

Die Diffusion von ^{210}Pb und ^{210}Bi in zwei flüssigen Blei-Zinn-Legierungen

G. DÖGE und K. H. STANDKE

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. **22 a**, 62–66 [1967]; eingegangen am 13. Oktober 1966)

Die Diffusion von ^{210}Pb und ^{210}Bi wurde in den Schmelzen von Blei-Zinn-Legierungen mit 16 und 26 Atom-Proz. Blei mit Hilfe der Methode von ANDERSON und SADDINGTON¹ in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die ARRHENIUSsche Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Diffusion führt bei Legierungen mit 16 Atom-Proz. Blei zu den Beziehungen:

$$D_{\text{Pb}} = 8,55 \cdot 10^{-4} \exp(-3300/RT), \quad D_{\text{Bi}} = 5,03 \cdot 10^{-4} \exp(-2800/RT).$$

Für 26 Atom-Proz. Blei wurde erhalten:

$$D_{\text{Pb}} = 1,57 \cdot 10^{-4} \exp(-1270/RT), \quad D_{\text{Bi}} = 2,14 \cdot 10^{-4} \exp(-1640/RT).$$

Die hier beschriebenen Messungen zeigen eine geringere Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten in den beiden Legierungen als in den reinen Legierungskomponenten. Es wird darauf hingewiesen, daß ein solches Ereignis, das auch bei früheren Untersuchungen der Selbstdiffusion in den Schmelzen anderer eutektischer Legierungssysteme gefunden wurde, qualitativ gedeutet werden kann, wenn man von den Ergebnissen neuerer Untersuchungen über die Wärmebewegung in Flüssigkeiten ausgeht und für die hier in Betracht kommenden Systeme in der flüssigen Phase Strukturen annimmt, die dem SAUERWALDSchen E-Typ entsprechen.

Experimentelles

Die verwendete Methode nach ANDERSON und SADDINGTON ist die z. Zt. bei Diffusionsmessungen in Metallschmelzen am häufigsten benutzte Methode¹. Obwohl sie nicht ohne grundsätzliche Fehlermöglichkeiten ist, ist u. E. bis jetzt für diese Stoffgruppe kein wesentlich besseres Verfahren bekannt. Die Versuche wurden in einer Apparatur durchgeführt, die einer früher beschriebenen^{2,3} weitgehend ähnlich ist.

Die Meßzelle ist in Abb. 1 dargestellt. Sie befindet sich in einer Quarzglasapparatur, die evakuiert bzw. mit einer Schutzgasatmosphäre beschickt werden kann. Die Heizung erfolgt mittels eines HF-Generators, dessen Arbeitsspule sich außerhalb der Meßzelle umgeben-

den Quarzapparatur befand. Die Füllung der mit der Öffnung nach unten hängenden Supremax-Glas-Kapillaren, deren Innendurchmesser ca. 0,9 bis 1,0 mm betrug und die ca. 30 mm lang waren, wurde in der folgenden Weise vorgenommen. Im Vakuum wurden die Kapillaren in die mit den erwähnten Isotopen versehene Schmelze getaucht, die sich in den zwei Bohrungen des Vorratsgefäßes befanden (Abb. 1). Läßt man Argon von ca. Atmosphärendruck in die Apparatur einströmen, dann füllen sich die Kapillaren mit der aktiven Schmelze und können sofort durch entsprechende Drehung des Befestigungsstabes durch den vorgesehenen Schlitz des Vorratsgefäßes in die inaktive Schmelze eingeführt werden.

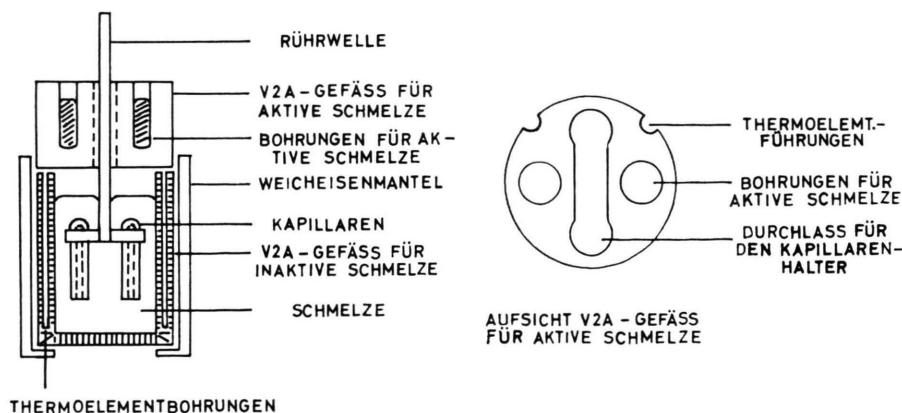


Abb. 1. Meßzelle mit Vorratsgefäß für die aktive Schmelze.

¹ J. S. ANDERSON u. K. SADDINGTON, J. Chem. Soc. **1949**, 381.

² H. CORDES u. G. DÖGE, Z. Naturforsch. **18 a**, 835 [1963].

³ G. DÖGE, Z. Naturforsch. **20 a**, 634 [1965].



Die zeitliche Temperaturkonstanz wurde durch Anwendung einer empfindlicheren Regelanordnung für die Heizleistung des HF-Generators gegenüber unseren früheren Messungen erhöht, und zwar bei den niedrigeren Temperaturen auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ und bei den höheren Temperaturen auf $\pm 0,35^\circ\text{C}$. Mit diesen Werten ist es berechtigt, bei der später beschriebenen Ausgleichsrechnung die Versuchstemperatur als genau bekannt anzusehen. Ein nach oben gerichteter positiver Temperaturgradient von $0,1^\circ\text{C}/\text{cm}$ wurde zur Erschwerung des Auftretens von Konvektionsströmungen aufrechterhalten. Die Einstellung desselben erfolgte durch entsprechende Anordnung der HF-Arbeitsspule. Das zur Temperaturmessung und Regelung benötigte Miniaturthermoelement war in eine Bohrung in der Wandung des V2A-Gefäßes eingelassen. Die Übereinstimmung der hier gemessenen Temperatur mit der Temperatur in der Schmelze sowie das Vorhandensein des Temperaturgradienten kann durch ein direkt in die Schmelze eintauchendes V2A-ummanteltes Miniaturthermoelement überprüft werden. Die übrigen Versuchsbedingungen sowie die Strahlungsmeßtechnik zur gleichzeitigen Erfassung der Blei- und Wismutdiffusion wurden bereits früher beschrieben. Die Reinheit der verwendeten Metalle betrug 99,9995%.

Ergebnisse

Bei der Methode von ANDERSON und SADDINGTON erhält man die Diffusionskoeffizienten aus den Versuchsdaten durch die Beziehung

$$D = \frac{-4 l^2}{4 \pi^2 t} \ln \frac{\pi^2 a}{8 a_0}, \quad (1)$$

wenn die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß die Bedingung $D t / l^2 \geq 0,2$ erfüllt ist. Es bedeuten l = Länge der mit indizierter Legierung ge-

füllten Kapillaren, t = Versuchszeit, a_0 = Strahlungsintensität der Kapillarenfüllung bei Versuchsbeginn und a = Strahlungsintensität der Kapillarenfüllung bei Abbruch des Versuches. Die so erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind in den Tab. 1 und 2 aufgeführt.

Stellt man die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten durch die ARRHENIUSsche Beziehung

$$D = D_0 \exp(-A/RT) \quad (2)$$

dar, so führen die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Diffusionskoeffizienten zu den in Tab. 3 aufgeführten Werten für D_0 und A .

Die für A angegebenen Fehler wurden unter Zugrundelegung einer positiven Standardabweichung für $\log D$ bei der höchsten Versuchstemperatur sowie einer negativen bei der niedrigsten untersuchten Temperatur und umgekehrt von den durch die ARRHENIUS-Gerade dargestellten Mittelwerten ermittelt. Durch Extrapolation der beiden so erhaltenen Geraden auf $1/T = 0$ wurde die Streuung von $\log D_0$ bestimmt.

In den Abb. 2 bis 5 sind die erhaltenen Meßwerte mit den aus ihnen erhaltenen ARRHENIUS-Geraden aufgetragen.

Eine Abschätzung, ob die Abweichungen der Einzelmessungen von den nach Tab. 3 zu berechnenden Werten durch die bekannten Ungenauigkeiten der Bestimmungsgrößen der Gl. (1) erklärt werden können, wurde durch Vergleich des zu erwartenden mittleren Fehlers mit dem tatsächlich gefundenen vorgenommen.

Der größte experimentelle Fehler tritt bei der Bestimmung der Strahlungsintensitäten a und a_0 auf. Wegen der gleichzeitigen Erfassung der Diffusion von Blei und Wismut wurden diese Größen aus dem Schreiber-Diagramm eines Einkanal-Impulshöhenanalysators entnommen. Mit der längsten zur Verfügung stehenden Dämpfungszeit des Mittelwertmessers dieser Anordnung repräsentieren die dem Diagramm entnommenen Werte bei den 18 Versuchen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Blei in der Legierung mit 26,1 Atom-Proz. Blei im Mittel ca. 3710 gezählte Impulse für a_0 . Hiervon ist ein Bremsstrahlungsuntergrund, der ca. 1300 gezählten Impulsen entspricht, abzuziehen. Für a betragen die entsprechenden Impulszahlen im Mittel 340 und 159 für den abzuziehenden Bremsstrahlungsuntergrund. Der mittlere Fehler jeder dieser Zahlen ist durch deren Quadratwurzel gegeben.

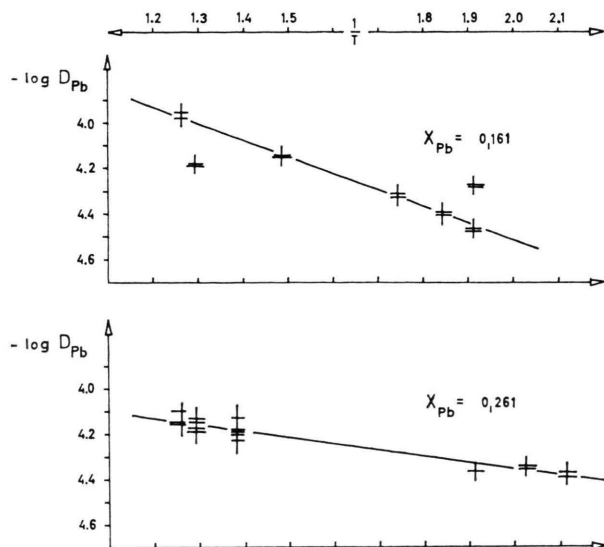
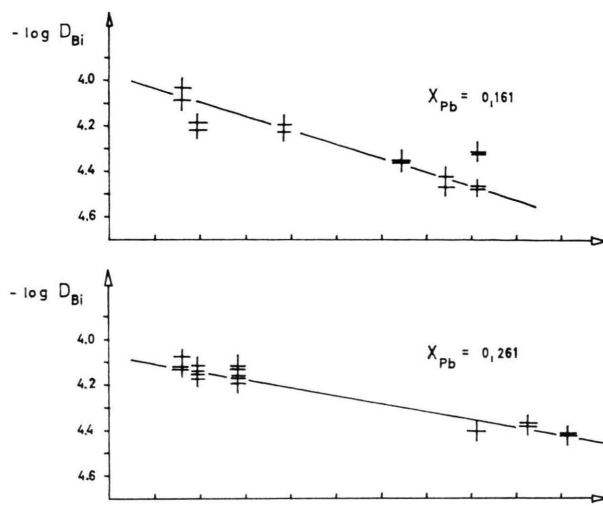
Temp. $^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^5$ cm^2/sec	$D \cdot 10^5$ cm^2/sec
200	4,08	3,67
200	4,25	3,83
220	4,37	4,14
220	4,50	4,25
250	4,29	3,93
450	6,53	6,41
450	6,46	6,70
450	5,93	
450	7,35	7,37
450	6,37	7,52
450	6,26	6,92
500	7,44	6,84
500	6,63	7,07
500	6,32	7,60
500	7,01	6,99
520	7,04	7,34
520	6,98	7,54
520	7,98	8,34

Temp. $^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^5$ cm^2/sec	$D \cdot 10^5$ cm^2/sec
250	3,42	3,35
250	3,48	3,43
270	4,06	3,40
270	3,97	3,83
300	4,88	4,38
300	4,73	4,51
400	7,12	6,32
400	7,25	5,98
520	10,35	8,09
520	11,02	9,20

Tab. 2. Diffusionskoeffizienten von ^{210}Pb und ^{210}Bi in einer Blei-Zinn-Legierung mit 16,1 Atom-Proz. Blei.

Tab. 1. Diffusionskoeffizienten von ^{210}Pb und ^{210}Bi in einer Blei-Zinn-Legierung mit 26,1 Atom-Proz. Blei.

Legierung	Blei		Wismut	
	$D_0 \cdot 10^4$ cm ² /sec	A cal/g-Atom	$D_0 \cdot 10^4$ cm ² /sec	A cal/g-Atom
26,1 At.-Proz. Pb	$1,57 \pm 0,10$	1270 ± 70	$2,14 \pm 0,13$	1640 ± 70
16,1 At.-Proz. Pb	$8,55 \pm 0,39$	3300 ± 60	$5,03 \pm 0,70$	2800 ± 140

Tab. 3. D_0 - und A -Werte für die Diffusion von ^{210}Pb und ^{210}Bi in Blei-Zinn-Legierungen.Abb. 2 u. 3. Gemessene Diffusionskoeffizienten von ^{210}Pb in flüssigem Pb—Sn.Abb. 4 u. 5. Gemessene Diffusionskoeffizienten von ^{210}Bi in flüssigem Pb—Sn.

Zur Unsicherheit der Festlegung der Kapillarenlänge ist zu sagen, daß die Endflächen des nach Versuchsende in der Kapillare befindlichen Metallfadens nicht genau eben gestaltet sind, so daß trotz hoher Genauigkeit des zur Längenmessung benutzten Komparators eine Ungenauigkeit von 0,3 mm angenommen werden muß. Ordnet man diesem Wert einen Wahrscheinlichkeitsgehalt von 0,95 zu, so erhält man den mittleren Fehler der Längenmessung zu 0,15 mm. Der Fehler bei der Bestimmung der Versuchszeit ist so klein, daß er bei diesen Betrachtungen unberücksichtigt bleiben kann. Legt man die hier genannten Zahlen zugrunde, so ist nach den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung ein relativer mittlerer Fehler von 5,6% zu erwarten. Tatsächlich ergab sich bei dieser Reihe ein mittlerer Fehler von 0,0263 für $\log D$, was einem relativen mittleren Fehler von 6,1% für die Diffusionskoeffizienten entspricht. Außerdem wurde der geforderte Zusammenhang zwischen Fehlerhäufigkeit und Größe der Abweichung gefunden. Die Übereinstimmung der zu erwartenden Streuung mit der gefundenen ist demnach befriedigend.

Diskussion

Die bei den geschilderten Experimenten erhaltenen Diffusionskoeffizienten von ^{210}Pb und ^{210}Bi in flüssigen Blei-Zinn-Legierungen dürfen mit den Selbstdiffusionskoeffizienten gleichgesetzt werden, da die relativen Massenunterschiede der verschiedenen Isotope eines Elements bei großen Atomgewichten keine so großen Unterschiede im Diffusionsverhalten erwarten lassen, daß sie bei Untersuchungen, die die hier beschriebene Fehlerbreite besitzen, erkennbar wären. Da die Verunreinigung der verwendeten Metalle mit Wismut ca. $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ beträgt, die ^{210}Bi -Tracerkonzentration dagegen nur $10^{-8}\%$ ausmacht, ist auch die Diffusion des ^{210}Bi als Selbstdiffusion anzusehen.

Der Selbstdiffusionskoeffizient des Bleis zeigt in den untersuchten flüssigen Blei-Zinn-Legierungen eine geringere Temperaturabhängigkeit als in reinem Blei. Ein solches Verhalten wurde früher schon an Blei-Antimon-Legierungen festgestellt. LANGE,

PIPPEL und SCHÖNHERR⁴ fanden für die Selbstdiffusionskoeffizienten von Zinn und Zink in einer flüssigen Zinn-Zink-Legierung mit 7 Atom-Proz. Zink ebenfalls eine erheblich geringere Temperaturabhängigkeit, als sie die beiden Legierungspartner jeweils in den reinen Komponenten zeigen. Ein Verständnis dieser Erscheinungen ist offensichtlich nur über die Kenntnis des Aufbaus solcher Schmelzen möglich. In Ermangelung einer fundierten Kenntnis sollen hier Vorstellungen skizziert werden, die sich aus dem bisher vorliegenden Material zu dieser Frage ergeben.

Wie EGELSTAFF und andere^{5, 6} zeigten, führt die Auswertung von Neutronenbeugungsexperimenten zu dem Ergebnis, daß in der flüssigen Phase verschiedener Stoffklassen kollektive Einheiten von Atomen bzw. Molekülen gewisser Lebensdauer maßgeblich am Stofftransport beteiligt sind. Das gilt auch für die bisher untersuchten Metallschmelzen. Die Ergebnisse deuten an, daß diese Einheiten bei Temperaturerhöhungen einem Abbau unterliegen. RÖNTGEN-Beugungsuntersuchungen an Schmelzen von Blei und Quecksilber führen, allerdings unter Zugrundelegung gewisser Annahmen, zu gleichwertigen Aussagen^{7, 8}. Für einige Schmelzen eutektischer Legierungen (u. a. für das System Blei-Zinn)⁹ weisen ähnliche Betrachtungen auf Grund von RÖNTGEN-Beugungsexperimenten darauf hin, daß diese kollektiven Einheiten bzw. Nahordnungsbereiche jeweils hauptsächlich aus einer Komponente bestehen und ebenfalls mit zunehmender Temperatur abgebaut werden. Das würde bedeuten, daß die Schmelzen solcher Legierungen in dem in Frage kommenden Temperaturbereich in der SAUERWALDSchen Systematik¹⁰ den E-Systemen zuzurechnen wären. Für Blei-Zinn-Schmelzen sprechen positive Aktivitätskoeffizienten¹¹, wie sie Mischungen assoziierender Stoffe bei Abwesenheit anderer Effekte zeigen sollen und auch die überwiegende Mehrzahl aller anderen eutektischen Mischungen tatsächlich zeigt, sowie das Viskositätsverhalten¹² für eine solche Einordnung.

Mit diesem Bild bietet sich eine Betrachtungsmöglichkeit des erwähnten Verhaltens der Selbstdiffu-

sionskoeffizienten in den Schmelzen eutektischer Legierungssysteme an. Danach geschieht bei Temperaturen in Schmelzpunktsnähe der Massentransport hauptsächlich durch Bewegung der kollektiven Einheiten. Das führt für den Fall, daß die Bereiche beider Legierungspartner vergleichbare Größe und Lebensdauer besitzen, dazu, daß der makroskopisch gemessene Diffusionskoeffizient in den reinen Substanzen und in den Legierungen vergleichbare Werte annimmt. Der nach den oben erwähnten Untersuchungen mit zunehmender Temperatur eintretende Abbau der Nahordnungsbereiche führt zu immer größeren Anteilen für den Einzelteilchentransport bzw. zur Bewegung kleinerer Einheiten. Bei den reinen Komponenten wird einer Wanderung dieser Bruchstücke von einem Nahordnungsbereich zum anderen kein merklicher Widerstand entgegengesetzt, so daß diese Bewegungen einen wesentlichen Beitrag zum makroskopisch ermittelten Selbstdiffusionskoeffizienten geben. Bei den Schmelzen eutektischer Legierungen ist jedoch eine Bewegung von Einzelteilchen in Richtung auf einen Nahordnungsbereich des anderen Legierungspartners bzw. in diese hinein durch die zu überwindende Potentialdifferenz behindert, denn das durch die erwähnten Untersuchungen geformte Bild fordert, daß die potentielle Energie der Atome im arteigenen Nahordnungsbereich den niedrigeren Wert annimmt. Die Translationsbewegung dieser Einzelteilchen wird sich deshalb innerhalb der Randbezirke eines Nahordnungsbereiches abspielen und somit nicht wesentlich die makroskopisch bestimmten Transportgrößen beeinflussen. Diese Betrachtungen haben zunächst nur Gültigkeit für Konzentrationen, die in der Nähe der eutektischen Zusammensetzung liegen, wie es für die eingangs geschilderten Experimente zutrifft.

Das kontinuierliche Ansteigen der Temperaturabhängigkeit von den Werten bei diesen Konzentrationen zu denen in den reinen Komponenten, wie es nach den Ergebnissen im System Blei-Antimon zu erwarten ist, steht ohne wesentliche Zusatzannahme im Einklang mit der hier skizzierten Betrachtungsmöglichkeit. Jedoch soll beim gegenwärtigen Stand

⁴ W. LANGE, W. PIPPEL u. A. SCHÖNHERR, *Isotopentechnik* **2**, 226 [1962].

⁵ P. A. EGELSTAFF, *Brit. J. Appl. Phys.* **16**, 1219 [1965].

⁶ C. DESAI u. M. NELKIN, *Phys. Rev. Letters* **16**, 839 [1966].

⁷ R. KAPLOW, S. L. STRONG u. B. L. AVERBACH, *Phys. Rev.* **138**, A 1336 [1965].

⁸ V. G. RIVLIN, R. M. WAGHORNE u. G. I. WILLIAMS, *Phil. Mag.* **13**, 1169 [1966].

⁹ A. S. LASCHKO u. A. W. ROMANOWA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk, Met. i Topl.* **1961**, 135.

¹⁰ F. SAUERWALD, P. BRAND u. W. MENZ, *Z. Metallk.* **57**, 103 [1966].

¹¹ J. F. ELLIOT u. G. CHIPMAN, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2682 [1951].

¹² H. I. FISHER u. A. PHILIPS, *J. Metals* **6**, 1060 [1954].

der Untersuchungen noch nicht auf Einzelheiten eingegangen werden. Lediglich im Zusammenhang mit dem oben angegebenen Diffusionskoeffizienten von ^{210}Bi in den beiden Blei-Zinn-Legierungen wäre zu bemerken, daß das Diffusionsverhalten solcher in Spuren vorhandener Beimengungen in E-System-Legierungsschmelzen von dem Verteilungsverhalten auf

die verschiedenen Nahordnungsbereiche abhängen wird, so daß kein einheitliches Verhalten erwartet werden kann.

Herrn Professor Dr. H. CORDES danken wir für sein förderndes Interesse. Die Untersuchungen wurden ermöglicht durch Unterstützung seitens der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung.

Zum Mechanismus der Dotierung von Silicium mit Phosphor bei Anwesenheit einer Oberflächenschicht aus $(\text{SiO}_2)_n \cdot \text{P}_2\text{O}_5$

HELGA GARSKI *

Siemens & Halske AG, Wernerwerk für Halbleiter, München

(Z. Naturforsch. **22 a**, 66—75 [1967]; eingegangen am 8. September 1966)

The diffusion of phosphorus into silicon out of gaseous P_2O_5 is rated by a glassy surface layer of $(\text{SiO}_2)_n \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. The dependence of glass composition and sheet resistance of the diffused layer on P_2O_5 -concentration in the reaction zone is examined at constant diffusion time and temperature. There is no simple linear relation. The results can be explained by a discussion of the phase diagram of SiO_2 — P_2O_5 .

Even at low doping levels far below the solubility limit only part of all phosphorus in the silicon contributes to electrical conduction. The relative part of inactive phosphorus increases with decreasing resistivity.

Zur Diffusion von Phosphor in Silicium sind eine Reihe verschiedener Verfahren üblich, bei denen ein Trägergas mit dem Dampf einer geeigneten Phosphorverbindung beladen wird und über die auf hoher Temperatur befindlichen Siliciumproben strömt. Der Mechanismus des Einbaues von Phosphor ins Silicium im Verlauf der Behandlung ist ein anderer, je nachdem, ob die Diffusion in Gegenwart von Sauerstoff erfolgt — sei es als Trägergas und/oder chemisch gebunden in der Quellensubstanz — oder nicht.

Eine sauerstoff-freie Diffusion ist in inertem Trägergas realisierbar durch Verdampfen von elementarem Phosphor oder von geeigneten, bei der Diffusionstemperatur leicht zersetzlichen Phosphorverbindungen. In diesem Fall wird der Einbau ins Silicium beherrscht durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen in der Festkörper-Oberfläche gelösten und im Gasraum befindlichen P-Atomen (bzw. Molekülen). Der Mechanismus der Diffusion ohne Anwesenheit

einer Zwischenphase auf der Halbleiteroberfläche wurde durch Untersuchungen verschiedener Autoren ¹⁻⁴ weitgehend geklärt.

In Gegenwart von Sauerstoff liegt je nach Quellensubstanz und O_2 -Menge ein Teil oder aller Phosphor im Reaktionsraum als P_2O_5 bzw. P_4O_{10} vor. Auf der Oberfläche des Siliciums bildet sich eine glasige P-haltige Oxidschicht. Der Einbau des Phosphors ins Silicium läßt sich nicht mehr beschreiben als Austausch zwischen im Festkörper gelösten P-Atomen und solchen im Gasraum, sondern wird durch die Eigenschaften dieser glasigen Zwischen-schicht geregelt. Bei gleichen P-Konzentrationen im Gasraum geht der Einbau von Phosphor ins Silicium in Gegenwart von O_2 wesentlich schneller vor sich als in reinem P_x -Dampf ^{5, 6}.

Die Gleichgewichtszusammensetzung der Phosphorglas-Schicht, die sich nach einer Vordiffusion in P_2O_5 -Dampf bei 920 °C, bei einer Nachdiffusion in Inertgas bei verschiedenen Temperaturen einstellt,

* Jetzt: Institut für Gesteinshüttenkunde, Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen.

¹ F. M. SMITS u. R. C. MILLER, Phys. Rev. **104** (5), 1242 [1956]; **107** (1), 65 [1957].

² F. M. SMITS, R. C. MILLER u. R. L. BATDORF, Halbleiter und Phosphore, Vorträge des Internationalen Kolloquiums Garmisch-Partenkirchen 1956, S. 329.

³ R. BULLOUGH, R. C. NEWMANN u. J. WAKEFIELD, Proc. Phys. Soc. London **72** (3), 369 [1958].

⁴ M. J. COUPLAND, Proc. Phys. Soc. London **73** (4), 577 [1959].

⁵ R. P. DONOVAN u. A. M. SMITH, Spring Meeting of the Electrochem. Soc. **13** (1), 108, Oct. 1963.

⁶ A. B. KUPER u. R. E. EDWARDS, Spring Meeting of the Electrochem. Soc. **13** (1), 108, May 1964.