Der AP-Wert von Sb_4^+ wurde dann mit Hilfe von AP(P_4^+) korrigiert. Dazu wurden Phosphor und Antimon gleichzeitig sublimiert. In Tab. 5 sind alle zur Korrektur benutzten Werte aufgeführt. Alle übrigen in den Tab. 3 und 4 wiedergegebenen AP-Werte sind dann jeweils auf die korrigierten AP-Werte von As_4^+ , P_4^+ bzw. Sb_4^+ bezogen worden.

Ein Vergleich der in den Tab. 3 und 4 aufgeführten AP-Werte zeigt, daß die Änderung in den AP-Werten in Übereinstimmung mit den Verschiebungen in den Massenspektren steht. Den kleineren AP-Werten von X_2^+ bei den Verbindungen entspricht das aus den Massenspektren gewonnene Ergebnis, daß hier neben X_4 -Molekülen auch X_2 -Moleküle verdampfen, da für die Ionisierungsenergie von X_2 ein kleinerer Wert zu erwarten ist als für AP(X_2^+) aus X_4 .

Tab. 4 ist zu entnehmen, daß die AP-Werte der Mischradikale jeweils zwischen denen der nur Phosphor- bzw. Arsen-Atome enthaltenden Radikale liegen. Die AP-Werte von As_2^+ und P_2^+ stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den entsprechenden Werten bei InAs bzw. InP überein. Daraus kann gefolgert werden, daß auch bei der Verdampfung von $\text{In}(\text{P}_{0,56}\text{As}_{0,44})$ ein beträchtlicher Anteil der X_2^+ -In-

Substanz	AP(X_4^+) gemessen	Eichwert gemessen wahrer Wert	Korrektur	AP(X_4^+) korrigiert
$\text{In}(\text{P}_{0,56}\text{As}_{0,44})$	AP(As_4^+) = 13,3 AP(P_4^+) = 13,5	IP(In) = 9,2 5,79 ²⁹ AP(As_4^+) = 12,6 9,9	-3,4 -2,7	9,9 10,8
ZnSnAs_2	AP(As_4^+) = 12,6	IP(Zn) = 12,2 9,39 ²⁹	-2,8	9,8
$\text{Sb} + \text{P}$	AP(Sb_4^+) = 6,6	AP(P_4^+) = 8,3 10,8	+2,5	9,1
$\text{As} + \text{P}$	AP(P_4^+) = 8,9	AP(As_4^+) = 8,1 9,9	+1,8	10,7

Tab. 5. Korrektur der Appearance-Potentiale von As_4^+ , P_4^+ und Sb_4^+ (Werte in eV).

P_4 $10,8 \pm 0,3$	P_3As^+ $10,3 \pm 0,3$	P_2As_2^+ $10,3 \pm 0,3$	PAs_3^+ $10,0 \pm 0,3$	As_4^+ $9,9 \pm 0,2$	Sb_4^+ $9,1 \pm 0,3$
P_2^+ $11,8 \pm 0,5$	PAs^+ $11,2 \pm 0,5$	As_2^+ $11,0 \pm 0,5$	Sb_2^+ $9,5 \pm 0,5$		

Tab. 6. Ionisierungspotentiale in eV.

tensität durch einen reinen Ionisationsprozeß aus X_2 -Molekülen entsteht.

In Tab. 6 sind schließlich noch einmal die hier gemessenen kritischen Potentiale der zwei- und vieratomigen Moleküle zusammengestellt worden, da es sich bei diesen Werten um Ionisierungspotentiale handelt, denen eine allgemeinere Bedeutung zukommt.

Verdampfungsraten bei konstanter Ofentemperatur

Nach den Messungen, über die in den vorhergehenden Abschnitten berichtet wurde, tritt bei der Erhitzung der III-V-Verbindungen im Vakuum eine fraktionierte Verdampfung ein, und zwar verdampfen bevorzugt die Komponenten der V. Gruppe in Form von vier- und zweiatomigen Molekülen. In diesem Zusammenhang wurde bereits erwähnt, daß die relativen Intensitäten der im Massenspektrum auftretenden Ionensorten – im Gegensatz zu denen bei den reinen Elementen – von der Temperatur des Verdampferofens abhängen. Eine Änderung des Relativspektrums wurde jedoch auch bei konstanter Ofentemperatur beobachtet. Abb. 4 gibt einen Überblick über den zeitlichen Verlauf der vollständigen

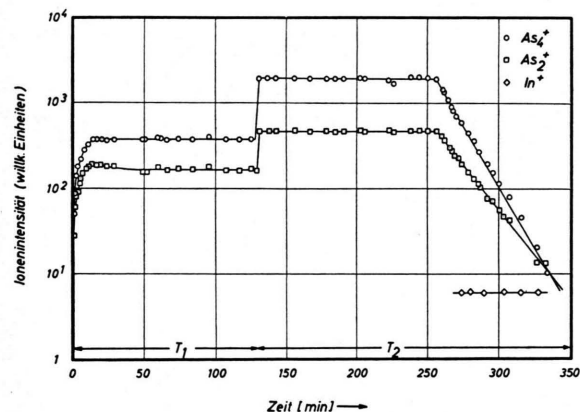


Abb. 4. Zeitlicher Verlauf der fraktionierten Verdampfung von Arsen aus InAs bei konstanter Temperatur.

fraktionierten Verdampfung von Arsen aus Indiumarsenid bei konstanter Temperatur. Experimentell wurde dabei so vorgegangen, daß der Verdampferofen zunächst einige Zeit auf eine Temperatur dicht unterhalb T_1 eingestellt wurde, bei der jedoch erfahrungsgemäß noch keine meßbare Verdampfung eintritt. Dann wurde die Ofentemperatur auf T_1 erhöht. Später wurde dann die Ofentemperatur auf T_2

erhöht, um die Verdampfungszeit abzukürzen. Am Anfang und am Ende der fraktionierten Verdampfung sind also die absoluten und relativen Ionenintensitäten, und damit die Verdampfungsraten, nicht konstant. Es wurde früher von uns bereits näher ausgeführt³, daß dieses Verhalten der Verdampfungsraten Anlaß dazu gibt, den gesamten Ablauf der fraktionierten Verdampfung in folgende drei Abschnitte einzuteilen: 1. Ausbildung einer flüssigen Phase an der Oberfläche der festen Phase durch die fraktionierte Verdampfung. 2. Anwachsen der flüssigen Phase auf Kosten der festen Phase bis zur Aufzehrung der festen Phase und 3. Verdampfung der restlichen Menge der Elemente der V. Gruppe aus der flüssigen Phase.

Der zeitliche Abfall der Ionenintensitäten am Schluß der fraktionierten Verdampfung bei einer Probe von $\text{In}(\text{P}_{0,56}\text{As}_{0,44})$ ist in Abb. 5 wiedergege-

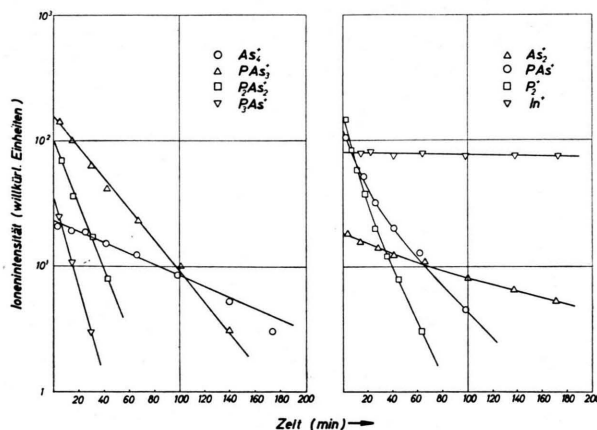


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf der Ionenintensitäten am Schluß der fraktionierten Verdampfung bei $\text{In}(\text{P}_{0,56}\text{As}_{0,44})$.

ben. Die vieratomigen Ionensorten zeigen einen exponentiellen Intensitätsabfall der Form:

$$I_i(t) = I_i(0) \exp \{-k_i t\} \quad (5)$$

Der Verlauf der P_4^+ -Intensität konnte hier nicht verfolgt werden, da die Ionenintensität bereits unter die Nachweisgrenze abgefallen war.

Bei den zweiatomigen Ionensorten besteht der durch Gl. (5) beschriebene einfache Zusammenhang zwischen Ionenintensität und Zeit nicht, denn die entsprechenden Kurven sind leicht gekrümmt. Das ist hier jedoch auch nicht zu erwarten, da diese Ionensorten, wie oben bereits erwähnt wurde, auch als Bruchstücke bei der Stoßionisation auftreten. Die Intensität von In^+ bleibt dagegen praktisch konstant.

In Tab. 7 sind die aus den Neigungen der Geraden (Abb. 5) entnommenen k_i -Werte aufgeführt. Bei den zweiatomigen Ionensorten sind diejenigen k_i -Werte angegeben worden, die sich aus den Neigungen der Tangenten im oberen und unteren Teil der Kurve ergeben. Zwischen den gemessenen k_i -Werten läßt sich nun empirisch folgender einfacher Zusammenhang aufstellen:

$$k(P_x As_y) = \frac{x}{2} k(P_2) + \frac{y}{2} k(As_2), \quad (6)$$

$$x, y = 1, 2, 3, 4$$

$$x + y = 2 \text{ bzw. } 4,$$

wenn man für $k(P_2)$ und $k(As_2)$ die Werte des unteren Kurventeils 0,051 bzw. 0,0056 einsetzt. In der dritten Spalte der Tab. 7 sind die so berechneten k_i -Werte aufgeführt. Die Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte ist recht gut.

Die k_i -Werte der zweiatomigen Ionensorten zeigen deutlich, daß diese Ionensorten anfänglich zum großen Teil aus den vieratomigen Molekülen gebildet werden (große k_i -Werte in Tab. 7). Da nun die Intensitäten der vieratomigen Moleküle schneller abnehmen als die der entsprechenden zweiatomigen Moleküle, entstehen zum Schluß der fraktionierten Verdampfung die zweiatomigen Ionensorten fast ausschließlich durch direkte Ionisation aus den zweiatomigen Molekülen (kleine k_i -Werte).

Ion	k_i in min^{-1}	
	gemessen	nach (6) berechnet
P_4^+	—	—
P_3As^+	0,085	0,081
$P_2As_2^+$	0,059	0,057
PAs_3^+	0,029	0,033
As_4^+	0,010	0,011
P_2^+	0,083...0,051	
PAs^+	0,053...0,026	0,028
As_2^+	0,011...0,0056	

Tab. 7. Abklingkonstanten k_i beim zeitlichen Abfall der Ionenintensitäten bei $\text{In}(P_{0,56} As_{0,44})$.

Da nun die Ionenintensitäten und damit die Verdampfungsraten proportional den Molekülkonzentrationen in den verdampften Medien sind, läßt sich das Bestehen eines Zusammenhanges der oben beschriebenen Art zwischen den k_i -Werten dahingehend deuten, daß zwischen den vier- und zweiatomigen Molekülen ein Gleichgewichtszustand der Form

$$[P_x As_y] \sim [P_2]^{x/2} \cdot [As_2]^{y/2}, \quad x, y = 1, 2, 3, 4, \quad (7)$$

$$x + y = 4$$

besteht. Diese Aussage ist sehr nützlich für die Beurteilung der sich aus der Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitäten ergebenden Aktivierungsenergien für die Verdampfung.

Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsraten

Für die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsraten eignet sich nach Abb. 4 nur der oben erwähnte zweite Verdampfungsabschnitt, in dem feste und flüssige Phase nebeneinander vorliegen.

In den Abb. 6–9 ist im halblogarithmischen Maßstab der Verlauf von $I^+ \sqrt{T}$ als Funktion von $1/T$ bei InP , GaAs , $\text{In}(P_{0,56} As_{0,44})$ und ZnSnAs_2 wiedergegeben. Bei $\text{In}(P_{0,56} As_{0,44})$ sind nur die Messungen an den vieratomigen Ionensorten angegeben worden, da aus den bereits erwähnten Gründen bei

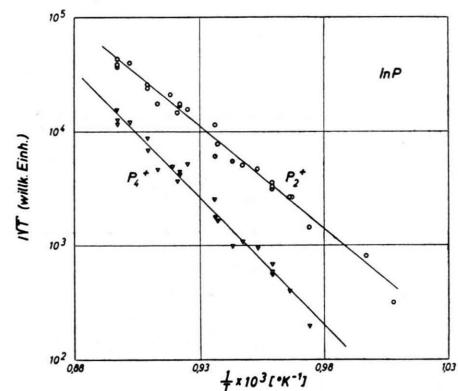


Abb. 6.

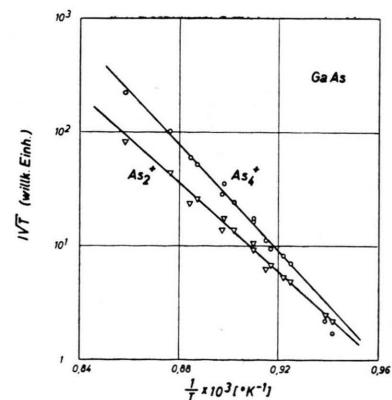


Abb. 7.

Abb. 6 und 7: Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitäten bei der Verdampfung von InP und GaAs .

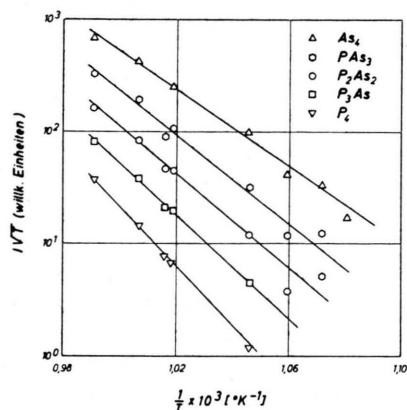


Abb. 8.

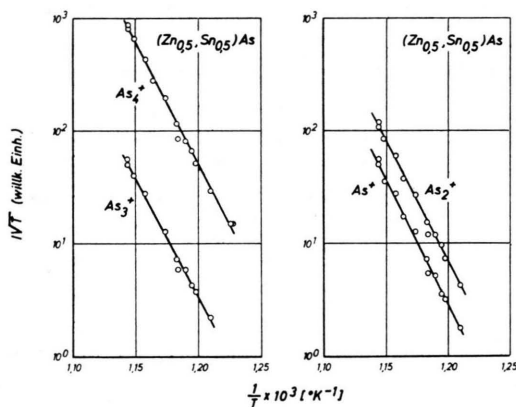


Abb. 9.

Abb. 8 und 9: Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitäten bei der Verdampfung von $\text{In}(\text{P}_{0,56}\text{As}_{0,44})$ und ZnSnAs_2 .

den zweiatomigen Ionensorten quantitative Aussagen nicht gemacht werden konnten.

In den Tab. 8 und 9 sind die sich aus den Neigungen der Geraden ergebenden Aktivierungsenergien Q in kcal/Mol aufgeführt.

Substanz	Q in kcal/Mol	
	X_4	X_2
InP	103 ± 3	82 ± 3
InAs	90 ± 3	80 ± 3
InSb	57 ± 3	59 ± 3
GaAs	108 ± 3	90 ± 3
ZnSnAs ₂	99 ± 4	

Tab. 8. Aktivierungsenergien Q bei der Verdampfung.

Die angegebene Fehlergrenze wird im wesentlichen durch die Ungenauigkeit in der Temperaturmessung bestimmt. Bei den Werten von $\text{In}(\text{P}_{0,56}\text{As}_{0,44})$

Molekül	Q in kcal/Mol	
	gemessen	nach Gl. (8) berechnet
P_4	119 ± 4	(119)
P_3As	107 ± 4	109
P_2As_2	98 ± 4	99
PAs_3	91 ± 4	89
As_4	79 ± 3	(79)

Tab. 9. Aktivierungsenergien bei der Verdampfung von $\text{In}(\text{P}_{0,56}\text{As}_{0,44})$.

ist zu erkennen, daß mit abnehmender Zahl der Phosphoratome im Molekül die Aktivierungsenergie kleiner wird. Die Q_i -Werte genügen dabei der empirisch aufgestellten Beziehung

$$Q(\text{P}_x\text{As}_y) = \frac{x}{4} Q(\text{P}_4) + \frac{y}{4} Q(\text{As}_4) \quad (8)$$

$$\text{mit } x, y = 1, 2, 3, 4, \\ x + y = 4$$

recht gut. In Tab. 9 sind die nach (8) berechneten Aktivierungsenergien für die Molekülsorten P_3As , P_2As_2 und PAs_3 bei Verwendung der Meßwerte $Q(\text{P}_4) = 119$ kcal/Mol und $Q(\text{As}_4) = 79$ kcal/Mol wiedergegeben.

Bei der Verdampfung von ZnSnAs_2 wurden für alle vier Arsen-Ionensorten praktisch die gleichen Aktivierungsenergien gemessen. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß hier lediglich As_4 als Verdampfungsprodukt auftritt, was bereits bei der Bestimmung der Massenspektren angedeutet wurde.

Bestimmung der Bildungsenergie

Im Fall des thermodynamischen Gleichgewichtes ist der Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien $Q(X_4)$ und $Q(X_2)$ durch die Energie $\Delta H_D(X_2 - X_4)$ bedingt, die zur Dissoziation eines X_4 -Moleküls in zwei X_2 -Moleküle notwendig ist, und zwar ist *

$$\Delta H_D(X_2 - X_4) = 2 Q(X_2) - Q(X_4). \quad (9)$$

In Tab. 10 sind die so berechneten Werte aufgeführt, wobei die Dissoziationsenergien mit Hilfe der tabellierten Werte der spezifischen Wärmen¹⁷ auf 298 °K umgerechnet wurden. Zum Vergleich sind in Tab. 10 auch Werte aus der Literatur angegeben. Die Übereinstimmung ist befriedigend, wenn man berücksich-

* Vgl. z. B. J. DROWART u. R. E. HONIG, J. Phys. Chem. **61**, 980 [1957].

¹⁷ D. R. STULL u. G. C. SINKE, Thermodynamic Properties of the Elements, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C. 1956.

tigt, daß sich bei der Berechnung die Meßfehler von $Q(X_4)$ und $Q(X_2)$ addieren.

Substanz	$\Delta H_D(X_2 - X_2)$ bei 298° K		s. Anm.
	vorliegende Arbeit	Literatur	
InP	62	56; 54	20
InAs	71	70; > 62	20
GaAs	73		
InSb	62	63; 64	20

Tab. 10. Dissoziationsenergien $\Delta H_D(X_2 - X_2)$ in kcal/Mol.

Sowohl das aus dem exponentiellen Abfall der Verdampfungsraten gewonnene Ergebnis als auch die aus den Beziehungen zwischen den Aktivierungsenergien Q resultierenden Werte deuten darauf hin – und die nachfolgenden Ergebnisse bestätigen es –, daß die Verdampfungsvorgänge hier nahe dem Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes ablaufen. Man kann also in erster Näherung die in den Tab. 8 und 9 aufgeführten Aktivierungsenergien als die den jeweiligen Verdampfungsvorgängen zugeordneten Bildungsenthalpien ΔH_B ansehen. Bei InSb ist eine solche Zuordnung allerdings insofern unsicher, da InSb in dem hier vorliegenden Temperaturbereich flüssig ist und damit die auch während der fraktionierten Verdampfung weiterhin in stöchiometrischer Zusammensetzung vorliegende feste Phase fehlt.

In Tab. 11 sind die gemessenen Bildungsenthalpien ΔH_B der hier untersuchten Verbindungen im Temperaturbereich um 1000 °K zusammengestellt.

Diskussion

Aus den oben aufgeführten Messungen geht hervor, daß sich alle hier untersuchten Verbindungen

hinsichtlich ihrer Verdampfungsvorgänge im Vakuum gleichartig verhalten. Es tritt eine thermische Zersetzung ein, und die Komponenten der V. Gruppe des Periodischen Systems, Phosphor, Arsen und Antimon, verdampfen fraktioniert überwiegend in Form von vier- und zweiatomigen Molekülen. Bei der Verdampfung von $ZnSnAs_2$ treten nur As_4 -Moleküle auf.

Bei den Untersuchungen an den reinen Elementen Phosphor (rot), Arsen (rhomboedrisch) und Antimon wurde dagegen an Hand der Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitäten und der Appearance-Potentiale festgestellt, daß hier als Sublimationsprodukte in dem Temperaturbereich um 500° bis 800 °K praktisch nur X_4 -Moleküle ($X = P, As, Sb$) auftreten. Bei ihren massenspektrometrischen Untersuchungen an Phosphor und Arsen kamen KANE und REYNOLDS zu dem gleichen Ergebnis¹³.

Wie bereits ausgeführt wurde, bestehen nach den Meßergebnissen Gründe zur Annahme, daß bei den hier untersuchten Verdampfungsvorgängen die Zusammensetzung der Molekülsorten praktisch dem Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts entspricht. Daß dies bei der hier verwendeten experimentellen Anordnung mit relativ großer Ofenöffnung so ist, liegt sehr wahrscheinlich an der Bildung einer flüssigen Phase. Ähnliche Beobachtungen machten BREWER und KANE bei der Sublimation von Phosphor bzw. Arsen aus einem Ofen mit relativ großer Öffnung⁹, wo erst bei Zugabe von Thallium zu diesen Substanzen die dem Gleichgewichtsdampfdruck entsprechenden Sublimationsraten nahezu erreicht wurden. Thallium ist bei den verwendeten Temperaturen flüssig und hat einen relativ niedrigen Dampfdruck. BREWER und KANE nehmen nun an,

Substanz	Bildungsenthalpie in kcal/Mol	Prozeß
InP	25,8	$InP_{fest} \rightarrow In_{flüssig} + \frac{1}{4} P_4Gas$
(1000° K)	41,5	$InP_{fest} \rightarrow In_{flüssig} + \frac{1}{2} P_2Gas$
InAs	22,5	$InAs_{fest} \rightarrow In_{flüssig} + \frac{1}{4} As_4Gas$
(1000° K)	40,0	$InAs_{fest} \rightarrow In_{flüssig} + \frac{1}{2} As_2Gas$
GaAs	27,0	$GaAs_{fest} \rightarrow Ga_{flüssig} + \frac{1}{4} As_4Gas$
(1000° K)	45,0	$GaAs_{fest} \rightarrow Ga_{flüssig} + \frac{1}{2} As_2Gas$
In($P_{0,56}As_{0,44}$)	25,5	$In(P_{0,56}As_{0,44})_{fest} \rightarrow In_{flüssig}$
(1000° K)		$+ 0,56 \cdot \frac{1}{4} P_4Gas$
		$+ 0,44 \cdot \frac{1}{4} As_4Gas$
$ZnSnAs_2$	24,8	$ZnSnAs_2_{fest} \rightarrow Zn_{flüssig}$
(850° K)		$+ Sn_{flüssig}$
		$+ \frac{1}{2} As_4Gas$

Tab. 11. Bildungsenthalpien der Verdampfungsprodukte bezogen auf 1 Mol feste Substanz.

daß die die Probe umgebende flüssige Phase katalytisch für die Bildung der As_4 - bzw. P_4 -Moleküle wirkt.

Bei der Verdampfung der III–V-Verbindungen bildet sich nun durch die fraktionierte Verdampfung von selbst eine flüssige, im wesentlichen aus In bzw. Ga bestehende Phase an der Oberfläche aus, die bezüglich der Molekülbildung bei den Elementen der V. Gruppe ähnliche Eigenschaften haben wird wie Thallium, d. h. eine dem Gleichgewichtszustand entsprechende Molekülbildung ermöglicht.

Es liegen nun bereits bei einigen $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen Meßwerte für die Bildungsenthalpien bei verschiedenen Temperaturen vor, die als Vergleichswerte zu den hier gemessenen Bildungsenthalpien herangezogen werden können. Von diesen Vergleichswerten kommt einerseits den Messungen von SCHOTTKY und BEVER¹⁸ besondere Bedeutung zu, da hier die Bildungsenthalpien bei 298 °K mit einem Zinnlösungskalorimeter direkt gemessen wurden und die Meßwerte einen relativ kleinen Fehlerbereich haben; andererseits sind die von DROWART und GOLDFINGER¹⁹ bzw. GOLDFINGER und JEUNEHOMME²⁰ angegebenen Werte interessant, da sie ebenfalls massenspektrometrisch gemessen wurden.

Zum Vergleich wurden alle in der Tab. 12 aufgeführten Werte auf die bei 298 °K ablaufende Reaktion



bezogen. Bei der Umrechnung wurde für die nicht bekannten Molwärmen der Verbindungen jeweils der doppelte Wert der entsprechenden Größe des isoelektronischen Elementes²¹ der IV. Gruppe des

Periodischen Systems verwendet. Die übrigen bei der Umrechnung benutzten thermodynamischen Daten sind bekannt¹⁷.

Der Tab. 12 ist zu entnehmen, daß die von uns bestimmten ΔH_{B} -Werte von InAs und InP mit dem direkt gemessenen Wert von InAs bzw. den umgerechneten Werten von InP gut übereinstimmen. Bei GaAs ist die Übereinstimmung mit dem aus den massenspektrometrischen Messungen von DROWART und GOLDFINGER sich ergebenden Wert nicht gut. Eine Abschätzung, welcher der beiden Werte nun der Bildungsenthalpie von GaAs bei 298 °K am nächsten kommt, kann man mit folgenden Regeln für ΔH_{B} vornehmen, die sich aus der Gesamtheit der bisher bekannten Werte ableiten lassen²²:

- ΔH_{B} steigt mit fallendem mittleren Atomgewicht der Verbindung,
- ΔH_{B} steigt innerhalb einer Reihe von isobaren Verbindungen (d. h. Verbindungen mit nahezu gleichem Atomgewicht) mit steigendem metallischen Charakter des B^{V} -Elementes.

$\Delta H_{\text{B}}(\text{GaAs})$ sollte daher nach a) größer als $\Delta H_{\text{B}}(\text{InAs})$ und nach b) kleiner als $\Delta H_{\text{B}}(\text{InP})$ sein. Der von uns ermittelte Wert von $-18,0$ kcal/Mol ordnet sich nun recht gut in dieses Schema ein.

Die Bildungsenthalpie des Mischkristalls $\text{In}(\text{P}_{0,56}\text{As}_{0,44})$ liegt erwartungsgemäß zwischen den entsprechenden Werten von InP und InAs. Auch der für die Bildungsenthalpie von ZnSnAs_2 ermittelte Wert ordnet sich recht gut in das oben angegebene Schema ein.

Es ist nun interessant, die in Tab. 12 angegebenen gemessenen Bildungsenthalpien mit entsprechen-

Substanz	vorliegende Arbeit	Bildungsenthalpie ΔH_{B} Literatur			Atomgewicht
		direkt gemessen	umgerechnet	s. Anm.	
InP	$-22,3 \pm 1,5$	—	$-22,1$ $-22,6$	19 2	146
InAs	$-13,8 \pm 1,0$	$-14,8 \pm 1,3$	$-18,3$	18; 20	190
InSb	—	$-6,94 \pm 0,22$ $-7,8 \pm 0,3$	—	18 2	237
GaAs	$-18,0 \pm 1,0$	—	$-12,1$	19	145
GaSb	—	$-9,94 \pm 0,44$	$-12,2$	18; 20	192
$\text{In}(\text{P}_{0,56}\text{As}_{0,44})$	$-19,7 \pm 1,5$	—	—	—	165
ZnSnAs_2	$-14,9 \pm 1,0$	—	—	—	2 · 167

Tab. 12. Bildungsenthalpien bei 298 °K in kcal/Mol.

¹⁸ W. F. SCHOTTKY u. M. B. BEVER, Acta Metallurg. 6, 320 [1958].

¹⁹ J. DROWART u. P. GOLDFINGER, J. Chim. Phys. 55, 721 [1958].

²⁰ P. GOLDFINGER u. M. JEUNEHOMME, Bericht in „Advances in Mass Spectrometry“, Pergamon Press, London 1959, S. 534.

²¹ Als isoelektronisch bezeichnet man diejenigen Elemente und Verbindungen, die im Mittel pro Gitterbaustein gleich viele Verbindungen besitzen, z. B. Ge, GaAs und InP.

²² O. G. FOLBERTH (persönliche Mitteilung).

den Werten zu vergleichen, die sich nach einer von PAULING angegebenen Methode mit Hilfe der sogenannten Elektronegativitäten der Elemente berechnen lassen. Nach PAULING besteht zwischen der Bildungswärme Q eines Moleküls mit Einfachbindungen und den Elektronegativitäten X_i der das Molekül bildenden Atome folgende einfache Beziehung²³:

$$Q = 23,06 \cdot \sum (X_i - X_j)^2 \quad [\text{kcal/Mol}], \quad (11)$$

wobei über alle Einzelbindungen zu summieren ist. Bei einer großen Zahl von Molekülen ist diese Beziehung erfüllt²³. Darüber hinaus scheint diese Beziehung auch weitgehend bei festen Verbindungen Gültigkeit zu haben, wie kürzlich von KUBASCHEWSKI und SLOMAN an einer Reihe von Beispielen gezeigt wurde²⁴.

Versucht man nun nach (10) mit den tabellierten Elektronegativitäten²⁵ die Bildungsenthalpien der hier untersuchten Verbindungen zu berechnen, so erhält man eine relativ gute Übereinstimmung mit den Meßwerten, wenn man die Zahl der Einzelbindungen eines Atoms mit 4 ansetzt (Koordinationszahl 4 im Zinkblende-Gitter), also

$$Q = 4 \cdot 23,06 \cdot (X_{\text{III}} - X_{\text{V}})^2 \quad [\text{kcal/Mol}]. \quad (12)$$

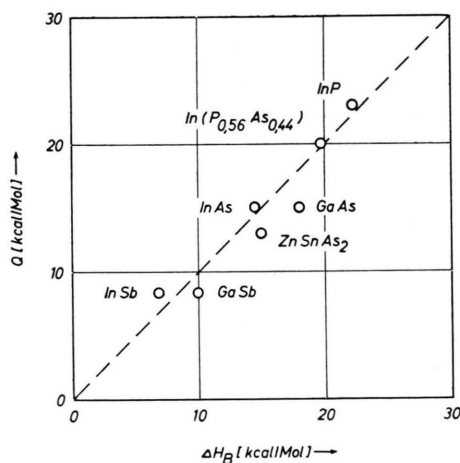


Abb. 10. Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen Bildungsenthalpien.

In Abb. 10 sind die gemessenen und berechneten Bildungsenthalpien gegenübergestellt. Bei der Beurteilung dieser Gegenüberstellung muß man be-

rücksichtigen, daß Q quadratisch von der Differenz der empirisch aufgestellten Elektronegativitäten abhängt.

Da nach PAULING die Beziehung (10) auch geeignet ist, den ionogenen Bindungsanteil einer Molekülbindung abzuschätzen²³, dürfte das sich in Abb. 10 abzeichnende Ergebnis sicher hinsichtlich der in jüngster Zeit häufig diskutierten Frage des ionogenen Bindungsanteils bei den A^{III}B^V-Verbindungen von Interesse sein²⁶.

Bei der Verdampfung von In(P_{0,56}As_{0,44}) wurden hier P-As-Mischmoleküle beobachtet. Die Bildung solcher Mischmoleküle ist verständlich, wenn man bedenkt, daß Phosphor und Arsen die gleiche Valenzelektronen-Konfiguration haben. Mit Hilfe der in Tab. 9 aufgeführten Aktivierungsenergien Q kann man nun eine Aussage über die Bindungsenergie in den vieratomigen P-As-Mischmolekülen machen. Nach der auf Grund der Meßergebnisse aufgestellten Beziehung (8) ist $2Q(\text{P}_2\text{As}_2) = Q(\text{P}_4) + Q(\text{As}_4)$, woraus sich mit Hilfe eines Kreisprozesses leicht ableiten läßt, daß sich die Bindungsenergie der Einzelbindung $D(\text{P}-\text{As})$ zu

$$D(\text{P}-\text{As}) = \frac{1}{2} \{ D(\text{P}-\text{P}) + D(\text{As}-\text{As}) \} \quad (13)$$

ergibt. Nach den hier gefundenen Meßergebnissen ist die P-As-Bindungsenergie in den vieratomigen Mischmolekülen also gleich dem arithmetischen Mittel der entsprechenden P-P- und As-As-Bindungsenergie. Mit den bekannten Werten von $D(\text{P}-\text{P})$ und $D(\text{As}-\text{As})$ ²⁷ ergibt sich

$$D(\text{P}-\text{As}) = \frac{1}{2} (48 + 34) = 41 \text{ kcal/Mol}.$$

Über die in Tab. 6 angegebenen Ionisierungsenergien der vier- und zweiatomigen Moleküle liegen keine Vergleichswerte vor. KANE und REYNOLDS¹³ bzw. DROWART und GOLDFINGER¹⁹ geben in ihrem Bericht zwar Ionisierungskurven der Ionensorten

Elemente	IP(X ₄)	IP(X ₂)	IP(X)
N	—	15,56	14,54
P	10,8	11,8	11,0
As	9,9	11,0	9,81
Sb	9,1	9,5	8,64

Tab. 13. Ionisierungsenergien bei den Elementen der V. Gruppe in eV.

²³ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Oxford University Press, London 1950, S. 53 ff.

²⁴ O. KUBASCHEWSKI u. H. A. SLOMAN, Nat. Phys. Lab. Symposium No. 9, Her Majesty's Stationery Office, London 1959, I/3 B.

²⁵ W. GORDY u. W. J. THOMAS, J. Chem. Phys. **24**, 439 [1956].

²⁶ O. G. FOLBERTH, Z. Naturforsch. **13a**, 856 [1958]. — A. FÄSSLER u. M. FICKER, Physik. Verh. **10**, 101 [1959]. — O. G. FOLBERTH, Physik. Verh. **10**, 86 [1959]; Z. Naturforsch. **15a**, 425 [1960].

²⁷ F. S. DAINTON, Trans. Faraday Soc. **43**, 244 [1947].

von Phosphor und Arsen an; jedoch sind die Messungen hinsichtlich einer quantitativen Angabe der Appearance-Potentiale nicht auswertbar. In der Literatur sind lediglich die Ionisierungsenergien der Atome verzeichnet. In Tab. 13 sind die hier gemessenen Werte von $IP(X_4)$ und $IP(X_2)$ und die Literaturwerte von $IP(X)$ ²⁸, $IP(N_2)$ ²⁹ und $IP(N)$ ²⁸ wiedergegeben. Die Stickstoffwerte wurden mit aufgeführt, da Stickstoff als erstes Element der V. Gruppe einen gewissen Vergleichsmaßstab gibt.

Der Tab. 13 ist zu entnehmen, daß die Werte von $IP(X_4)$ und $IP(X)$ sich nur wenig unterscheiden, während $IP(X_2)$ etwa 1 eV größer ist als $IP(X)$. Letzteres steht in Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten bei Stickstoff.

Herr Prof. Dr. H. NEUERT, Hamburg, gab mir Gelegenheit, die Ergebnisse dieser Arbeit mit ihm zu diskutieren, und ich möchte ihm auch an dieser Stelle für wertvolle Hinweise und für sein förderndes Interesse herzlich danken.

²⁸ G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure I*, van Nostrand, New York 1950.

²⁹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen*, Springer-Verlag, Berlin 1950, 6. Aufl., I. Bd., 1. Teil, S. 211.

Eigenschaften aufgedampfter InSb- und InAs-Schichten

Von K. G. GÜNTHER und H. FRELLER

Aus dem Laboratorium ZW/LS der Siemens-Schuckertwerke AG., Nürnberg

(Z. Naturforschg. 16 a, 279—283 [1961]; eingegangen am 29. Dezember 1960)

In Ergänzung einer früheren Mitteilung wird über die Eigenschaften dünner InSb- und InAs-Schichten berichtet, die mit einer speziellen Aufdampfmethode, dem 3-Temperaturverfahren, hergestellt wurden. Die Schichten sind sämtlich n-leitend und besitzen HALL-Koeffizienten, die etwa dem massiven Material entsprechen. Die höchsten gemessenen Elektronenbeweglichkeiten liegen bei Raumtemperatur für InAs bei 13 000, für InSb bei 20 000 cm²/V sec. Während der Temperaturverlauf des HALL-Koeffizienten für beide Substanzen demjenigen des Massivmaterials entspricht, ergeben sich bei der Beweglichkeit Abweichungen. Die Beweglichkeit steigt für beide Substanzen mit zunehmender Kristallitgröße an. Daraus kann geschlossen werden, daß Streuprozesse an Korngrenzen in entscheidender Weise für die Begrenzung der Elektronenbeweglichkeit verantwortlich sind.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Versuche unternommen, dünne Halbleiterschichten durch Kondensation aus der Dampfphase zu gewinnen¹⁻⁵. Wendet man zu diesem Zweck das Verfahren der üblichen Vakuumbedampfung an, so ergeben sich bei der Herstellung mehrkomponentiger Schichten große Schwierigkeiten in der Einhaltung der Stöchiometrie. Dennoch sind viele Versuche erfolgreich verlaufen und haben zu Schichten der gewünschten Zusammensetzung geführt. Im allgemeinen liegen die Eigenschaften jedoch wesentlich ungünstiger als diejenigen des Massivmaterials⁶⁻⁸.

In einer vorangegangenen Mitteilung⁹ wurde das sogenannte 3-Temperaturverfahren¹⁰ beschrieben,

welches im wesentlichen darauf beruht, daß beide Komponenten der aufzudampfenden Verbindung in getrennten Tiegeln verdampft werden. Hierbei sind die Verdampfertemperaturen so zu wählen, daß die leichtflüchtige Komponente einen Überschuß in der Dampfphase erhält. Die Kondensationstemperatur wird so gewählt, daß nur der Anteil der Substanzen zur Kondensation gelangt, der für die Verbindungsbildung notwendig ist. Der Überschuß wird in den Dampfraum remittiert. Mit diesem einfachen Verfahren gelingt es, eine Rückverdampfung der leichtflüchtigen Komponente aus der kondensierten Schicht zu verhindern. Das Verfahren wurde bereits am Beispiel des InAs erläutert; es konnte gezeigt werden,

¹ J. C. M. BRENTANO u. J. D. RICHARDS, *Phys. Rev.* **94**, 1427 [1954].

² C. PAPARODITIS, *C. R. Acad. Sci., Paris* **245**, 1526 [1957].

³ G. A. KUROY u. S. G. PINSKER, *Zur. Techn. Fiziki* **28**, 29, 2130 [1958].

⁴ M. V. KOT u. G. P. SOROKIN, *Zh. Techn. Fiz.* **28**, 1657 [1958].

⁵ L. REIMER, *Z. Naturforschg.* **13 a**, 148 [1958].

⁶ J. LAUNAY u. A. COLOMBANI, *C. R. Acad. Sci., Paris* **245**, 1009 [1957].

⁷ S. A. SEMILETOV u. M. ROZSIVAL, *Kristallografija* **2**, 287 [1957].

⁸ J. D. KONOZENKO u. S. D. MIKHNOVSKY, *Ukr. Fiz. Zh.* **1**, 151 [1956].

⁹ K. G. GÜNTHER, *Z. Naturforschg.* **13 a**, 1081 [1958].

¹⁰ W. HÄNLEIN u. K. G. GÜNTHER, *Advance in Vacuum Science and Technology*, Vol. II, Pergamon Press, London 1960, S. 727—733.