

Der Tensor der KNIGHT-shift ist um die Nadelachse symmetrisch ($\eta_K = 0$).

Dagegen ist der Feldgradienten-Tensor sehr stark unsymmetrisch ($\eta_Q = 0,6$): Die Eigenwerte in der Ebene senkrecht zur Nadelachse verhalten sich nach Gl. (3) wie 1 : 4. Während also die Ladungsverteilung stark unsymmetrisch bezüglich der Nadelachse ist, verhalten sich die Elektronen an der FERMI-

Kante, die im wesentlichen die KNIGHT-shift bestimmen, axialsymmetrisch.

Ich danke Herrn Dr. R. G. MAIER für die Herstellung der V_2Ga_5 -Kristalle, Herrn Dr. KANDLER für die röntgenographische Untersuchung der Proben und besonders Fr. K. DICK für wertvolle Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der Messungen.

Der gerichtete Einbau von Schwermetallphasen in GaAs

B. REISS UND TH. RENNER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforschg. 21 a, 546—548 [1966]; eingegangen am 2. Februar 1966)

Herrn Prof. Dr. TRENDELENBURG zum 70. Geburtstag gewidmet

Arsenide mehrerer Schwermetalle geben mit GaAs Legierungen, in denen die Schwermetallphase eutektischer Gefügebestandteil ist. Durch gerichtetes Erstarren der Schmelzen kann der Einbau dieser Phasen häufig in Form von parallel orientierten Nadeln erzwungen werden. Einige dieser Systeme werden beschrieben.

Vor kurzem berichteten MÜLLER und WILHELM über den gerichteten Einbau von Schwermetallphasen in InSb, GaSb und InAs^{1,2} (vgl. auch³). Die teils streng orientierte Ausrichtung der nadelförmigen Schwermetallphase in der Halbleitermatrix hat anisotrope elektrische³, optische⁴ und thermoelektrische⁵ Eigenschaften zur Folge. Vor allem die elektrischen Eigenschaften des InSb—NiSb-Eutektikums haben bereits zu bedeutenden praktischen Anwendungen geführt⁶.

Im Hinblick auf diese Ergebnisse war es naheliegend, die Untersuchungen auf andere Systeme auszudehnen. In der vorliegenden Arbeit wird über den gerichteten Einbau von Schwermetallphasen in GaAs berichtet.

1. Die Herstellung der eutektischen Legierungen

Die Herstellungsbedingungen unterscheiden sich praktisch nicht von denen des reinen Halbleiters GaAs. Eine 2-Kammer-Ampulle mit zerbrechlicher Zwischenwand, wie sie für die Synthese des reinen GaAs von Vorteil ist⁷, bringt hier keinen Nutzen.

¹ A. MÜLLER u. M. WILHELM, J. Phys. Chem. Solids **26**, 2021 [1965].

² A. MÜLLER u. M. WILHELM, J. Phys. Chem. Solids **26**, 2029 [1965].

³ H. WEISS u. M. WILHELM, Z. Phys. **176**, 399 [1963].

⁴ B. PAUL, H. WEISS u. M. WILHELM, Solid State Electron. **7**, 835 [1964].

⁵ H. WAGINI u. H. WEISS, Solid State Electron. **8**, 241 [1965].

⁶ H. WEISS, Elektrotech. Z. **17**, Heft 10, 209 [1965].

⁷ L. R. WEISBERG, F. D. ROSI u. P. G. HEKART, Materials Research on GaAs and InP in: Properties of Elemental and Compound Semiconductors, Interscience Publishers Inc., New York—London 1960, S. 25 ff.

⁸ A. MÜLLER u. M. WILHELM, Z. Naturforschg. **20 a**, 1190 [1965].

Es wird deshalb eine einfache, abgeschmolzene Quarzampulle verwendet. Das Ga, zweckmäßig bereits mit dem einzubauenden Schwermetall legiert, befindet sich in einem mit SiO_2 bestäubten Quarzschiffchen. Das Arsen wird in solcher Menge vorgegeben, daß außer dem stöchiometrischen Betrag für das Gallium und das Schwermetall ein Überschuß zur Aufrechterhaltung des As-Gleichgewichtsdrucks über der GaAs-Schmelze vorhanden ist. Die Schmelze wird gerichtet zum Erstarren gebracht.

Das Auffinden der eutektischen Zusammensetzung verlangte zunächst einige empirische Versuche, bevor an abgetrennten eutektischen Bereichen durch chemische und röntgenographische Analysen die genaue Zusammensetzung ermittelt werden konnte.

Die gegenüber InSb schwieriger zu beherrschenden Synthesebedingungen erschweren das Einstellen einer ebenen Erstarrungsfront und eines günstigen Temperaturgradienten. Man muß mit Unregelmäßigkeiten während des Erstarrungsprozesses rechnen⁸. Damit ist von vornherein eine weniger vollkommene Ausbildung des Eutektikums — insbesondere hinsichtlich der gleichmäßigen Verteilung und Ausrich-



tung der Nadeln — als bei InSb zu erwarten. Ziel der Untersuchungen war aber vor allem der Nachweis von eutektischen Strukturen mit nadelförmiger Phase, die Bestimmung ihrer Zusammensetzung und die Klärung einiger prinzipieller kristallographischer, elektrischer und optischer Eigenschaften. Die mitgeteilten Ergebnisse sind nicht in allen Fällen als abgeschlossene Untersuchungen zu betrachten, sondern zum Teil vorläufig.

In keinem Fall wurde versucht, die ternären Systeme Ga — As — Metall oder quasibinäre Schnitte GaAs — Schwermetallphase aufzuklären.

2. Metallographische Untersuchung der Proben

Die Proben wurden eingebettet in Acryl- oder Aralditharz, geschliffen mit SiC-Papier und stufenweise mechanisch poliert mit Diamantpaste mit einer Korngröße bis herab zu $0,25\ \mu\text{m}$. Die polierten Oberflächen wurden dann angeätzt mit einer Mischung aus konz. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 3:1:1, einige Male wurde auch ätzpoliert mit einer Aufschlämmung von Aerosil in $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Glykol}$.

3. Das Eutektikum GaAs—MoAs

Es gelingt, eine nadelförmige MoAs-Phase mit guter, paralleler Ausrichtung in die GaAs-Matrix einzubauen, wenn man bei einem Arsendruck über 1,1 atm arbeitet, Abb. 1*. Mit kleiner werdendem As-Druck fällt die Mo—As-Phase in zunehmendem Maße regellos an. KANDLER⁹ gelang röntgenographisch der Nachweis, daß unter diesen Bedingungen die beiden Phasen MoAs und Mo_5As_4 auftreten. Die Drucke von $>1,1$ atm liegen oberhalb des As-Gleichgewichtsdruckes über der GaAs-Schmelze beim Erstarrungspunkt, der etwa 0,9 atm beträgt. Das kann zu gewissen Schwierigkeiten wegen Lunkerbildung in der Matrix führen. Als günstiger Kompromiß erwies sich ein As-Druck von 1,2 atm.

Die Zusammensetzung der Mo—As-Phase hängt also vom As-Dampfdruck ab. Die Kristallisationsform der MoAs-Phase dagegen kann man durch die Erstarrungsgeschwindigkeit beeinflussen. Zu höheren Kristallisationsgeschwindigkeiten hin hat man allerdings nur wenig Spielraum, da sich in Verbin-

dung mit dem zu hohen As-Dampfdruck eine Lunkerbildung in der GaAs-Matrix dann nicht mehr vermeiden läßt.

Bei Erstarrungsgeschwindigkeiten $>0,8\ \text{mm/min}$ fällt die MoAs-Phase vorwiegend nadelförmig an, mit kleiner werdender Geschwindigkeit nimmt das Eutektikum zunehmend lamellaren Charakter an, vgl. Abb. 2.

Aus Winkelmessungen an kristallographischen Schliffen kann erkannt werden, daß die MoAs-Lamellen (111)-Zwillings Ebenen der GaAs-Matrix unter einen Winkel von 70° schneiden, so daß es sich um eine Verwachsung nach (111)-Flächen handelt, Abb. 3.

Die Besetzungsdichte der Nadeln bzw. Lamellen senkrecht zur Ziehrichtung hängt von der Kristallisationsgeschwindigkeit ab, wie aus Tab. 1 hervorgeht.

Stab Nr.	Kristallisationsgeschwindigkeit mm/min	Besetzungsdichte mm^{-2}	Charakter des Eutektikums
618	0,27	$4,8 \cdot 10^3$	lamellar
592	0,3	$7 \cdot 10^3$	überwiegend lamellar
663	0,5	$1,6 \cdot 10^4$	teils lamellar, teils Nadeln
664	0,8	$2,2 \cdot 10^4$	überwiegend Nadeln

Tab. 1.

Die Nadeln haben einen Durchmesser von etwa $1 - 2\ \mu\text{m}$ und sind $30 - 300\ \mu\text{m}$ lang. Die Lamellen sind ebensolang und bis $8\ \mu\text{m}$ breit.

3.1 Zusammensetzung des Eutektikums GaAs—MoAs

Die eutektische Konzentration wurde zu 9,5% MoAs bestimmt, berechnet aus dem durch chemische Analyse bestimmten mittleren Mo-Gehalt von 5,36% Mo.

3.2 Kristallographische und optische Daten

Für die kristallographische Untersuchung war es notwendig, die MoAs-Phase aus der Matrix abzutrennen. Das geschah durch Lösen des zerkleinerten Materials in einem Brom—Methanol-Gemisch bei $50 - 60^\circ\text{C}$. Ein geringer Angriff der MoAs-Phase

* Abb. 1—8 auf Tafel S. 548 a, b.

⁹ H. KANDLER u. B. REISS, Vortrag auf der 8. Diskussions-tagung der Sektion für Kristallkunde in der Deutschen

konnte nicht vermieden werden, beeinträchtigt aber die Ergebnisse nicht. Nach Untersuchungen von KANDLER⁹ kristallisiert MoAs im MnP-(B31)-Typ und hat eine RÖNTGEN-Dichte von 8,81 g/cm³. Das Mo₅As₄ kristallisiert im Ti₅Te₄-Typ und hat eine RÖNTGEN-Dichte von 8,58 g/cm³.

Während am reinen GaAs bei Wellenlängen von 1–18 μ bei vernachlässigbarer Absorption auf Grund der Reflexionsverluste die Durchlässigkeit etwa 55% beträgt, wurde am GaAs–MoAs-Eutektikum nur eine maximale Durchlässigkeit von 26% bei $\lambda = 1 \mu$ und Filterdicken von 20 μ m erreicht. Das gerichtete Eutektikum polarisiert hindurchgehende Strahlung. Das Polarisationsvermögen ist aber nur 0,3, wenn dieses durch $(D_{\perp} - D_{\parallel}) / (D_{\perp} + D_{\parallel})$ definiert wird. Dabei ist D_{\perp} bzw. D_{\parallel} die Durchlässigkeit für senkrecht bzw. parallel zu den Nadeln schwingendes Licht. Dieser Wert ist im Vergleich zum InSb–NiSb-Eutektikum klein.

4. Das Eutektikum GaAs–CrAs

Auch CrAs läßt sich orientiert in GaAs einbauen. Ein Einfluß des As-Drucks auf die Zusammensetzung war im untersuchten Druckbereich zwischen 0,9 und 1,1 atm nicht feststellbar. Dagegen ist auch hier bei kleineren Ziehgeschwindigkeiten ein Übergang zu einer lamellaren Struktur zu beobachten. Das in Abb. 4 dargestellte Eutektikum ist mit einer Geschwindigkeit von 0,22 mm/min erstarrt. Dagegen wurden die Abb. 5 und 6 an einer Probe aufgenommen, die mit einer Geschwindigkeit von 0,45 mm pro min auskristallisiert war. Die Abmessungen der „Nadeln“ unterscheiden sich merklich von denen des MoAs und sind bemerkenswert einheitlich. Bei einer Erstarrungsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min war die Länge etwa 40 μ m, der größte Durchmesser etwa 5 μ m. Unter den gleichen Bedingungen war die Besetzungsdichte $0,65 \cdot 10^4$ bis $1,3 \cdot 10^4$ mm⁻², während sie bei einer Erstarrungsgeschwindigkeit von 1,25 mm/min auf $2 \cdot 10^4$ bis $4,2 \cdot 10^4$ mm⁻² anstieg.

4.1 Zusammensetzung des Eutektikums GaAs–CrAs

Aus dem durch chemische Analyse bestimmten Chromgehalt des Eutektikums von 14,5% Cr berechnet sich eine eutektische Konzentration von 35,4% CrAs.

¹⁰ K. BACHMAYER u. H. NOWOTNY, Monatsh. Chem. **86**, 741 [1965].

Die Analyse der CrAs-Phase selbst ergab 41,2% Cr und 58,8% As, was einem Atomverhältnis von As:Cr = 1:1,009 entspricht.

Die Trennung der GaAs- und der CrAs-Phase gelingt in heißer, konzentrierter Salpetersäure.

4.2 Kristallographische und optische Daten

CrAs kristallisiert, wie MoAs, im MnP-Typ¹⁰. Die RÖNTGEN-Dichte beträgt 6,78 g/cm³. In guter Übereinstimmung damit wurde pyknometrisch 6,81 g/cm³ gefunden.

Bedingt durch die hohe eutektische Konzentration ist die Lichtdurchlässigkeit verschwindend gering.

5. Das Eutektikum GaAs–VAs

Dieses Eutektikum hat bei den bisher untersuchten Erstarrungsgeschwindigkeiten von 0,25 bis 0,3 mm/min lamellaren Charakter, Abb. 7 und 8. Ähnlich wie im Falle des MoAs tritt auch hier eine Verwachsung nach (111)-Flächen auf. Die Lamellen sind 20–300 μ m lang und etwa 1–3 μ m dick.

Bei einer Erstarrungsgeschwindigkeit von 0,3 mm pro min war die Besetzungsdichte etwa $6 \cdot 10^3$ mm⁻². Ein Einfluß des As-Dampfdruckes auf die Zusammensetzung des Eutektikums war im untersuchten Bereich von 0,9 bis 1,1 atm nicht feststellbar.

5.1 Die Zusammensetzung des Eutektikums GaAs–VAs

Aus der durch chemische Analyse ermittelten Konzentration von 3,4% V errechnet sich eine eutektische Konzentration von 8,4% VAs. Für die VAs-Phase selbst wurde unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen ein Atomverhältnis von 1:1 gefunden.

5.2 Kristallographische und optische Daten

Auch das VAs kristallisiert im MnP-Typ und hat eine Dichte¹⁰ von $6,20 \pm 1$ g/cm³.

Etwa 20 μ m dicke Filter zeigten eine Durchlässigkeit von maximal 6% bei $\lambda = 1 \mu$. Das Polarisationsvermögen, definiert wie in Abschnitt 3.2, beträgt etwa 0,3.

Für die Durchführung der röntgenographischen Analysen sind wir Frau Dr. G. GIESECKE, für die der chemischen Analysen Herrn E. SCHEUBECK zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. B. PAUL danken wir für die Durchführung der optischen Untersuchungen.

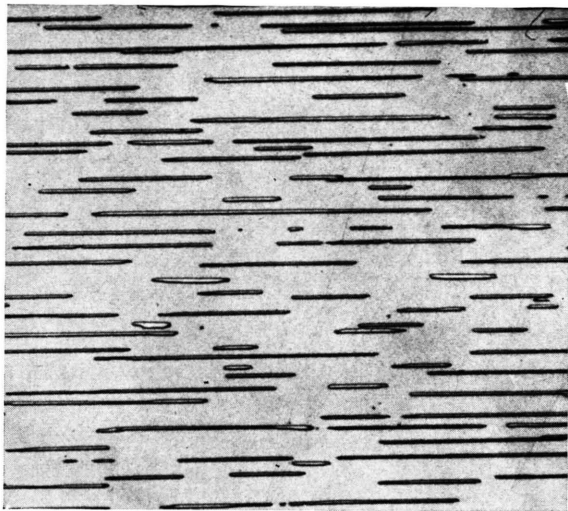


Abb. 1. Eutektikum GaAs—MoAs, gerichtet erstarrt mit 0,8 mm/min. Staboberseite. Vergr. 200 \times .

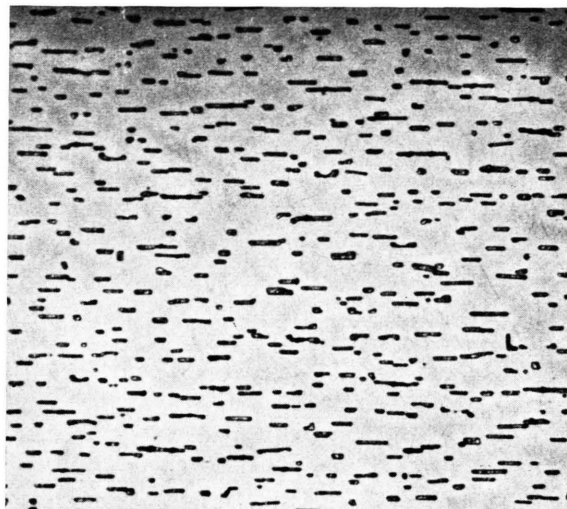


Abb. 2. Eutektikum GaAs—MoAs, gerichtet erstarrt mit 0,3 mm/min. Stabquerschnitt; Vergr. 200 \times .

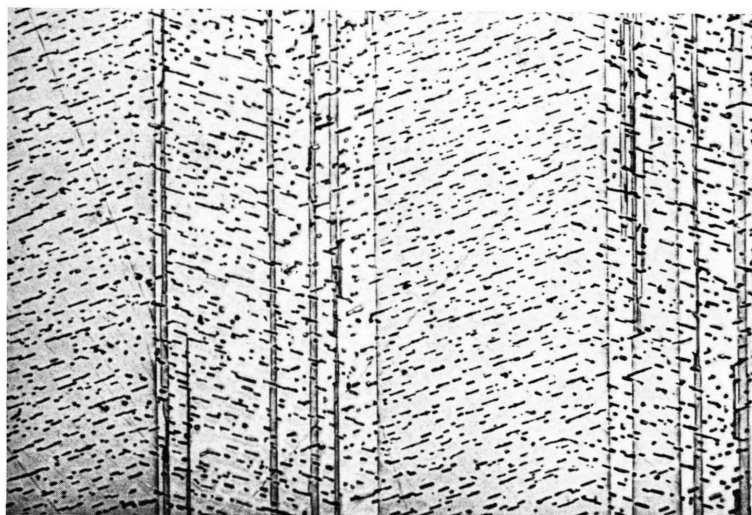


Abb. 3. Wie Abb. 2, jedoch mit durch Ätzen sichtbar gemachten GaAs-Zwillings Ebenen, Winkel zwischen MoAs-Lamellen und GaAs(111)-Flächen 70° . Die Schnittlinien zwischen MoAs-Lamellen und (111)-Flächen der Matrix stehen senkrecht auf der Bildebene. Vergr. 100 \times .

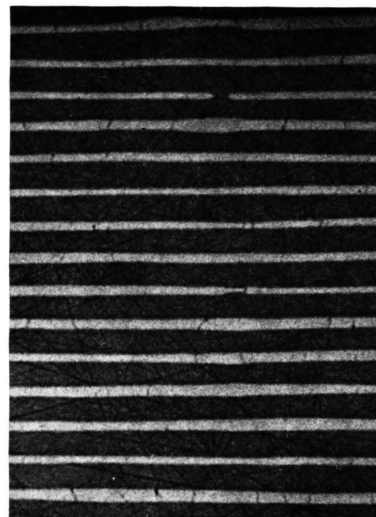


Abb. 4. Eutektikum GaAs—CrAs, lamellar, gerichtet erstarrt mit 0,22 mm/min. Staboberseite. Lamellenabstand: 6—8 μm , Lamellendicke: 2—3 μm . Vergr. 500 \times .

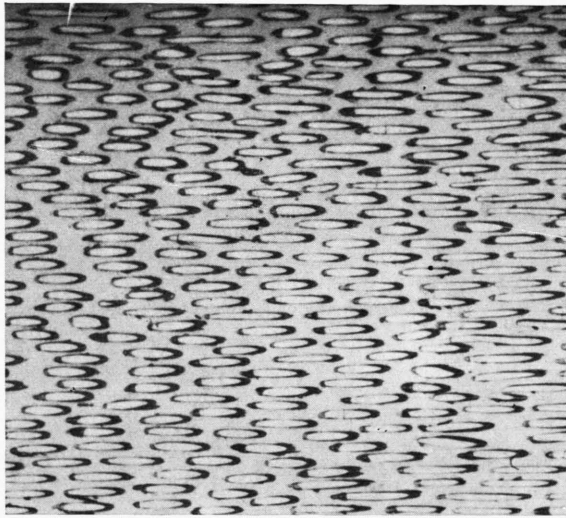


Abb. 5. Eutektikum GaAs—CrAs, nadelförmig, gerichtet erstarrt mit 0,45 mm/min. Staboberseite; Vergr. 200 \times .

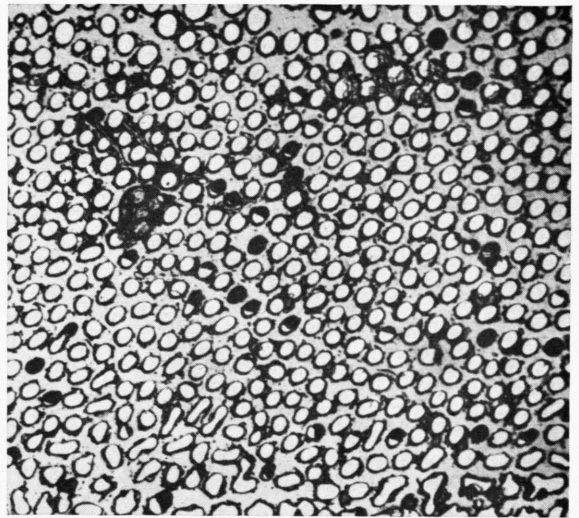


Abb. 6. Wie Abb. 5, jedoch Stabquerschnitt; Vergr. 200 \times .

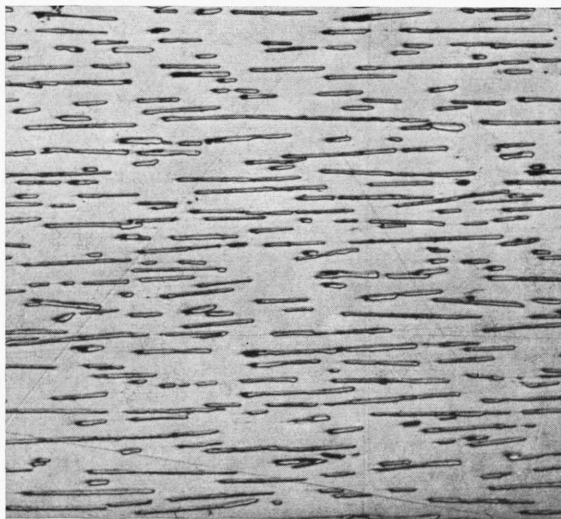


Abb. 7. Eutektikum GaAs—VAs, gerichtet erstarrt mit 0,27 mm/min. Staboberseite; Vergr. 100 \times .

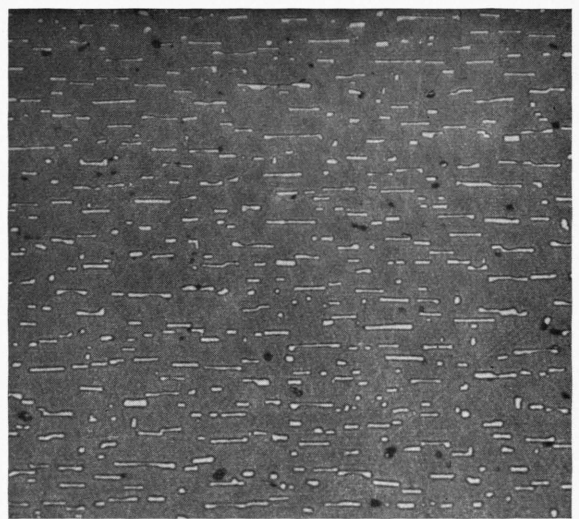


Abb. 8. Wie Abb. 7, jedoch Stabquerschnitt; Vergr. 200 \times .