

geringeren Störstellengehalt wechselt der HALL-Koeffizient sein Vorzeichen bei einer tieferen Temperatur als Probe 4, und zwar bei  $20^{\circ}\text{C}$ . Bei weiterem Abkühlen der Probe bleibt er jedoch nicht positiv, sondern wechselt bei  $-100^{\circ}\text{C}$  noch einmal das Vorzeichen und bleibt dann bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs negativ und nahezu konstant. Ein ähnliches Verhalten zeigt die vermutlich etwas reinere Probe 2. Probe 1 wurde mit  $5 \cdot 10^{16}$  Zinkatomen/ $\text{cm}^3$  dotiert. Das Vorzeichen des HALL-Koeffizienten ist immer negativ und durchläuft bei  $-20^{\circ}\text{C}$  ein Minimum. Es sieht so aus, als ob der bei höheren Temperaturen liegende Nulldurchgang unabhängig vom Störstellengehalt ist, während der bei tieferen Temperaturen befindliche um so höher liegt, je größer der negative HALL-Koeffizient ist. Die Werte des HALL-Koeffizienten für 3000 und 6000 Gauß stimmen mit Ausnahme der Umgebung der Nulldurchgänge nahezu überein. Bei dem sehr geringen Akzeptorgehalt der Probe 1 kommt es schließlich zu keinem

Nulldurchgang, sondern nur noch zu einem Durchhängen der HALL-Koeffizientenkurve.

Die Leitfähigkeit nimmt mit dem Akzeptorgehalt ab. Die Kurven der Proben 1 und 2 zeigen einen eigentümlichen stufenförmigen Verlauf, der bei allen Präparaten mit doppeltem Nulldurchgang gefunden wurde. Das Produkt  $8/3 \pi R \sigma$  hat bei  $-160^{\circ}\text{C}$  folgende Werte:

Probe	1	2	3
$8/3 \pi R \sigma$	1730	1220	550 $\text{cm}^2/\text{Vsec}$

Die Elektronenbeweglichkeit steigt also mit zunehmender Reinheit.

Die Deutung der Ergebnisse, vor allem der Tatsache, daß der HALL-Koeffizient bei geeigneter Dotierung bei hohen und tiefen Temperaturen negativ, in einem mittleren Temperaturbereich jedoch positiv sein kann, steht noch aus. Weitere Messungen an homogenen Einkristallen sind wohl erforderlich.

## Herstellung von InAs- und GaAs-Einkristallen

Von R. GREMMELMAIER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG.,  
Erlangen

(Z. Naturforschg. **11 a**, 511–513 [1956]; eingeg. am 27. Dezember 1955)

Herrn Professor TREDELENBURG zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Eigenschaften der Halbleiter hängen sehr stark von Störungen des Kristallgitters ab. Man strebt daher danach, die Halbleiter in der Form möglichst ungestörter Einkristalle herzustellen. Für diesen Zweck hat sich das Verfahren von CZOCHRALSKI<sup>1</sup> sehr bewährt. Der Einkristall wird mit Hilfe eines Keimes aus der Schmelze gezogen. TEAL und LITTLE entwickelten das Verfahren weiter und wendeten es erstmals zur Herstellung von Germanium-Einkristallen an<sup>2</sup>. Im Laufe der letzten Jahre wurden nach dieser Methode auch Siliciumeinkristalle<sup>3</sup> und Einkristalle der Verbindungen InSb, GaSb und AlSb<sup>4</sup> aus der Schmelze gezogen.

Im folgenden wird über die Herstellung von InAs und GaAs-Einkristallen nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren berichtet. Es bereitet zunächst einige Schwierigkeiten, das Verfahren auf Verbindungen zu übertragen, die am Schmelzpunkt zersetzlich sind, z. B. InAs, GaAs, InP und GaP. Wenn man keine besonderen Vorkehrungen trifft, dampft die leichtflüchtige Komponente der Verbindung (bei den angeführten Beispielen das Arsen bzw. der Phosphor) aus der Schmelze heraus und schlägt sich an kalten Stellen des Schmelzgefäßes nieder. Man kann nun dieses Verdampfen dadurch vermeiden, daß man die Verbindung in einem abgeschlossenen Gefäß schmilzt und alle Flächen, die den Dampf-

raum begrenzen, auf einer Temperatur hält, die über der Kondensations- bzw. Sublimationstemperatur der leichtflüchtigen Komponente liegt. Die Grundlagen die-

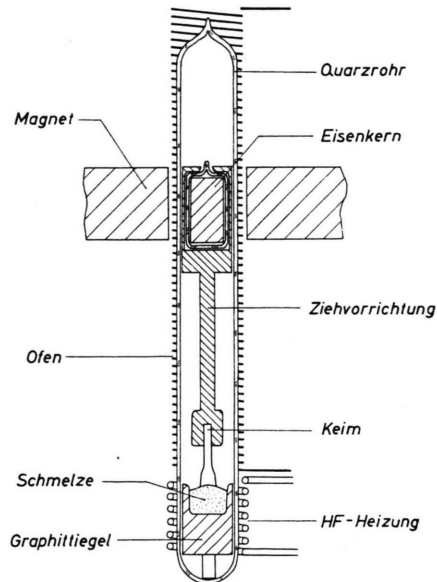


Abb. 1. Apparatur in schematischer Darstellung.

ses Verfahrens zum Schmelzen zersetzlicher Verbindungen werden an anderer Stelle ausführlich beschrieben<sup>5</sup>. Das Ziehen eines Kristalls aus der Schmelze ist allerdings jetzt dadurch erschwert, daß man die Ziehbewegung in das abgeschlossene Gefäß hinein übertragen

<sup>1</sup> I. CZOCHRALSKI, Z. Phys. Chem. **92**, 219 [1918].

<sup>2</sup> G. K. TEAL u. J. B. LITTLE, Phys. Rev. **78**, 647 [1950].

<sup>3</sup> G. K. TEAL u. E. BUEHLER, Phys. Rev. **87**, 190 [1952].

<sup>4</sup> R. GREMMELMAIER u. O. MADELUNG, Z. Naturforschg. **8 a**, 333 [1953]; M. TANENBAUM, G. L. PEARSON u. W. L. FELDMANN, Phys. Rev. **93**, 912 [1954]; u. a. m.

<sup>5</sup> O. G. FOLBERTH, im Erscheinen.



muß, während alle Teile des Gefäßes auf einer verhältnismäßig hohen Temperatur gehalten werden müssen.

Es hat sich im Verlauf der Versuche als zweckmäßig erwiesen, die Ziehbewegung mit Hilfe eines Magneten in das Innere des Gefäßes zu übertragen. Da Arsen- und Phosphordampf bei der erforderlichen Temperatur sehr reaktionsfreudig sind, wurde darauf geachtet, daß nur Quarz und Graphit mit dem Dampf in Berührung kommen. Abb. 1 zeigt die Apparatur, die zur Herstellung der Einkristalle verwendet wurde, in schematischer Darstellung. Der Graphittiegel mit der zu schmelzenden Verbindung und die Ziehvorrichtung, an welcher der Keim befestigt ist, befinden sich in einem abgeschmolzenen Quarzrohr. Der Schmelztiegel wird induktiv, der obere Teil des Quarzrohres durch einen Widerstandsofen geheizt. In dem Kopf der Ziehvorrichtung befindet sich ein in Quarz eingeschmolzener Eisenkern, der von einem außen angebrachten Magneten geführt wird.

Während es verhältnismäßig rasch gelang, einen InAs-Einkristall aus der Schmelze zu ziehen, war es im Falle des GaAs schwieriger, durch wiederholtes Ziehen zu einem genügend großen, ungestörten Einkristall zu kommen, der als Keim verwendet werden konnte. Die GaAs-Kristalle zeigten anfänglich immer wieder eine feine Struktur, die von Kristallbereichen herrührte, deren Orientierung voneinander um  $1/2 - 2^\circ$  abwich. Nachdem ein einwandfreier Keim vorhanden war, wuchsen die Kristalle jedoch ohne diese Störungen. Abb. 2 zeigt einen InAs-Einkristall und Abb. 3 einen GaAs-Einkristall. Beide Kristalle wurden in der  $[111]$ -Richtung gezogen. Die Kristalle sind im allgemeinen 4 bis 6 cm lang und haben einen Durchmesser von 8 bis 10 mm. Einige Kristalle zeigen Zwillingsbildung. Zwillings Ebene ist wie bei Ge, Si, InSb usw. die  $(111)$ -Ebene. Unter den bisher gezogenen Kristallen trat die Zwillingsbildung in InAs häufiger auf als in GaAs.

Als Ausgangsmaterial dienten sowohl zonengeschmolzene Stäbe als auch Stäbe, die nur durch Zusammenschmelzen der Komponenten hergestellt worden waren. Im Gegensatz zum InAs zeigen die GaAs-Einkristalle im allgemeinen einen starken Gang der Leitfähigkeit in der Ziehrichtung in Übereinstimmung mit Beobachtungen, die FOLBERTH beim Zonenschmelzen machte.

Ein Teil der GaAs-Einkristalle hatte einen sehr großen spez. Widerstand. An einem Kristall konnte auf einer Länge von 20 mm bei Zimmertemperatur ein spez. Wi-

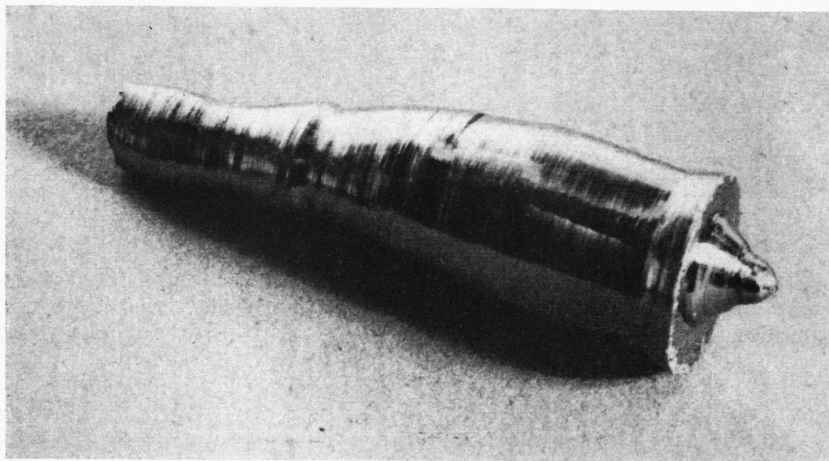


Abb. 2. InAs-Einkristall.

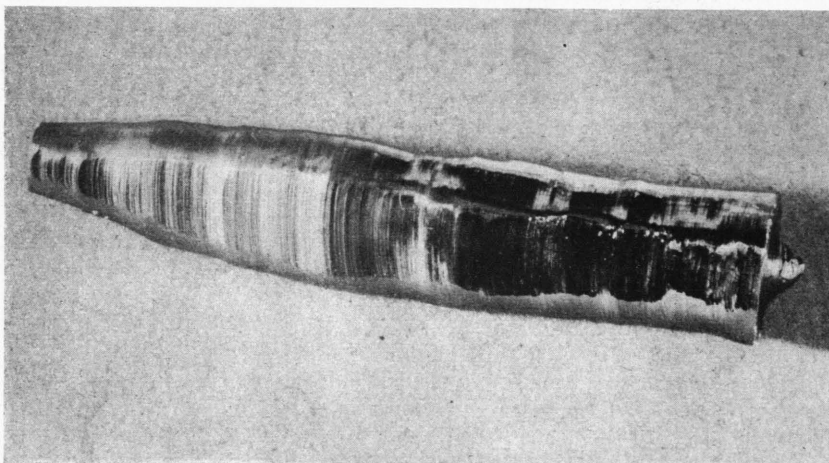


Abb. 3. GaAs-Einkristall.

derstand gemessen werden, der von  $7,5 \cdot 10^6 \Omega\text{cm}$  an einem Ende auf  $5 \cdot 10^7 \Omega\text{cm}$  am anderen Ende anstieg. (Der Widerstand wurde aus der Potentialverteilung bestimmt.) Der Stab folgte im Bereich der angelegten Spannungen (bis 500 V) dem Ohmschen Gesetz. Er zeigte ferner eine ausgeprägte lichtelektrische Leitung. Lichtelektrische Leitung wurde auch bei den anderen Einkristallen festgestellt, deren spezifischer Widerstand groß war. Über weitere Messungen an Einkristallen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Dotierte, n-leitende InAs- und GaAs-Einkristalle wurden als Ausgangsmaterial für die Herstellung von p-n-Photoelementen verwendet. Kurzschlußstrom und Leerlaufspannung der GaAs-Photoelemente liegen — wie zu erwarten — höher als die entsprechenden Werte der ersten, polykristallinen Elemente<sup>6</sup>. Im Sonnenlicht

<sup>6</sup> R. GREMMELMAIER, Z. Naturforschg. **10 a**, 501 [1955].

wurden als beste Werte eine Leerlaufspannung von 0,8 V und ein Kurzschlußstrom von 8 mA/cm<sup>2</sup> gemessen gegenüber maximal 0,66 V und 2,6 mA/cm<sup>2</sup> bei polykristallinen Elementen.

Erste orientierende Versuche wurden mit InP durch-

geführt. Es zeigte sich, daß sich auch InP nach dem beschriebenen Verfahren aus der Schmelze ziehen läßt.

Herrn Dr. O. G. FOLBERTH danke ich für die Überlassung des Ausgangsmaterials und Herrn Dr. H. PFISTER für die an den Kristallen durchgeführten LAUE-Aufnahmen.

## Zur Bestimmung der Temperatur von Lichtbögen durch Schwärzungsvergleich mit einem ähnlichen Bogen bekannter Temperaturverteilung

Von G. BUSZ-PEUCKERT und H. J. QUEISSER

Aus dem Forschungslaboratorium  
der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen

(Z. Naturforsch. 11 a, 513–514 [1956]; eingegangen am 13. April 1956)

Herrn Professor TREDELENBURG zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Messung der Temperatur in Lichtbögen werden im allgemeinen spektroskopische Verfahren verwendet, die einen beträchtlichen experimentellen Aufwand erfordern. Wir beschreiben im folgenden ein photographisches Verfahren, mit dessen Hilfe die Temperaturverteilung in gleichartigen Bögen verhältnismäßig einfach mit einer Genauigkeit von besser als  $\pm 10\%$  ermittelt werden kann, wenn die Temperaturverteilung eines unter gleichem Druck in gleichem Gas brennenden Eichbogens bekannt ist. Diesem Verfahren liegt eine theoretisch begründete und empirisch prüfbare Beziehung zwischen der Schwärzungsverteilung im photographischen Bogenbild und der radialen Temperaturverteilung im Bogen zugrunde.

Wir zeigen zunächst, daß mindestens in einem weiten Temperaturbereich die radiale Temperaturverteilung eindeutig mit der die Schwärzung im Bogenbild bewirkenden Gesamtstrahlung des Bogens zusammenhängt, die sich ihrerseits aus Linienstrahlung und kontinuierlicher Strahlung zusammensetzt. Berücksichtigt man bei der Linienstrahlung nur die Linien der neutralen und einfach ionisierten Atome, so läßt sich die gesamte Linienstrahlung der Volumeneinheit schreiben als

$$J_L(T) = \sum_{E_0} \sum_v c_v n_0(T, p) \cdot e^{-E_0/kT} \cdot h \nu + \sum_{E^+} \sum_v c_v^+ n^+(T, p) \cdot e^{-E^+/kT} \cdot h \nu \quad (1)$$

Hierin bedeuten  $n_0(T, p)$  und  $n^+(T, p)$  die räumlichen Dichten der neutralen Atome und der positiven Ionen,  $E_0$  und  $E^+$  die verschiedenen Anregungszustände des Atoms und Ions und schließlich  $c_v$  und  $c_v^+$  Konstanten, die die statistischen Gewichte und Übergangswahrscheinlichkeiten enthalten. Die Strahlungsintensität jeder Linie steigt mit wachsender Temperatur bis zu einem Maximum, das dadurch zustande kommt, daß entsprechend dem BOLTZMANN-Faktor ein immer größerer Prozentsatz der Atome zur Strahlung angeregt wird, die Zahl der anregbaren Atome oberhalb einer bestimmten Temperatur aber infolge thermischer Ionisierung (bei den Ionen infolge Doppelionisierung) wieder abnimmt. Der Temperaturwert des Maximums

hängt für jede Linie zwar vom Wert der Anregungsenergie  $E_A$  ab, doch liegen bei dem von uns behandelten Beispiel des Argons die Strahlungsmaxima aller Linien des neutralen Atoms in dem engen Temperaturbereich von  $16\,000 \pm 300^\circ \text{K}$ . Abb. 1 zeigt den relativen Verlauf der Strahlungsintensität einer Linie des Atoms und einer Ionenlinie als Funktion der Temperatur.

Die zur Linienstrahlung hinzukommende kontinuierliche Strahlung ist bei einem Druck von 1 Atm. relativ schwach und verändert den Verlauf von Abb. 1 nicht merklich. Bei höheren Gasdrücken kann die kontinuierliche Strahlung zwar wesentlich werden, läßt sich aber in ihrer Temperaturabhängigkeit durch eine Formel darstellen, die bis auf die veränderten Konstanten mit Gl. (1) identisch ist. Da die „Anregungsspannungen“ des Elektronenbrems- und Rekombinationskontinuums der einfach und doppelt ionisierten Atome aber größer als die der entsprechenden Linien sind, liegen die entsprechenden Strahlungsmaxima auch bei etwas höheren Temperaturen.

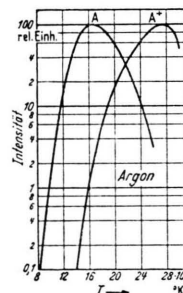


Abb. 1. Abhängigkeit der Linienintensitäten von neutralem und einfach ionisiertem Argon von der absoluten Temperatur.

Aus dieser Diskussion folgt, daß die gesamte Strahlungsintensität der Volumeneinheit eines Bogens in dem Temperaturbereich (bei uns  $T < 16\,000^\circ \text{K}$ ), der vor dem ersten Strahlungsmaximum liegt, mit Sicherheit eine monotone Funktion der Temperatur ist. Über die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Temperatur im Bereich jenseits des ersten Strahlungsmaximums läßt sich theoretisch nichts vorhersagen, solange die Übergangswahrscheinlichkeiten von Atomlinien, Ionenlinien und kontinuierlichen Beiträgen nicht bekannt sind.

### Meßmethodik

Zur Prüfung des angegebenen Verfahrens wurde ein Argon-Hochtemperatur-Bogen verwendet, dessen Temperaturverteilung bei 200 A mit spektroskopischen