

Der gerichtete Einbau von Schwermetallphasen in InP

B. REISS und TH. RENNER

Forschungslaboratorium der Siemens-AG Erlangen

(Z. Naturforsch. **22 a**, 76–78 [1967]; eingegangen am 8. Oktober 1966)

Phosphide von Co, Cr und Mn bilden mit InP eutektische Legierungen, bei denen die Schwermetallphase durch gerichtete Kristallisation der Schmelze in Form von parallel zur Erstarrungsrichtung liegenden Nadeln ausgerichtet werden kann.

In letzter Zeit wurde in verschiedenen Arbeiten aus diesem Laboratorium über den gerichteten Einbau von Schwermetallphasen in $A^{III} - B^V$ -Verbindungen berichtet. Im einzelnen liegen Berichte vor über eutektische Legierungen von Schwermetallphasen mit den Verbindungen InSb^{1, 2}, GaSb^{3, 4}, InAs³ und GaAs⁵.

Auch InP bildet mit Schwermetallen Legierungen, in denen die Schwermetallphase eutektischer Gefügebestandteil ist. Durch gerichtete Kristallisation der Schmelzen mit einer geeigneten Erstarrungsgeschwindigkeit kann auch bei diesen Systemen eine zur Stablängsachse parallele Ausrichtung der meist nadelähnlichen Ausscheidungen der Schwermetallphase erzwungen werden. Im folgenden wird über einige dieser Systeme berichtet. Dabei wird, wie in der vorangegangenen Arbeit über GaAs⁵ in keinem Fall versucht, die ternären Systeme In-P-Schwermetall oder deren quasibinäre Schnitte aufzuklären.

1. Herstellung der eutektischen Legierungen

Die Präparation des zweiphasigen Materials erfolgt in gleicher Weise, wie die von einphasigem InP durch direkte Synthese aus den Elementen in starkwandigen, evakuierten und abgeschmolzenen Quarzampullen⁶. Wegen des hohen P-Dampfdruckes über geschmolzenem InP (21 ± 5 atm am Schmelzpunkt von 1060°C ⁷) muß mit besonderer Vorsicht und unter bestimmten Sicherheitsmaßnahmen gearbeitet werden. So wurde zum Schutze der Schmelzöfen bei evtl. Explosion der Reaktionsampulle ein Schutzrohr aus hochzunderfestem Stahl (Thermax 11 A) verwendet. Die beiden Rohrenden wurden

durch Schutzschilde gesichert. Das mit dem Schwermetall legierte In liegt in einem Reaktionsschiffchen aus bekohltem Quarz. Um den möglichen Einfluß des Kohlenstoffs auf die Kristallisation zu untersuchen, wurde zum Teil auch in unbekohlten, mit Quarzstaub überzogenen Schiffchen gearbeitet. Die P-Einwaage (rote Modifikation) wird direkt in das Ampullenrohr eingefüllt. Zur Aufrechterhaltung des P-Gleichgewichtsdrucks in der Ampulle wird über die stöchiometrische Menge P für die Bildung des InP und des Schwermetallphosphids hinaus ein P-Überschuß eingewogen. Dieser Überschuß berechnet sich aus dem freien Ampullenvolumen und aus der mittleren Ampullentemperatur während des Versuchs. Einseitiges Erstarren der Schmelze mit Ziehgeschwindigkeiten zwischen 0,3 und 1 mm/min führt zu dem gerichteten Einbau der Metallphosphidphase.

Das Einstellen einer ebenen Erstarrungsfront, die für eine exakt parallele Ausrichtung der Nadelphase von entscheidender Bedeutung ist¹, wird durch die selbst im Vergleich zu GaAs noch schwieriger zu beherrschenden Synthesebedingungen sehr erschwert. Das führt naturgemäß – besonders bei den relativ kleinen Stababmessungen der vorliegenden Versuchsreihe – zu erheblichen Störungen im Gefügebau der Eutektika. Es war aber möglich, an Bereichen mit gleichmäßiger eutektischer Struktur, die wesentlichen Eigenschaften der dargestellten eutektischen Systeme zu untersuchen.

2. Metallographische Untersuchungen an den eutektischen Legierungen

Für metallographische Untersuchungen wurden Proben mit SiC-Papier verschiedener Körnung naß

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

² A. MÜLLER u. M. WILHELM, Z. Naturforsch. **21 a**, 555 [1966].

³ A. MÜLLER u. M. WILHELM, J. Phys. Chem. Solids **26**, 2029 [1965].

⁴ A. MÜLLER u. M. WILHELM, J. Phys. Chem. Solids, im Druck.

⁵ B. REISS u. TH. RENNER, Z. Naturforsch. **21 a**, 546 [1966].

⁶ 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.

⁷ D. RICHMAN, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1131 [1963].



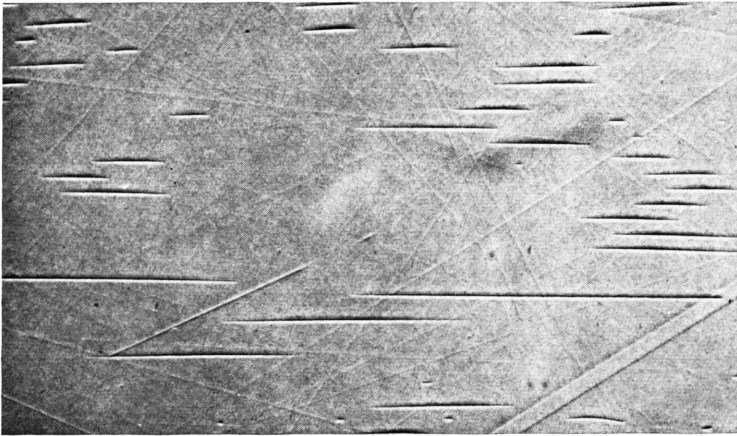


Abb. 1. Eutektikum InP-CoP₃, gerichtet erstarrt mit 0,55 mm/min; Staboberseite;
 $V=100\times$.

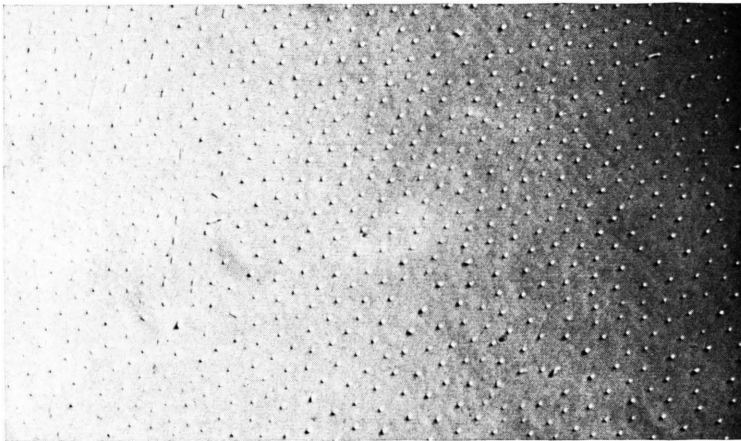


Abb. 2 wie Abb. 1, jedoch Stabquerschnitt;
 $V=100\times$

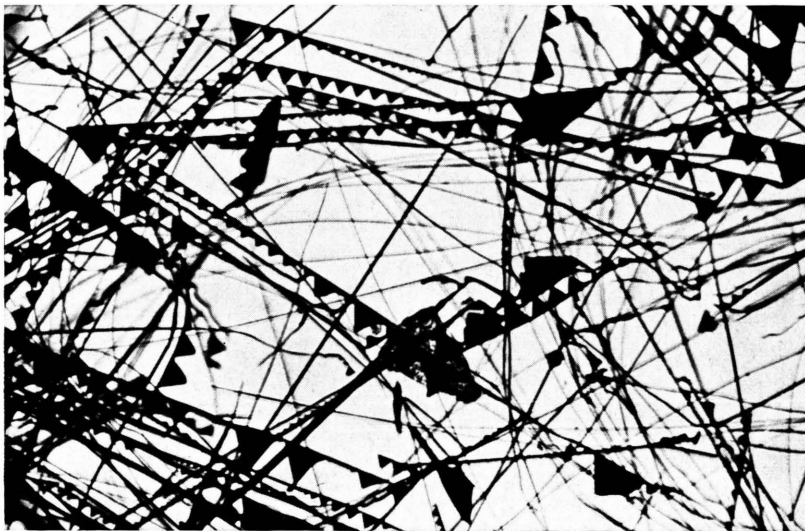


Abb. 3. Abgetrennte CoP₃-Phase, nadelförmige und sägeblattähnliche Ausscheidungen; $V=100\times$.

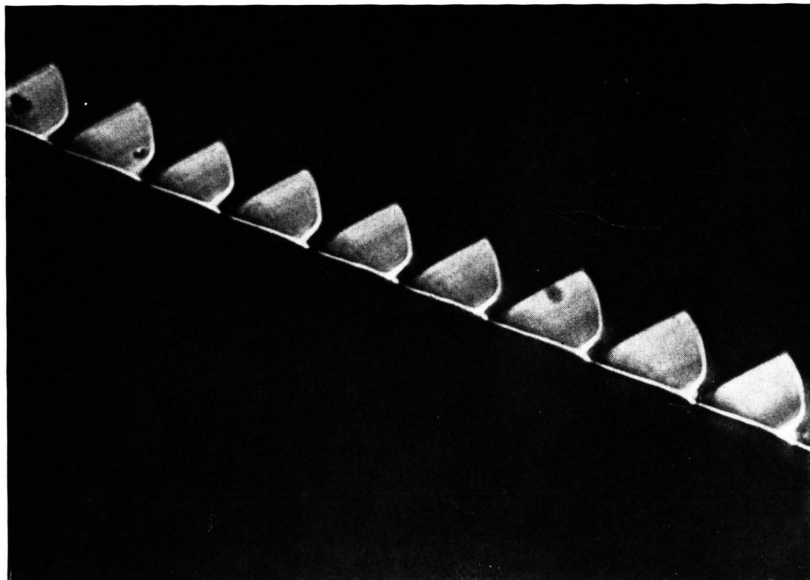


Abb. 4. Abgetrennte sägeblattförmige CoP_3 -Ausscheidung;
 $V=1000\times$.

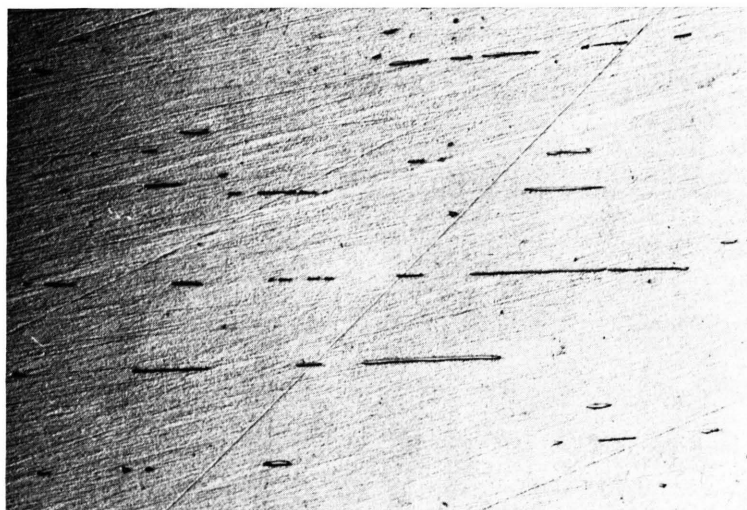


Abb. 5. Eutektikum InP-CrP , gerichtet erstarrt mit $0,5\text{ mm/min}$; Staboberseite;
 $V=200\times$.

geschliffen und mit Diamantpaste bis herab zu $0,25\ \mu\text{m}$ Korngröße mechanisch poliert. Anschließendes Ätzpolieren mit einer Aufschlammung von Aerosil in $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Äthylenglykol}$ beseitigt weitgehend Polierriefen von der Schliffoberfläche. Die meisten Proben wurden dann noch mit 18-proz. Salzsäure 10–15 sec lang bei Zimmertemperatur geätzt. Salzsäure greift nur die Matrix an und läßt die Einschlüsse stehen. Die auf diese Weise entstehende leicht profilierte Oberfläche ermöglichte bei schwach seitlicher Beleuchtung bessere, d. h. kontrastreichere Bilder.

Photographische Aufnahmen der Schliffbilder wurden teils am Metallux, teils am Panphot – beide von der Fa. Leitz, Wetzlar – gemacht.

3. Das Eutektikum InP–CoP₃

Die Schwermetallphase dieses Eutektikums besteht ausschließlich aus CoP₃. Nur bei starkem Unterschreiten des P-Gleichgewichtsdrucks über InP wurde neben In- auch Co₂P-Ausscheidung beobachtet. Es liegt dann kein Eutektikum mehr vor.

Beim Erstarren einer Schmelze übereutektischer Zusammensetzung kristallisieren primär zunächst kubische Kristalle – meist Hexaeder und Kombinationen davon – aus. Der nadelförmige Einbau der CoP₃-Phase in die Matrix gelingt am besten bei Erstarrungsgeschwindigkeiten von $0,5 - 1\ \text{mm/min}$. Die Länge der einzelnen Nadeln ist sehr unterschiedlich. In einzelnen Fällen wurden Längen von über 2 mm beobachtet; ihr Querschnitt ist rund, mit einem Durchmesser von etwa $2\ \mu\text{m}$. Abb. 1 * zeigt die Verteilung der CoP₃-Nadeln in Richtung der Stablängsachse. Ein Schliffbild des Stabquerschnitts senkrecht auf die Bildebene von Abb. 1 ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Besetzungsdichte der Nadeln im Stabquerschnitt beträgt bei einer Erstarrungsgeschwindigkeit von $0,8\ \text{mm/min}$ etwa $2 \cdot 10^3\ \text{mm}^{-2}$. Manchmal treten neben den Nadeln auch sägeblattähnliche Formen der CoP₃-Phase auf. Durch Auflösen des InP in heißer 18-proz. Salzsäure wurden diese Ausscheidungen isoliert. In Abb. 3 ist deutlich die Aneinanderreihung von gleichseitigen Dreiecken zu erkennen, die zu dem Säge-ähnlichen Aussehen der Ausscheidungen führt. Ein Einzelindividuum dieser Form in stärkerer Vergrößerung zeigt Abb. 4. An den Dreiecken wurden Kantenlängen bis zu $100\ \mu\text{m}$ gemessen.

3.1 Zusammensetzung des Eutektikums

Die eutektische Konzentration des Systems wurde zu 0,75 Gew.-Proz. CoP₃ sowohl aus dem analytisch gefundenen Co-Gehalt von 0,29% Co als auch durch direktes Auswiegen des Löserückstandes des Eutektikums in heißer Salzsäure bestimmt. CoP₃ wird von Salzsäure nicht angegriffen.

3.2 Kristallographische und optische Daten

Bei der röntgenographischen Untersuchung wurden die drei Kristallisationsformen der Schwermetallphase: Primärkristalle, nadel- und sägeblattähnliche Ausscheidungen getrennt untersucht. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen aller drei Formen zeigten das Reflexdiagramm des kubisch raumzentrierten CoP₃ mit $a = 7,707\ \text{\AA}$. Die Verbindung ist isomorph mit NiP₃, DO₂-Typ.

Die Dichte der CoP₃-Phase wurde pyknometrisch zu $4,4\ \text{g/cm}^3$ bestimmt.

Die bei P-Unterschluß gebildete Co₂P-Phase ist orthorhombisch und gehört dem C 23-Typ an. Ihre Dichte ist $7,4\ \text{g/cm}^3$. Ca. 50 bzw. $90\ \mu\text{m}$ dicke, beidseitig polierte Blättchen aus dem eutektischen Material zeigten optisch kein ausgeprägtes Polarisationsverhalten. Die maximale Durchlässigkeit bei $\lambda = 8\ \mu$ beträgt nur 34% im Vergleich zu 57% für einphasiges InP.

4. Das Eutektikum InP–CrP

Auch CrP gibt mit InP ein Eutektikum mit nadelförmiger Struktur, das jedoch weniger gut als CoP₃ nach der Stablängsachse ausgerichtet ist. Die Länge der Nadeln schwankt wie bei CoP₃ stark. Ihre Dicke liegt jedoch gleichmäßig bei $1,5\ \mu\text{m}$. In Abb. 5 ist ein Ausschnitt der angeschliffenen Staboberfläche dargestellt, der die Verteilung der Nadelphase im Eutektikum zeigt. Die Besetzungsdichte der Nadeln im Stabquerschnitt wurde für eine Erstarrungsgeschwindigkeit von $0,5\ \text{mm/min}$ mit etwa $10^3\ \text{mm}^{-2}$ ermittelt.

4.1 Zusammensetzung des Eutektikums

Aus dem durch chemische Analyse bestimmten Cr-Gehalt von 0,82% Cr berechnet sich die eutektische Konzentration zu 1,3 Gew.-Proz. CrP.

* Abb. 1–5 auf Tafel S. 76 a, b.

4.2 Kristallographische und optische Daten

Für die röntgenographische Untersuchung mußte die Nadelphase von der Matrix abgetrennt werden. Dies gelingt ebenfalls in heißer 18-proz. Salzsäure. Die CrP-Nadeln bleiben ungelöst. CrP kristallisiert orthorhombisch im B 31-(MnP)-Typ. Seine Dichte wurde pyknometrisch in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten⁸ zu $5,3 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Optische Untersuchungen an beidseitig polierten Scheibchen von $50 \mu\text{m}$ Dicke ergaben kein ausgeprägtes Polarisationsverhalten, aber eine auf 40% verminderte Maximaldurchlässigkeit bei $\lambda = 8$. Bei der gleichen Wellenlänge wurde an $185 \mu\text{m}$ dicken Scheibchen bei einer Maximaldurchlässigkeit von etwa 10% ein Polarisationsvermögen von 0,3 gemessen, definiert durch $(D_{\perp} - D_{\parallel}) / (D_{\perp} + D_{\parallel})$. Dabei ist D_{\perp} bzw. D_{\parallel} die Durchlässigkeit für senkrecht bzw. parallel zu den Nadeln schwingendes Licht.

5. Das Eutektikum InP–MnP

Dieses Eutektikum ergibt nur bei Kristallisationsgeschwindigkeiten von mehr als $0,5 \text{ mm/min}$ eine mehr oder weniger stark ausgeprägte nadelförmige Struktur der Schwermetallphase. Bei langsamerem Erstarren erfolgt ein Übergang zu lamellarem Gefüge. Die Ausrichtung der Nadelphase ist, besonders an der Tiegelwandung, sehr stark gestört. Die Länge der Nadeln ist bei einigermaßen guter Ausbildung

im Vergleich zu anderen Systemen bemerkenswert konstant (ähnliche Verhältnisse werden noch bei den eutektischen Systemen InAs–CrAs³ und GaAs–CrAs⁵ beobachtet). Sie beträgt $50 - 60 \mu\text{m}$. Ihre Dicke schwankt von $2 - 5 \mu\text{m}$. Die Besetzungsdichte der Nadeln im Stabquerschnitt ist für eine Ziehgeschwindigkeit von $0,75 \text{ mm/min}$ etwa $4 - 5 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-2}$.

5.1 Zusammensetzung des Eutektikums

Aus dem analytisch bestimmten Mn-Gehalt von 10,4% Mn errechnet sich die eutektische Konzentration zu 16,2 Gew.-Proz. MnP. Der gleiche Wert wurde durch Rückstandsanalyse beim Auflösen des Eutektikums in heißer Salzsäure gefunden.

5.2 Kristallographische und optische Daten

Die isolierte MnP-Phase ist ferromagnetisch und besteht nach röntgenographischen Untersuchungen aus orthorhombischem MnP vom Typ B 31. Die pyknometrisch gefundene Dichte von $5,5 \text{ g/cm}^3$ stimmt mit Literaturangaben gut überein⁹. Wegen des hohen Nadelanteils von 16,2% MnP ist die Durchlässigkeit sehr gering. Ein Polarisationsverhalten konnte deshalb nicht nachgewiesen werden.

Wir schulden Dank für die Durchführung der röntgenographischen Untersuchungen Frau Dr. G. GIESECKE, für die der chemischen Analysen Frau A. HETTER und für die optischen Untersuchungen Herrn Dr. B. PAUL.

⁸ F. E. FALLER u. W. BILTZ, Z. anorg. Chem. **248**, 209 [1941].

⁹ Zum Beispiel: D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, 2. Aufl., Berlin 1949, S. 243.