

II = 1,12 μg Os aus MoS_2 „Lofoten“
enthält 0,034 μg „normales“ Os = 3,00%;

III = 0,80 μg Os „normales“ Os;

IV = 4,13 μg Os
enthält 2,80 μg „normales“ Os = 68,00%;

V = theoretischer 1,3 d-Abfall des ^{193}Os .

Wenn wir für die Halbwertszeit des ^{187}Re den Wert $T = 8 \cdot 10^{10}$ a ansetzen (eine Zahl, die nach unseren vorläufigen Ergebnissen dem wirklichen Wert sehr nahe kommen wird), so läßt sich nach dem radioaktiven Zerfallsgesetz das Alter einiger auf diese Weise untersuchten Molybdänglanze angeben (Tab. 1).

Die Fehlergrenze der obigen Datierungen liegt ohne Berücksichtigung der Unsicherheit, die noch der Halbwertszeit anhaftet, bei $\pm 10^0\%$.

Leider entbehren vorerst die aufgeführten Erze, die über den Mineralhandel bezogen wurden, einer genaueren geologischen Kennzeichnung. Doch ermutigen uns die hier gewonnenen experimentellen Erfahrungen und Ergebnisse zur Fortführung unserer Arbeit, die nun in Verbindung mit Geologen durchgeführt werden soll.

Wir möchten nicht versäumen, Fräulein Dr. Inge-Maria Ladenbauer, Wien, für ihre Hilfe bei der Durchführung eines Teiles der Re-Analysen zu danken. Herrn Dr. H. Neumann, Geologisch-Mineralogisch Museum Oslo, danken wir für seine Bemühungen und sein großes Interesse. Sehr verpflichtet sind wir den Herren Dr. H. Seligman und Dr. G. B. Cook, A.E.R.E. Harwell, in deren Laboratorien die ersten Aktivierungsversuche von einem von uns (W.H.) durchgeführt werden konnten. Auch den Herren Prof. O. Hahn und Prof. F. A. Paneth sei für ihre Unterstützung gedankt.

| MoS ₂ Fundort | Re-Gehalt in % | Os-Gehalt in % | aufgearbeitete Erzmenge in g | Alter in Jahren |
|--|-------------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Lofoten/ Norwegen | 0,0509 | $7,75 \cdot 10^{-4}$ | 20 | $2,7 \cdot 10^9$ |
| Stavanger/ Norwegen | 0,313 | $1,93 \cdot 10^{-3}$ | 1,4 | $1,1 \cdot 10^9$ |
| Nummedalen/ Norwegen | 0,0811 | $5,4 \cdot 10^{-4}$ | 20 | $1,2 \cdot 10^9$ |
| San Antonio/ Chile | 0,0519 | $6 \cdot 10^{-6}$ | 50 | $< 2,5 \cdot 10^{17}$ * |
| Kingsgate, Neu Süd Wales/ Australien | 0,0048 | $4 \cdot 10^{-6}$ | 40 | $< 3 \cdot 10^{18}$ ** |

* Bei diesem Erz konnte in 50 g mit Sicherheit kein Osmium nachgewiesen werden. Die Nachweisempfindlichkeit liegt bei 3 μg Os in 50 g Erz. Es kann deshalb nur eine obere Grenze des Alters angegeben werden.

Wir danken der Gesellschaft für Elektrometallurgie, Werk Weisweiler, für die freundliche Überlassung dieser Erzprobe.

** Es steht noch die Osmium-Neutronenaktivierung aus. Es kann deshalb zunächst nur eine obere Grenze für das Alter angegeben werden unter der Voraussetzung, daß alles isolierte Osmium radiogenen Ursprungs ist.

Tab. 1.

Herstellung und elektrische Eigenschaften von InP und GaAs

Von O. G. FOLBERTH und H. WEISS

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforsch. **10a**, 615—619 [1955]; eingegangen am 20. Juli 1955)

Seit der ersten Veröffentlichung¹ über die halbleitenden Eigenschaften der $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen sind zahlreiche Arbeiten erschienen, die die optischen und elektrischen Eigenschaften vor allem der Antimonide beschreiben, da diese sich wegen des geringen Dampfdruckes der Verbindung am Schmelzpunkt verhältnismäßig leicht darstellen, zonenschmelzen und dotieren lassen. Demgegenüber sind bezüglich InP und GaAs nur wenige Angaben über die optischen^{3, 4, 5, 6, 7, 8} und elektrischen^{2, 6, 7, 8, 9} Eigenschaften bekannt. Die elektrischen Messungen er-

folgten, abgesehen von⁶, bei Zimmertemperatur. Im folgenden wird über die Herstellung von InP und GaAs und über die Messung von Leitfähigkeit und Hall-Effekt an beiden Verbindungen im Temperaturbereich von -180°C bis 960°C berichtet.

Herstellung von InP und GaAs

Die Darstellung und das Umschmelzen von Verbindungen, die am Schmelzpunkt einen hohen Dampfdruck besitzen, erfolgt im allgemeinen in abgeschmol-

¹ H. Welker, Z. Naturforsch. **7a**, 744 [1952].

² H. Welker, Z. Naturforsch. **8a**, 248 [1953].

³ F. Oswald, Z. Naturforsch. **9a**, 181 [1954].

⁴ F. Oswald u. R. Schade, Z. Naturforsch. **9a**, 611 [1954].

⁵ H. J. Hrostowski u. M. Tanenbaum, Physica **20**, 1065 [1954].

⁶ H. Welker, Physica **20**, 693 [1954].

⁷ R. Barrie, F. A. Cunnell, I. T. Edmond u. I. M. Ross, Physica **20**, 1087 [1954].

⁸ F. A. Cunnell, I. T. Edmonds u. J. L. Richards, Proc. Phys. Soc., Lond. B **67**, 848 [1954].

⁹ F. Gans, J. Langreudie u. P. Seguin, C. R. Acad. Sci. Paris **237**, 310 [1953].



zenen Ampullen, z. B. aus Quarzglas. Um eine Kondensation des Dampfes an den Wänden der Ampulle zu verhindern, wird man die Temperatur der Wandungen, die den Dampfraum begrenzen, oberhalb der Schmelztemperatur der Verbindung halten. Diese Maßnahme ist jedoch nicht notwendig, wenn die Verbindung in dem Sinne zersetzlich ist, daß die Gleichgewichtsdampfphase der geschmolzenen Verbindung im wesentlichen nur aus der leichtflüchtigen Komponente besteht, deren Kondensations- oder Sublimationstemperatur (T_k) unterhalb der Schmelztemperatur der Verbindung (T_s) liegt. In diesen Fällen sind die Begrenzungen des Dampfraumes lediglich oberhalb T_k zu halten. Es ist dadurch möglich, die Phasengrenze fest/flüssig in der Verbindung unter der im wesentlichen nur aus der leichtflüchtigen Komponente bestehenden Dampfphase beliebig zu verschieben, ohne daß die Zusammensetzung der Schmelze und Verbindung vom stöchiometrischen Wert abweicht. Es ist somit z. B. möglich, in flachen, länglichen Tiegeln (Schiffchen) die Verbindung aus den Komponenten zu erschmelzen und anschließend einseitig erstarren zu lassen (normal freezing)¹⁰. Diese Maßnahme ist insbesondere dann angebracht, wenn die Verbindung einen anomalen Volumensprung beim Erstarren besitzt, d. h. sich beim Erstarren ausdehnt. Ein Zerreißen des Schiffchens ist bei der obigen Erstarrungsweise ausgeschlossen.

Außerdem besteht die Möglichkeit des Zonenschmelzens¹⁰, z. B. in einer Anordnung nach Abb. 1. In einer Ampulle A befindet sich das Schiffchen S mit dem Schmelzgut. Durch den Hauptheizer H.H. wird die geschmolzene Zone g.Z. gebildet. Die Vorheizer V.H. sind nötig, um alle Teile der Ampulle auf einer Temperatur oberhalb T_k zu halten.

Die Einwaage hat bei der Darstellung und auch beim Zonenschmelzen so zu erfolgen, daß eine „stöchiometrische“ Schmelze und ein stöchiometrischer Kristall gebildet werden und außerdem eine Dampfphase aus der leichtflüchtigen Komponente, die der Gleichgewichtsdampfphase der Schmelze entspricht.

Unter anderem lassen sich auf diese Weise die Verbindungen GaAs und InP herstellen, dotieren und zonenschmelzen.

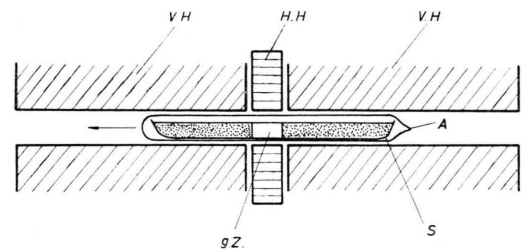


Abb. 1. Zonenschmelzapparat für zersetzliche Verbindungen.

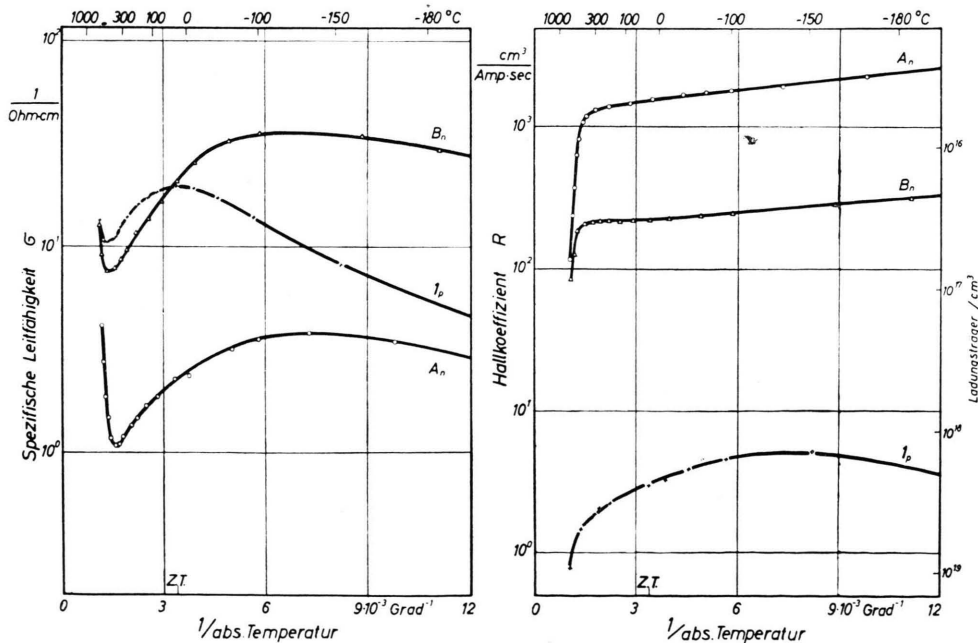


Abb. 2. Spezifische Leitfähigkeit und Hall-Koeffizient von zwei n- und einem p-leitenden Preparat von InP.

¹⁰ W. G. Pfann, J. Metals, Juli 1952, S. 747.

Leitfähigkeit und Hall-Effekt von InP

Hall-Effekt und spezifische Leitfähigkeit wurden an polykristallinen Präparaten von 35 mm Länge und $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Querschnitt von -196 bis $+650^\circ \text{C}$ gemessen. Die Apparaturen waren dieselben wie bei den Untersuchungen von InSb und InAs^{11,12}. Es wurden 2 Paare von Hall-Sonden im Abstand von 10 mm benützt. Auf diese Weise war es möglich, durch Messung von Leitfähigkeit an Vorder- und Rückseite der Probe und durch Messung der Hall-Spannung an den beiden Enden der Meßstrecke die Homogenität des Präparates auch bei hohen Temperaturen zu prüfen. Abb. 2 zeigt die spezifische Leitfähigkeit σ und den Hall-Koeffizienten R in Abhängigkeit von $1/T$. Es wurden nur solche Proben verwendet, die das Ohmsche Gesetz erfüllten, die homogen in Bezug auf σ und R waren und deren Kurven reversibel durchlaufen werden konnten. A_n und B_n sind zwei durch Zonenschmelzen gereinigte n-leitende Präparate. Die Elektronenkonzentration des ersten beträgt bei Zimmertemperatur $4 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ mit einer Abtrennarbeit von 0,01 eV. Das p-leitende Präparat I_p wurde aus A_n durch Dotieren mit Zink gewonnen.

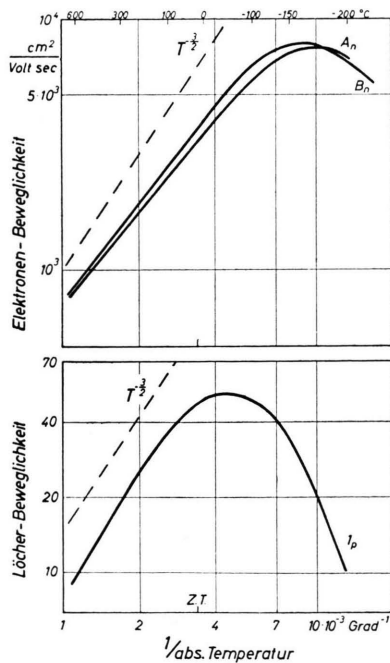


Abb. 3. Elektronen- und Löcherbeweglichkeit in Abhängigkeit von $1/T$ bei 2 n- und einem p-leitenden Präparat von InP.

Infolge der hohen Dotierung und großen Breite der verbotenen Zone war das Vorzeichen des Hall-Koeffizienten bei 650°C noch positiv. Abb. 3 zeigt die Hall-Beweglichkeiten $0,85 R \sigma$ in Abhängigkeit von $1/T$. Die Größe der Elektronenbeweglichkeit beträgt bei Zimmertemperatur $3400 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$, diejenige der Löcher etwa $50 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$. Die Elektronenbeweglichkeit nimmt mit steigender Temperatur geringer als mit $T^{-3/2}$ ab. Nimmt man an, daß die Elektronenbeweglichkeit bei genügender Reinheit der Präparate einem $T^{-3/2}$ -Gesetz gehorcht, so ist bei Zimmertemperatur eine maximale Beweglichkeit von 5000 cm^2 pro Vsec zu erwarten.

Aus diesen Kurven ist zu erkennen, daß das Verhältnis von Elektronen- zu Löcherbeweglichkeit wie schon bei InSb und InAs sehr groß ist. Es ist somit möglich, die Eigenleitungskonzentration n_i mit Hilfe des Hall-Koeffizienten R eines n-leitenden Präparates nach der Gleichung¹²

$$n_i^2 = \frac{3}{8 e R} \left(\frac{3}{8 e R} + n_s \right) \quad (1)$$

zu berechnen. n_s ist die Konzentration der von den Donatoren herrührenden Elektronen. Sie wird durch Messung des Hall-Koeffizienten bei tiefen Temperaturen bestimmt. Die Auswertung der Kurve des Hall-

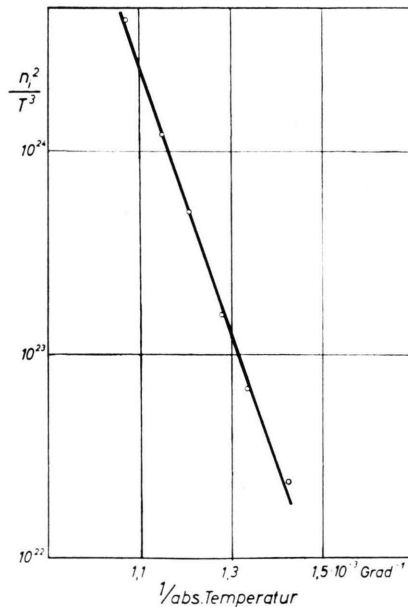


Abb. 4. n_i^2/T^3 in Abhängigkeit von $1/T$ von Präparat A_n aus InP.

¹¹ H. Weiß, Z. Naturforschg. **8a**, 463 [1953].

¹² O. Madelung u. H. Weiß, Z. Naturforschg. **9a**, 527 [1954].

Koeffizienten von Präparat A_n zeigt Abb. 4. n_i^2/T^3 ist in Abhängigkeit von $1/T$ aufgetragen. Aus der Geraden folgt die Beziehung

$$n_i^2/T^3 = 7 \cdot 10^{31} \exp(-\Delta E_0/kT) \quad (2)$$

mit $\Delta E_0 = 1,34 \text{ eV}$.

Nach Oswald¹³ nimmt die Breite der verbotenen Zone ΔE mit $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ eV/}^\circ\text{K}$ mit zunehmender Temperatur ab. Mit Hilfe von Gl. (2) kann man das geometrische Mittel der effektiven Massen der Elektronen und Löcher $m^* = (m_n m_p)^{1/2}$ zu $0,23 m_0$ abschätzen.

Leitfähigkeit und Hall-Effekt von GaAs

Die Mehrzahl der polykristallinen Stäbe folgte bei Zimmertemperatur nicht dem Ohmschen Gesetz, zudem war die Hall-Spannung der magnetischen Induktion nicht proportional. Bei Temperaturen oberhalb 200°C zeigten alle Präparate das Ohmsche Gesetz und erwiesen sich als homogen. Die Meßdaten unterhalb 200°C besitzen daher keine größere Genauigkeit als 10% . Abb. 5 zeigt die spezifische Leitfähigkeit von 5 Präparaten in Abhängigkeit von $1/T$ zwischen Zimmertemperatur und 960°C . Die beiden p-leitenden Präparate 1_p und 2_p wurden durch Zonenschmelzen erhalten, ebenso die n-leitende Probe

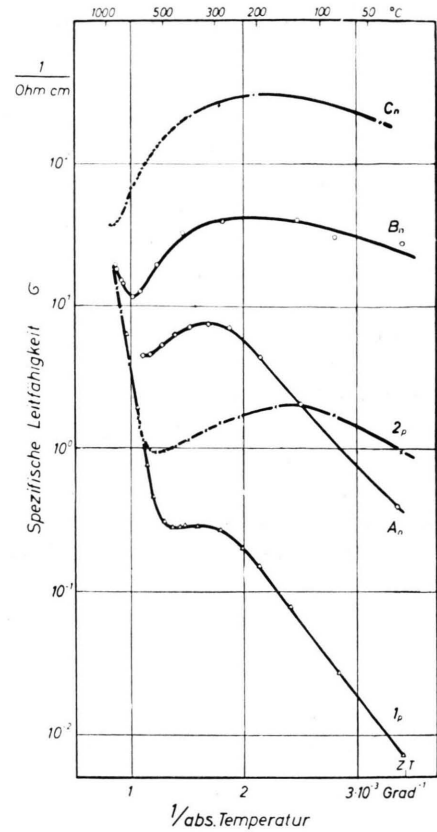


Abb. 5. Spezifische Leitfähigkeit von 3 n- und 2 p-leitenden Präparaten von GaAs.

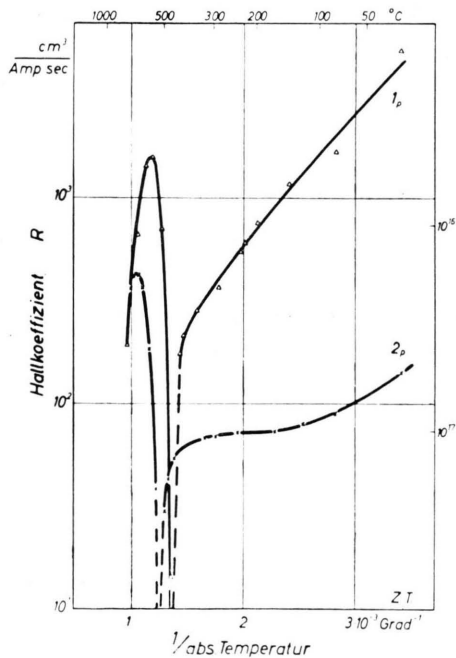
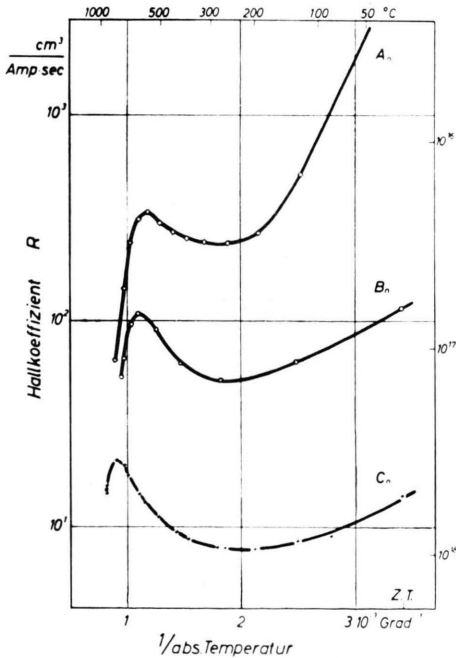


Abb. 6. Hall-Koeffizient von 3 n- und 2 p-leitenden Präparaten von GaAs.

¹³ F. Oswald, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.

A_n . Die beiden anderen n-leitenden Proben B_n und C_n entstanden aus 1_p durch Dotieren mit Selen. Aus dem Eigenleitungsast erhält man eine Breite der verbotenen Zone von etwa 1,4 eV.

In Abb. 6 sind die Hall-Koeffizienten der 5 Proben in Abhängigkeit von $1/T$ angegeben. Die n-leitenden Proben weisen eine Eigentümlichkeit auf. Der Hall-Koeffizient nimmt nicht wie üblich mit zunehmender Temperatur monoton ab, sondern steigt vor Einmündung in die Eigenleitung noch einmal auf etwa den doppelten Wert. Daß es sich hierbei um keinen Tempereffekt handelt, geht daraus hervor, daß die Kurve C_n viermal durchlaufen wurde, ohne daß eine deutliche Abweichung von den zuerst gemessenen Werten erfolgte. Einige Proben wurden durch das Erhitzen im Verlaufe der Untersuchungen getempert*. Bei der folgenden Messung erhielt man eine Kurve, die der ursprünglichen in ihrem Verhalten ähnlich, und nur im ganzen verschoben war. Die Neigung der Störleitungskurve von R der p-leitenden Probe 1_p entspricht einer Abtrennarbeit von 0,31 eV.

Abb. 7 zeigt die Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher in Abhängigkeit von $1/T$. Man erkennt die hohe Elektronenbeweglichkeit von $3400 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ und die kleine Löcherbeweglichkeit von etwa $200 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ bei Zimmertemperatur. Nimmt man für die Elektronenbeweglichkeit bei reiner Gitterstreuung ein $T^{-3/2}$ -Gesetz an, so erhält man aus den Meßdaten bei hohen Temperaturen eine zu erwartende Beweglichkeit von mindestens $7000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ bei Zimmertemperatur.

Das große Beweglichkeitsverhältnis b ist auch aus den Kurven der Hall-Koeffizienten der beiden p-leitenden Präparate 1_p und 2_p zu erkennen. Es gilt nämlich folgende Beziehung:

$$R_{\max}/R_{\text{St}} = (b - 1)^2/4b. \quad (3)$$

R_{\max} ist dabei der maximale Wert des negativen Hall-Koeffizienten vor dem Einbiegen in die Eigen-

leitung, R_{St} der Wert des positiven Hall-Koeffizienten in der Störleitung. Das Verhältnis der beiden Hall-Koeffizienten ist 10, daraus folgt ein Verhältnis der Hall-Beweglichkeiten von etwa 40.

Um die obengenannten Werte für die Breite der verbotenen Zone von InP und GaAs mit den aus optischen Absorptionsmessungen bei Zimmertemperatur erhaltenen Daten vergleichen zu können, sind diese in Tab. 1 aufgeführt.

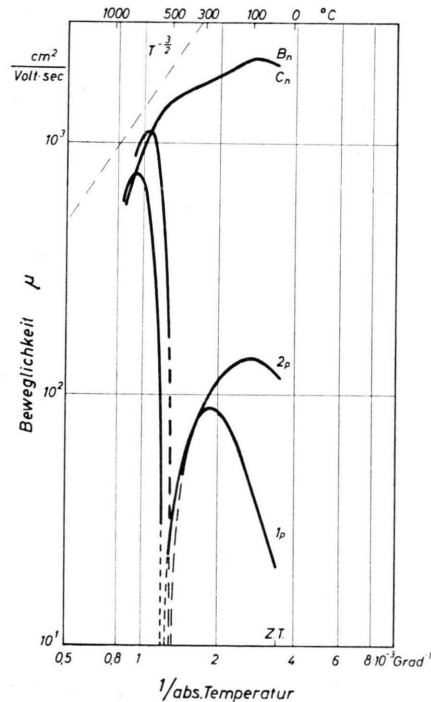


Abb. 7. Elektronen- und Löcherbeweglichkeit in Abhängigkeit von $1/T$ für GaAs-Präparate.

| Zitat | 3 | 4, 6 | 5 | 7 | 8 |
|-------|------|------|------|------|-----------|
| InP | 1,25 | 1,25 | 1,45 | — | 1,20 (eV) |
| GaAs | — | 1,35 | — | 1,35 | 1,25 (eV) |

Tab. 1.

* Diese Präparate sind in Abb. 5, 6, 7 nicht aufgeführt.