

## PŮVODNÉ OZNÁMENIA

### Příprava vysoce čistého arsenu

D. LEŽAL, P. POLÍVKA

ČKD Praha, závod Polovodiče, Laboratoř nových polovodičových materiálů

Věnováno prof. inž. dr. RNDr. Františkovi Petřů k 60. narozeninám

Byl vypracován postup pro přípravu vysoce čistého arsenu, který je vhodný pro získání sloučenin používaných v polovodičích.

V technologii přípravy polovodičových materiálů se nyní pracuje hlavně na syntézách sloučenin, jako je InAs, GaAs, Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> a pod. Abychom získali vhodnou sloučeninu pro polovodičovou techniku, musíme ji připravit vysoce čistou. Dosáhneme toho čištěním jednak konečné sloučeniny, jednak výchozích prvků. Protože sloučeniny je mnohdy velmi obtížné zonálně čistit, je třeba vyčistit výchozí prvky.

V naší laboratoři jsme se zabývali přípravou polovodičového arsenidu indického a arsenidu galitého. K tomu účelu jsme propracovali metody na rafinaci arsenu.

Technický arsen nemá ještě dostatečnou čistotu a obsahuje hlavně nečistoty, které mají nepříznivý vliv na polovodičové vlastnosti materiálu a nedají se odstranit zonálním čištěním sloučeniny, protože jejich rozdělovací koeficienty se pohybují kolem jedné [1]. Jsou to především nečistoty ze VI. skupiny periodického systému jako síra, selen, telur.

V literatuře najdeme mnoho zmínek o metodách odstranění nejčastěji se vyskytujících nečistot. Nejdůležitější jsou tyto metody:

1. Vakuová sublimace arsenu [2], která je však poměrně málo účinná hlavně pro odstranění síry a antimonu.

2. Sublimace arsenu ve vodíku [3], při níž směs vodíku a arsenových par se zahřívá na 900 °C. Při této teplotě siřičky arsenu reagují s vodíkem za vzniku sirovodíku. V kondenzačním prostoru se usazuje pouze arsen, kdežto sirovodík odchází s vodíkem z aparatury. Metoda je vhodná pouze na snížení obsahu síry v čistém arsenu.

3. Čištění arsenu přes kysličník arsenitý, který se získá spálením arsenu v proudu kyslíku [4] a rafinuje se buď krystalizací z kyseliny chlorovodíkové [5], nebo mnohonásobnou sublimací ve vakuu [6]. Rafinovaný kysličník se redukuje na kovový arsen buď vodíkem [7], nebo uhlíkem [5, 8]. Provedení je jednoduché a výsledky jsou dobré.

4. Čištění arsenu přes arsenovodík AsH<sub>3</sub> [7] dává velmi čistý arsen. Způsob je však náročný co do provedení. Arsenovodík se připraví rozkladem polyarsenu sodného Na<sub>3</sub>As<sub>x</sub> bromidem draselným v kapalném amoniaku, nečistoty se zachytí absorbenty (NaOH, CaCl<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Čistý arsenovodík se na kovový arsen rozloží termicky v proudu vodíku.

5. Čištění arsenu přes chlorid arsenitý [9] je založeno na extrakci chloridu kyselinou

chlorovodíkovou nebo kyselinou sírovou. Po extrakci se chlorid arsenitý redukuje vodíkem nebo olovem [10].

6. Plynné zonální čištění [11] při němž nastává rozdělování nečistot mezi plynnou a pevnou fází a které je analogií zonální tavyby, je málo účinné. Další nevýhodou jsou téměř nesplnitelné nároky kladené na aparaturu. Proces probíhá v křemenných trubcích, jejichž vnitřní průměr může kolísat pouze o 0,005 mm.

7. Po zonálním čištění sloučenin arsenu jako GeAs [12] se rozloží pouze čistá část sloučeniny na kovový arsen. Z arsenu se odstraní pouze ty nečistoty, které mají v dané sloučenině příznivé rozdělovací koeficienty nečistot.

8. Čištění arsenu pomocí tažení monokrystalu arsenu z taveniny Bridgmanovou metodou [12, 13] je velmi účinný způsob. Nároky na zařízení jsou však dosti značné. Arsen taje při teplotě 840 °C pod tlakem 60 at.

9. Destilace arsenu ze slitiny s olovem pro odstranění stop síry, selenu a teluru [12, 14] je podle údajů literatury nejúčinnější způsob pro odstranění těchto nečistot z arsenu. Obsah se po destilaci sníží u síry na  $1,1 \cdot 10^{-9}$  at %, u selenu na  $2,7 \cdot 10^{-8}$  at % a u teluru na  $2,0 \cdot 10^{-8}$  at %.

Nejllepší výsledky se získají kombinací jednotlivých metod, čehož se v praxi všeobecně používá.

### Experimentální část

Jelikož arsen, který jsme čistili, byl technické čistoty, zvolili jsme k čištění kombinaci několika metod. Celkový čistící postup sestává z těchto operací:

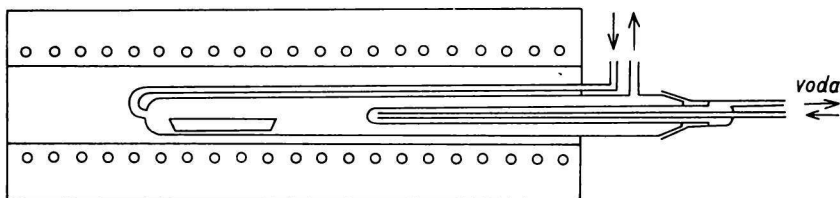
- sublimace arsenu ve vodíku,
- spalování arsenu na kysličník arsenitý v proudu kyslíku,
- krystalizace kysličníku arsenitého z kyseliny chlorovodíkové,
- sublimace překrytalovaného kysličníku arsenitého ve vodíku a jeho současná redukce na arsen,
- destilace arsenu z olova.

#### *Popis jednotlivých čistících operací*

##### *a) Sublimace arsenu ve vodíku*

Sublimace se prováděla v aparatuře, která je znázorněna na obr. 1. Z obrázku je vidět celkové uspořádání.

Z navážky 30–50 g arsenu se odeženou těkavé nečistoty zahříváním v křemenné lodičce v trubici z křemenného skla po dobu 1–2 hodin na teplotu 300–350 °C v proudu vodíku. Po odehnání těkavých nečistot se lodička s navážkou arsenu přenesla do aparatury pro sublimaci (obr. 1) a arsen se přesublimuje při teplotě 550 °C v proudu vodíku. Sublimace



Obr. 1. Aparatura na sublimaci a spalování arsenu.

uvedené navážky trvá 1–1 1/2 hodiny. V lodičce zbude netěkavý zbytek, asi 0,1–0,2 % z výchozího materiálu, který obsahuje tyto prvky (dokázáno spektrální analýzou): Cu, Pb, Mn, Fe, Al, Ag, Si, Mg, As, Si, Cr, Ni a stopy Zn, Sn, P, Sb. Výtěžek sublimace je prakticky 100 %.

Pro sublimaci (i pro další čisticí operace) byl používán elektrolytický vodík, odebíraný z tlakové láhve, který je třeba zbavit stop kyslíku a vlhkosti. Vodík se zbavoval stop kyslíku a vlhkosti vedením přes kontaktní katalyzátor DEOXO a molekulové síto.

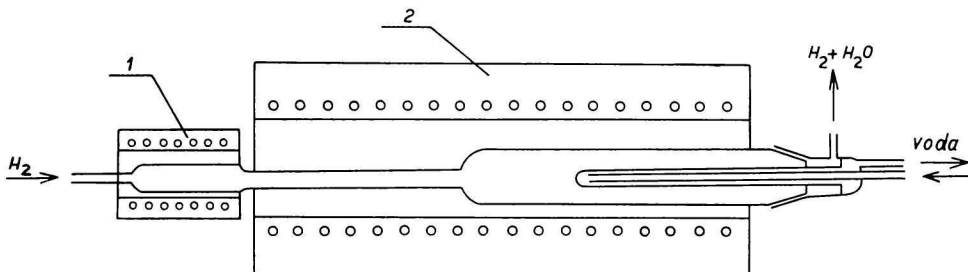
#### b) Spalování arsenu na kysličník arsenitý v proudu kyslíku

Spalování arsenu se dělo v aparatuře znázorněné na obr. 1. Teplota odporové pece, ve které sa nachází aparatura, udržovala se na 300–350 °C. Vznikající kysličník arsenitý sublimuje z lodičky a usazuje sa na chladicím prstě. Spalování je nutno provádět v grafitové lodičce, protože při použití křemenné lodičky sa tato povlékne vrstvou roztaveného kysličníku arsenitého, který při chladnutí tuhne na arsenové sklo a lodička praská. Grafitovou lodičku je třeba před použitím důkladně vyčistit. Lodička se vaří ve směsi kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné (1 : 1), potom dvakrát v destilované vodě, vysuší se v sušárně při teplotě 200 °C a vyžihá se při teplotě 1000 °C v křemenné retortě při vakuu  $10^{-3}$  torr po dobu 5–6 hodin. Navážka 30–50 g se spálí za 8 hodin. Výtěžek spalování je vyšší než 95 %.

Kyslík použitý na spalování byl odebírán z tlakové láhve (technický kyslík), veden přes vatový filtr a zbavován vlhkosti ve dvou vymrazovacích nádobách, chlazených suchým ledem a průchodem molekulovými síty. Přívod kyslíku byl během spalování regulován tak, že stále přicházel v nadbytku.

#### c) Krystalizace kysličníku arsenitého z kyseliny chlorovodíkové

Kysličník arsenitý, získaný popsáním způsobem, čistil se krystalizací z kyseliny chlorovodíkové. Množství 100 g kysličníku se za intenzivního zahřívání rozpustí ve 400 ml 6 M kyseliny chlorovodíkové (6 M kyselina chlorovodíková se připravila z kyseliny chlorovodíkové 35–38 %, čistoty pro polovodiče, ředěním redestilovanou vodou). Horký roztok se filtruje přes skleněnou vyhřívanou fritu do kádinky o obsahu 600 ml, nechá se 24 hodin krystalizovat. Ihned po odstavení ke krystalizaci se začnou na stěnách kádinky vylučovat krystaly. Zkušenost ukázala, že je výhodné tyto krystaly stírat tyčinkou. Nedbá-li se tohoto pokynu, vzniknou veliké krystaly, které jsou srostlé a uzavírají v sobě matečný loup, jenž se nedá odstranit při promývání. Po 24 hodinách se kysličník odfiltruje skleněnou fritou, promyje se 100 ml 6 M-HCl a redestilovanou vodou do vymizení kyselé reakce. Odfiltrovaný kysličník se suší při 40–60 °C. Výtěžek krystalizace je 65–70 %.



Obr. 2. Aparatura na sublimaci kysličníku arsenitého ve vodíku se současnou redukcí.  
1. sublimační pec; 2. redukční pec.

d) Sublimace překrytovaného kysličníku arsenitého ve vodíku a jeho současná redukce na arsen

Uspořádání a funkce aparatury je zřejmá na obr. 2. Křemenná aparatura je umístěna ve dvou odporových pecích. Pec 1 vyhřívá sublimační část, pec 2 redukční část aparatury. Do sublimační části trubice se vpraví navážka kysličníku arsenitého (30–40 g), aparatura se důkladně propláchne vodíkem, do chladicího prstu se pustí chladicí voda, redukční pec se vyhřeje na redukční teplotu (800–850 °C), po vyhřátí redukční pece se vyhřeje sublimační pec na teplotu 250–300 °C. Kysličník, který sublimuje v sublimačním prostoru, je unášen proudem vodíku do redukčního prostoru, kde proběhne redukce na arsen. Vhodnou volbou sublimační rychlosti a průtoku chladicí vody se dosáhne, že se arsen usazuje na chladicím prstu suchý, bez kondenzace vodní páry. Výtěžek redukce je 90 %.

e) Destilace arsenu z olova

Arsen, který jsme chtěli zbavit posledních stop síry, selenu a teluru, jsme podrobili destilaci z olova. K destilaci jsme použili olovo o čistotě 99,999 %. Síra, selen a telur reagují s olovem za vzniku siřníku, selenidu a teluridu olovnatého, které jsou netěkavé, zatím co siřník arsenitý nebo  $As_2S_2$ , v kterýchžto formách je síra v arsenu obsažena, lehce těkají.

Používali jsme dvě modifikace založené na tomto principu, jednak zahřívání arsenu s olovem v proudu vodíku, jednak zahřívání arsenu s olovem v evakuované a zatavené ampuli.

### *Zahřívání arsenu s olovem v proudu vodíku*

Arsen s olovem se dá v křemenné lodičce do aparatury 1. Poměr olova a arsenu se zvolí tak, aby při teplotě 350–375 °C byl arsen v olovu rozpuštěn a při tom ztlačně nesublinoval. Nižší teplota než 350 °C nebyla zvolena proto, že při ní je rozpustnost arsenu v olovu již nízká. Navážka obsahovala 20 % arsenu. Závislost rozpustnosti arsenu na teplotě je zřejmá z rovnovážného diagramu [15].

Navážka, která obsahovala 20 % arsenu, zahřívala se při teplotě 250 °C po dobu 4–5 hodin. Po této době byla teplota zvýšena na 550–600 °C a arsen byl oddestilován. Destilace trvala 4–5 hodin. Výtěžek čisticí metody je 65–70 %.

### *Zahřívání arsenu s olovem v evakuované a zatavené ampuli*

Do křemenné lodičky se naváží arsen a olovo ve váhovém poměru 1 : 2. Lodička se zataví do křemenné ampule tak, aby se mohla propláchnout vodíkem, aby se mohl odehnat kysličník arsenitý a voda vzniklá při zatavování (kysličník se odhání při teplotě 250 °C v proudu vodíku). Potom se ampule evakuuje a zataví. Zatavená ampule se vloží do dvou-templotní pece tak, aby celá lodička ležela v jedné peci u jednoho konce ampule. Obě části pece se vyhřejí na teplotu 600–650 °C, na které se udržují po dobu 5 hodin. Po této době se sníží teplota jedné pece, ve které není lodička, na 350 °C a udržuje se 4–5 hodin. Pak se ampule zasouvá do chladnější pece rychlostí 0,5 mm/min. a současně se sníží teplota chladnější pece na 300–250 °C. Arsen sa usadí ve špičce ampule.

Při této metodě je možno postupovat také tak, že ampule s arsenem a olovem se 5 hodin zahřívá v normální peci při teplotě 600–650 °C, po otevření ampule se lodička se slitinou arsenu s olovem vloží do aparatury (obr. 1) a arsen se za dobu 5 hodin oddestiluje v proudu vodíku při teplotě 600 °C. Výtěžek destilace je kolem 65 %.

Po destilaci z olova byl arsen ještě přesublimován v proudu vodíku, aby se odstranily stopy olova.

### Výsledky a diskuse

Čistota získaného arsenu se kontrolovala dvěma způsoby, jednak spektrální analýzou, jednak se na ni usuzovalo z elektrických vlastností arsenidu inditého, který se z vyčištěného arsenu připravil.

Spektrální analýza se prováděla na spektrografu Q-24 s uhlíkovými elektrodami (Kablo Topolčany, typ 302 a 204) za těchto podmínek: střídavý oblouk 9 A, 240 impulsů/min., doba impulsu 1/10 s, expozice 5 s a 10 s.

Výsledky semikvantitativního vyhodnocení spektrální analýzy jsou shrnuty v tab. 1. U výchozího arsenu byl obsah antimonu, mědi a železa stanoven kvantitativně kolorimetricky.

Nepřímo se čistota arsenu stanovovala z elektrických vlastností arsenidu inditého, u něhož se měřil elektrický specifický odpor, pohyblivost elektronů a Hallova konstanta. Z těchto hodnot je možno vypočítat koncentraci elektricky aktivních nečistot. Arsenid inditý byl připravován podle [16]. Výsledky jsou uvedeny v tab. 2.

Abychom získali jistotu, že připravený arsenid inditý není kompenzován,

Tabulka 1  
Kontrola čistícího postupu spektrální analýzou

Látka	Sb	Fe	Cu	Pb	Si	Mg	Ca	Al
výchozí arsen	0,16 %	0,01 %	0,02 %	2	2	2	2	2
arsen po sublimaci ve vodíku	1	—	2	4	3	3	2	—
kysličník arsenitý z výchozího arsenu	1	—	—	—	3	—	—	—
kysličník arsenitý po krystalizaci	—	—	—	—	4	—	—	—
arsen získaný redukcí — 1. část	—	—	—	—	—	—	—	—
arsen získaný redukcí kysličníku — 2. část	—	—	4	—	4	—	—	—
arsen po sublimaci z olova	—	—	4	3—4	4	—	—	—
arsen po sublimaci z olova a po sublimaci ve vodíku	—	—	4	—	4	—	—	—

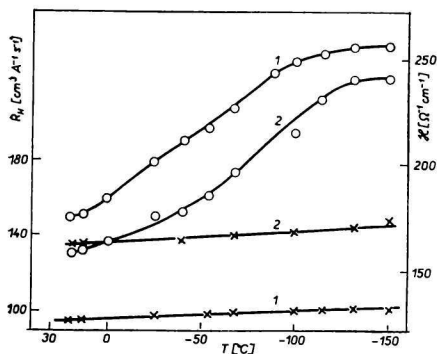
1. desetiny procenta; 2. setiny procenta; 3. tisíciný procenta; 4. desetitisíciný procenta.

Tabulka 2  
Kontrola čistoty elektrickými vlastnostmi arsenidu inditého

Původ arsenu	$R_H$ $\text{cm}^2 \text{A}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\mu$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$n$ $\text{cm}^{-3}$
belgický 99,999 % fy Montage-Viettle	75	18 500	$8,55 \cdot 10^{16}$
technický, rafinovaný přes kyslíčník, čištěný krystalizací a sublimací ve vodíku se současnou redukcí	85	20 000	$7,35 \cdot 10^{16}$
technický, rafinovaný přes kyslíčník, čištěný krystalizací a sublimací ve vodíku se současnou redukcí, destilovaný z olova	100	24 000	$6,4 \cdot 10^{16}$
belgický 99,999 % fy Montage-Viettle, destilovaný z olova	146	30 000	$4,3 \cdot 10^{16}$

$R_H$  — Hallova konstanta;  $\mu$  — pohyblivost elektronů;  $n$  — koncentrace nečistot.

Pro všechny syntézy bylo použito stejné indium fy Mining & Chemical Product Limited.



Obr. 3. Teplotní závislost Hallovy konstanty a specifické vodivosti arsenidu inditého připraveného z čištěného arsenu.

× Hallova konstanta  $R_H$ ;

○ specifická vodivost  $\kappa$ .

1. arsenid inditý připravený z arsenu čištěného přes kyslíčník arsenitý krystalizací z kyseliny chlorovodíkové a sublimací ve vodíku se současnou redukcí;
2. arsenid inditý připravený z arsenu, který se čistil jako v 1, ale byl ještě destilován z olova.

provedli jsme proměření jednotlivých vzorků při nízkých teplotách (v kapalném dusíku při teplotě  $-150^\circ\text{C}$ ). Měření jsou znázorněna na obr. 3. Z tohoto měření je vidět, že se nejedná o materiál kompenzovaný, ale o materiál vysokého stupně čistoty.

Z uvedených výsledků vyplývá, že popsáním způsobem je možno připravit z arsenu technické čistoty arsen o čistotě 99,999–99,9999 %, který obsahuje stopy křemíku a mědi, popřípadě olova. Pro přípravu intermetalických sloučenin, jako arsenidu inditého a arsenidu galitého, stopy olova a mědi nejsou na závadu, protože jejich rozdělovací koeficienty jsou příznivé pro odstranění zonální tavbou vzniklé sloučeniny. Z tohoto důvodu se nemusí za destilaci arsenu z olova zařazovat sublimace ve vodíku, používá-li se arsen na přípravu těchto sloučenin.

Z elektrických vlastností arsenidu inditého je vidět, že arsen připravený

uvedeným způsobem je vhodný pro přípravu intermetalických sloučenin a vyrovná se zahraničnímu arsenu s čistotou 99,999 %.

*Děkujeme prom. chem. M. Žižkové za provedení analýz.*

## ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХЧИСТОГО МЫШЬЯКА

Д. Лежал, П. Поливка

ЧКД Полупроводники, Прага

Была разработана методика получения сверхчистого мышьяка, основанная на возгонке мышьяка в токе водорода, сжигании мышьяка в токе кислорода на мышьяковистый ангидрид, кристаллизации ангидрида из 6 м соляной кислоты и последующей возгонке перекристаллизованного мышьяковистого ангидрида в токе водорода; при возгонке ангидрид восстанавливается на мышьяк.

Для устранения следов серы, селена и теллура, мышьяк перегонялся из олова.

Чистота контролировалась спектральным анализом и измерением электрических параметров арсенида трехвалентного индия, полученного из очищенного мышьяка.

Описанным методом можно получить из технического мышьяка мышьяк чистоты от 99,999 % до 99,9999 %, который вполне пригоден для получения полупроводниковых соединений.

*Preložila T. Dillingarová*

## HERSTELLUNG VON HOCHGEREINIGTEM ARSEN

D. Ležal, P. Polívka

ČKD Polovodiče, Praha

Es wurde eine Methode zur Herstellung von hochreinem Arsen entwickelt. Der Arbeitsgang besteht aus folgenden Schritten: Sublimation von Arsen im Strome von Wasserstoff, Verbrennung des erhaltenen Produktes in Sauerstoff, Kristallisation des Arsentrioxids aus einer 6 m-Lösung von Chlorwasserstoffsäure und zuletzt Sublimation des erhaltenen Oxids in Strome von Wasserstoff; diese Sublimation ist gleichzeitig mit der Reduktion des Oxids zu metallischem Arsen verbunden.

Zur Entfernung der Spuren von Schwefel, Selen und Tellur wurde das Arsen aus einer Schmelze mit Blei destilliert.

Die Kontrolle des Reinheitsgrades des erhaltenen Produktes wurde einerseits spektralanalytisch durchgeführt, andererseits anhand der elektrischen Parameter des aus dem gereinigten Arsen hergestellten Indiumarsenids.

Durch die beschriebene Methode ist es möglich aus technischem Arsen ein Produkt der Reinheit 99,999 % bis 99,9999 % zu erhalten, welches der Herstellung von Halbleiterverbindungen voll entspricht.

*Preložil V. Jesenák*

## LITERATURA

1. Minden H. T., *The Sylvania Technologist* **9**, 33 (1958).
2. Cunnell F. A., Edmond J. T., Harding W. R., *Solid State Electronics* **1**, 97 (1960).
3. Silvey G. A., Lyons V. J., Silvestri V. J., *J. Electrochem. Soc.* **108**, 653 (1961).
4. Antell R., Roberts J., *Angl. pat.* 833 928 (04.05.60).
5. Gorjunova G. A., Krabinova L. V., Sokolova V. I., Sokolova V. E., *Ž. prikl. chim.* **33**, 1409 (1960).
6. Wolf G. A., *Referat. ž., Chimija* **1961**, 14K-80.
7. Effer D., *J. Electrochem Soc.* **108**, 357 (1961).
8. Remy H., *Anorganická chemie I*, 634. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1960.
9. Deml F., Gaislová V., *Chem listy* **54**, 846 (1960).
10. Deml F., Effmert J., *Chem. listy* **58**, 813 (1964).
11. Weisberg L. R., Rosi F. D., *Rev. Sci. Instr.* **31**, 206 (1960).
12. Weisberg L. R., Rosi F. D., Herkart P. G., *Properties of Elemental and Compound Semiconductors*. Metallurgical Society Conferences, Vol. 5, 25–67. Boston 1959.
13. Weisberg L. R., Celmer P. R., *J. Electrochem. Soc.* **110**, 56 (1963).
14. Whelan J. M., Struthers J. D., Ditzenberger J. A., *J. Electrochem. Soc.* **108**, 653 (1961).
15. Hansen M., *Constitution of Binary Alloys*, 173–174. Mc Graw-Hill, New York 1958.
16. Ležal D., *Elektrotechnický časopis* **15**, 182 (1964).

Do redakcie došlo 20. 9. 1964  
V revidovanej podobe 28. 1. 1965

*Adresa autorů:*

*Inž. Dimitrij Ležal, CSc., inž. Pavel Polívka, ČKD Praha, závod Polovodiče, Laboratoř nových polovodičových materiálů, Praha 4 – Nusle, Budějovická 64.*