

Periodische Temperaturschwankungen in flüssigem InSb als Ursache schichtweisen Einbaus von Te in kristallisierendes InSb

Von A. MÜLLER und M. WILHELM

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen
(Z. Naturforsch. 19 a, 254–263 [1964]; eingegangen am 30. Oktober 1963)

Berichtet wird über periodische Temperaturschwankungen, die in geschmolzenem InSb auftreten können und beim Kristallisieren der Schmelze periodisch wiederholten, schichtweisen Einbau von Fremdstoffen senkrecht zur Kristallisationsrichtung verursachen.

Es werden Bedingungen angegeben, unter denen beim einseitigen Erstarren oder beim Zonenschmelzen von InSb periodisch inhomogene Aufnahme von Fremdstoffen durch den Kristall unterbleibt.

Für die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften sowie die technische Verwendung von Halbleitern werden Kristalle mit definierter Störstellenkonzentration benötigt. Dabei sollen die Störstellen (Fremdatome) möglichst gleichmäßig über das gesamte Volumen des Festkörpers verteilt sein. Bei der Herstellung von dotierten Halbleiterkristallen nach den üblichen Ziehverfahren ist es nicht möglich, eine vollkommen einheitliche Verteilung der Fremdatome zu erhalten. Es treten stets Inhomogenitäten auf, die beispielsweise in Form von Streifungen senkrecht zur Wachstumsrichtung des Kristalls (engl. *striations* oder *banding*) sichtbar gemacht werden können. Mit diesen Streifen, d. h. mit Inhomogenitäten, die periodisch wiederholte Änderungen der Zusammensetzung des Kristalls senkrecht zu seiner Wachstumsrichtung darstellen, befaßt sich diese Arbeit.

Streifungen in Metall- und Halbleiterkristallen

Die Erscheinung, daß Mono- oder Polykristalle aus vielen Bereichen periodisch wechselnder Zusammensetzung bestehen, die parallel zur Phasengrenze fest-flüssig angeordnet sind, in der der Kristall gewachsen ist, bleibt nicht auf Halbleiter beschränkt; sie ist auch in Metalmischkristallen und binären Metall-Eutektika gefunden worden. Tab. 1 faßt Arbeiten über Streifungen zusammen. Unter *Material* wird zuerst die Grundsubstanz angeführt, dann die Verunreinigung soweit bekannt bzw. der Legierungsbestandteil, dessen periodische Anhäufung die Streifung der Grundsubstanz verursacht hat; außerdem wird angegeben, ob die Probe mono- oder polykristallin gewesen ist. Unter *Herstellung*

wird die Präparations-Methode angedeutet. Die Rubrik *Nachweis* gibt an, auf welche Weise Streifungen in der betreffenden Probe sichtbar gemacht worden sind bzw. welche physikalische Eigenschaft der Probe auf Streifungen schließen läßt.

Die Verfahren, nach denen die einzelnen Kristalle hergestellt worden sind, unterscheiden sich zum Teil soweit, daß man zweifeln kann, ob alle beobachteten Streifungen eine gemeinsame Ursache haben. Alle Autoren stimmen darin überein, daß periodisch veränderte Wachstumsgeschwindigkeit Streifung der Kristalle bedingt. So ändert sich z. B. die Größe der Segregationskonstante mit der Wachstumsgeschwindigkeit²², schwankt daher diese periodisch, so wird die Verunreinigung ebenfalls mit periodisch schwankender Konzentration in den Kristall eingebaut. Die vorgeschlagenen Erklärungen für diskontinuierliches Wachstum lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: Die eine^{3, 4, 5, 9, 15, 16} rechnet mit Störungen, die durch die Ziehapparatur entstehen und den Kristall hindern, gleichmäßig zu wachsen. Zu diesen Störungen zählen Erschütterungen der Apparatur, mangelnde Gleichheit der Ofenheizung, asymmetrisches Temperaturprofil in der Schmelze usw. Die andere Gruppe sucht die Gründe für periodisches Erstarren der Schmelze im Mechanismus der Kristallisation selbst. So hält UEDA¹² zum Beginn der Kristallisation eine gewisse Unterkühlung für notwendig, der eine Temperaturerhöhung an der Phasengrenze durch Freiwerden der Kristallisationswärme folgen soll. Das Kristallwachstum werde dadurch verlangsamt, schließlich zum Halten gebracht und erst nach neuerlicher Unterkühlung wieder begonnen. Damit verbunden wären periodische Temperaturschwan-

²² R. N. HALL, Phys. Rev. **88**, 139 [1952]. — J. A. BURTON, R. C. PRIM u. W. P. SLICHTER, J. Chem. Phys. **21**, 1987

[1953]. — J. A. BURTON u. W. P. SLICHTER in Transistor Technology, Vol. I, D. van Nostrand, Princeton, N. J., 1958.



Zitat	Material	Herstellung	Nachweis
1	Bi:Po	horiz.	Autoradiographie
2	Ag:Au, (20, 10, 0,1 Gew.-%)	horiz.	Autoradiographie
3	mono. Sn:Pb, Bi, Fe, Sb, Cu (insges. < 0,1 Gew.-%)	horiz.	Ätzen
3	mono. Pb:Sb (0,1 Gew.-%)	horiz.	Autoradiographie
3	mono. Ge:Sb	vert.	Autoradiogr. spez. Widerstand, Lebensdauer der Defektelektronen
4	mono. und poly. Ge	vert. nicht rot.; vert. rot.	Kupfer-Plattierung
5	mono. Si:Ga oder Sb	vert.	Ätzen
6	mono. Al:Mn (1,2 Gew.-%)	vert.	Ätzen
6	mono. Al:Zn (15 Gew.-%)	vert.	Durchstrahlung mit RÖNTGEN-Licht
7	mono. Al:Cu (4 Gew.-%)	vert.	Mikrohärte
7	mono. Si	vert. rot.	Ätzen
8	mono. Ge	vert. rot.	Legieren mit In, Erhitzen mit Fe-Folien
9	mono. Ge	vert. rot.	Kupfer-Plattierung
10+11	mono. InSb	vert. rot.	Anisotropie der Widerstandserhöhung im Magnetfeld
12	mono. Ge	vert. und Zonen-schmelze	elektrolytisches Ätzen
13	poly. Al:Cu Al ₂	horiz.	Ätzen
14	mono. Si:Sauerstoff	vert. rot.	Kupfer-Plattierung
15	mono. InSb:Se	vert. rot.	Ätzung und Autoradiographie
16	mono. InSb:Se	vert. nicht rot.; vert. rot.	Ätzen
17	mono. und poly. InSb:Se	vert.	Ätzen
18+19	mono. Si:Sauerstoff	vert.	anomalere Durchgang von RÖNTGEN-Licht
18+19	mono. Ge:As	vert.	Ätzen
20	mono. Si	vert. rot.	Ätzen
21	mono. AlSb:S	vert. rot.	UR-Mikroskopie

Tab. 1. Schematische Zusammenstellung der Literatur über Streifungen senkrecht zur Wachstumsrichtung in Mono- und Polykristallen.

Erklärung der Abkürzungen: mono. = monokristallin, poly. = polykristallin, vert. = Kristallkeim wird senkrecht aus der Schmelze gezogen, ähnlich der Methode nach CZOCHRALSKI, vert. rot. = Keim wird unter Rotation um seine Längsachse vertikal aus der Schmelze gezogen, vert. nicht rot. = Keim wird ohne Rotation um seine Längsachse vertikal aus der Schmelze gezogen, horiz. = durch einseitiges Erstarren einer Schmelze im horizontalen Schiff erhalten.

kungen der Schmelze unmittelbar an der Phasengrenze fest-flüssig. UEDA konnte solche Temperaturschwankungen von 1–5 °C an der Phasengrenze nachweisen. MILEVSKII¹⁴ sieht als Ursache von Streifungen in Si den Umstand, daß Kristallisation der Schmelzen nicht unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgt, eine ähnliche Erklärung geben PETROV und KOLACHEV⁶. Entsprechend dem Phasendiagramm eines Zweistoff-Systems, in dem Liquidus- und Soliduskurve nicht zusammenfallen, muß bei Ausscheidung von Kristallen die Zusammensetzung der gesamten Schmelze verändert werden. Im Versuch jedoch ändere sich die Zusammensetzung der Schmelze vorwiegend in einer Schicht unmittelbar vor der Phasengrenze fest-flüssig. Da diese Flüssigkeitslamelle einen tieferen Erstarrungspunkt besitzt als die Restschmelze, zeige sie bei nicht zu steilem Temperaturverlauf der Schmelze konstitutionelle Unterkühlung^{2, 23, 24}; nach geraumer Zeit entsprechender Abkühlung soll sie spontan kristallisieren, wobei wiederum eine Flüssigkeits-Schicht neuer, und von der Restschmelze verschiedener Zusammensetzung gebildet wird usf. Den verschiedenen Auffassungen der Entstehungsursache von Streifungen entsprechen mehrere Vorschläge zu ihrer Vermeidung.

CAMP⁴ weist auf die Notwendigkeit einer guten Temperaturkontrolle, einer erschütterungsfreien Ziehapparatur, sowie vor allem auf ein symmetrisches Temperaturprofil in der Schmelze hin. UEDA¹² läßt Ge-Schmelzen kristallisieren, die einen steilen Temperaturgradienten zeigen, dadurch werden die Periode der Streifen verringert und Konzentrationsunterschiede vermindert. RUPPRECHT¹¹ findet in schnellgewachsenem InSb durch Messung der Widerstandsänderung im Magnetfeld keine Streifung mehr. Einen interessanten Hinweis geben KOMAROW und

¹ M. T. STEWART, R. THOMAS, K. WAUCHOPE, W. C. WINEGARD u. B. CHALMERS, Phys. Rev. **83**, 657 [1951].

² J. W. RUTTER u. B. CHALMERS, Canad. J. Phys. **31**, 15 [1953].

³ J. A. BURTON, E. D. KOLB, W. P. SLICHTER u. J. D. STRUTHERS, J. Chem. Phys. **21**, 1991 [1953].

⁴ P. R. CAMP, J. Appl. Phys. **25**, 459 [1954].

⁵ M. TANENBAUM, L. B. VALDES, E. BUEHLER u. N. B. HANNAY, J. Appl. Phys. **26**, 686 [1955].

⁶ D. A. PETROV u. B. A. KOLACHEV, in Growth of Crystals, Vol. 1, p. 126, A. V. Shubnikov and N. N. Sheftal' Editors, Consultants Bureau, Inc., New York 1959.

⁷ W. D. EDWARDS, Canad. J. Phys. **38**, 439 [1960].

⁸ A. C. ENGLISH, J. Appl. Phys. **31**, 1498 [1960].

⁹ J. A. M. DIKHOFF, Solid-State Elect. **1**, 202 [1960].

¹⁰ H. RUPPRECHT, R. WEBER u. H. WEISS, Z. Naturforsch. **15a**, 783 [1960].

¹¹ H. RUPPRECHT, Z. Naturforsch. **16a**, 395 [1961]. — H. WEISS, J. Appl. Phys. **32**, 2064 [1961].

¹² H. UEDA, J. Phys. Soc. Japan **16**, 61 [1961].

¹³ R. W. KRAFT u. D. L. ALBRIGHT, Trans. AIME **221**, 95 [1961].

¹⁴ L. S. MILEVSKII, Sov. Phys.-Crystallogr. **6**, 193 [1961].

¹⁵ W. P. ALLRED u. R. T. BATE, J. Electrochem. Soc. **108**, 258 [1961].

¹⁶ H. C. GATOS, A. J. STRAUSS, M. C. LAVINE u. T. C. HARMAN, J. Appl. Phys. **32**, 2057 [1961].

¹⁷ N. ALBON, J. Appl. Phys. **33**, 2912 [1962].

¹⁸ G. H. SCHWUTKE, J. Electrochem. Soc. **109**, 27 [1962].

¹⁹ G. H. SCHWUTKE, J. Appl. Phys. **33**, 2760 [1962].

²⁰ M. G. MILWIDSKY u. A. W. BERKOWA, Solid-State Physics (russ.) **5**, 709 [1963].

²¹ M. S. MIRGALOWSKAJA u. J. A. STRELNIKOWA, J. anorg. Chem. (russ.) **8**, 950 [1963].

²² W. A. TILLER, K. A. JACKSON, J. W. RUTTER u. B. CHALMERS, Acta Met. **1**, 428 [1953].

²³ D. T. J. HURLE, Solid-State Elect. **3**, 37 [1961].

REGEL²⁵. Sie untersuchen die Phasengrenze fest-flüssig von Bi. Bei Temperaturgradienten $>40^\circ\text{C}$ pro cm weisen sie periodisches Wachsen und Zurückschmelzen des Bi-Kristalls nach und schließen auf periodische Temperaturänderungen, verursacht durch Turbulenz der Konvektionsströmung in der Schmelze bei höheren Temperaturgradienten.

In eigenen Versuchen verwendeten wir bei Zimmertemperatur eigenleitendes InSb sowie Te-dotiertes InSb mit einer Störstellenkonzentration von ca. 10^{17} cm^{-3} . Es wurde im horizontal gelagerten Boot durch Zonenschmelzen von InSb-Barren und durch einseitiges Erstarren von flüssigem InSb sowohl mono- als auch polykristallines Material hergestellt. An polykristallinen InSb-Barren, durch einseitiges Erstarren erhalten und mit $\approx 10^{17}$ Atomen Te je cm^3 dotiert, zeigten sich nach Schleifen und Polieren mit Diamantpaste (Korngröße bis $0,25\text{ }\mu\text{m}$) sowie nachfolgendem Ätzen während weniger Sekunden mit CP 4 (20 Volumteile HNO_3 + 15 Volumteile HF + 12 Volumteile CH_3COOH + $0,24$ Volumteile Br_2) ausgeprägte Streifen. Abb. 1 * zeigt bei vierfacher Vergrößerung die Oberseite eines solchen Stabes. Die einzelnen Streifen geben die Form der Phasengrenze fest-flüssig wieder, in der InSb aus seiner Schmelze kristallisierte; sie erstrecken sich über den gesamten Querschnitt des Barrens durch alle Kristallite. In der Mitte und am Rand der Probe sind Streifen nur schwer erkennbar; sie werden auf verschiedenen kristallographischen Flächen der InSb-Körner durch Ätzen mit CP 4 unterschiedlich sichtbar. Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt aus Abb. 1 (100-mal). Die Streifen setzen sich über Korngrenzen hinweg ohne Richtungsänderung fort, werden auf den einzelnen

kristallographisch ungleichen Flächen jedoch mehr oder minder gut sichtbar. Im weiteren Verlauf der Arbeit erwiesen sich die $\{111\}$ -Flächen für den Nachweis von Streifen mittels CP 4 am wenigsten, die dazu senkrechten, besonders $\{110\}$, am besten geeignet.

Es war eine Erfahrung, daß die Deutlichkeit des Streifenbildes durch die Stärke der Aufheizung von Schmelzen, aus denen polykristallines InSb wuchs, beeinflußt werden konnte. Deshalb wurde versucht, den Temperaturverlauf in der Schmelze und im bereits kristallisierten Material für verschiedene Heizung zu messen und die erhaltenen Temperaturgradienten den Schliffbildern unserer Halbleiterbarren gegenüberzustellen.

Apparatur und Meßanordnung

Zum einseitigen Erstarren der Schmelzen wurde eine Apparatur nach Abb. 3 verwendet. Eigenleitendes bzw. Te-dotiertes InSb wurde von einem 30 cm langen, 2,5 cm breiten und 2,0 cm hohen kastenförmigen Quarzschiff Q aufgenommen, das durch Sandstrahlen aufgeraut und nachfolgend bekohlt worden war. Das Quarzschiff befand sich in einem schwach geneigten, fahrbar angeordneten Quarzrohr R ($\phi_i = 3,6\text{ cm}$). Die Heizung des Quarzschiffes erfolgte durch einen feststehenden, gleichmäßig gewickelten Widerstandsdofen W_2 , der das Quarzrohr auf einer Länge von 33 cm umschloß. Am Ofenausgang befand sich zusätzlich ein 2 cm breiter Bandstrahler W_1 . Zur gerichteten Wärmeableitung aus der Schmelze diente ein 20 cm langer Mo-Zylinder Mo ($\phi = 3\text{ cm}$), der mit einem Ende in die Schmelze S eintauchte bzw. im zuerst erstarrten Teil des Barrens eingefroren war. Mo ist hierfür gut geeignet, da es von InSb wenig oberhalb dessen Schmelztemperatur (525°C) nicht merklich angegriffen wird. Ferner wurde das Quarzrohr unmittel-

Abbildungsunterschriften zu den Bildern auf Tafel S. 256 a.

Abb. 1. Durch Ätzen mit CP 4 sichtbar gewordene Streifen in polykristallinem InSb ($\approx 10^{17}\text{ Te/cm}^3$). Streifung wird auf kristallographisch ungleichen Flächen unterschiedlich sichtbar. Wachstumsrichtung des Barrens von links nach rechts (4-mal).

Abb. 2. Detail aus Abb. 1 (100-mal). Streifen (im Bild vertikal verlaufend) durchziehen mehrere, verschieden orientierte InSb-Kristallite ohne Richtungsänderung. CP 4 entwickelt die Streifen auf den einzelnen InSb-Körnern unterschiedlich.

Abb. 8. Streifen mit variierendem kleinem Abstand in polykristallinem InSb (10^{17} Te/cm^3), erhalten durch einseitiges Erstarren der Schmelze entsprechend Versuch 1, mit einer Geschwindigkeit von $0,30\text{ mm/min}$ (50-mal).

Abb. 9. Streifen eines Barrens, der entsprechend Versuch 1, jedoch mit einer Kristallisationsgeschwindigkeit von $1,59\text{ mm pro min}$ entstand (50-mal).

Abb. 10. Zwei verbreiterte, unscharfe Streifen (im Bild von links oben nach rechts unten verlaufend) in polykristallinem InSb, gewonnen nach Versuch 1 mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von $3,42\text{ mm/min}$ (Dunkelfeldbeleuchtung, 82-mal).

Abb. 14. Schwach ausgeprägte, doch deutlich erkennbare Streifen, im Bild vertikal über eine Korngrenze verlaufend. InSb-Barren nach Versuch 2 erhalten (50-mal).

Abb. 21. Ausgeprägte Streifen auf einer (110) -nahen Fläche eines InSb-Einkristalls (10^{17} Te/cm^3), der durch Zonenschmelzen polykristallinen Materials erhalten worden war, bei einer Länge der flüssigen Phase von $3,5\text{ cm}$ (100-mal).

Abb. 22. Analoge Fläche desselben InSb-Einkristalls ohne jede Andeutung von Streifen; dieser Teil des Kristalls wuchs aus einer Schmelze von $1,5\text{ cm}$ Länge (100-mal).

²⁵ G. W. KOMAROW u. A. R. REGEL, Solid-State Physics (russ.) 5, 773 [1963].

* Abb. 1, 2, 8 bis 10, 14, 21 und 22 auf Tafel S. 256 a.



Abb. 1.

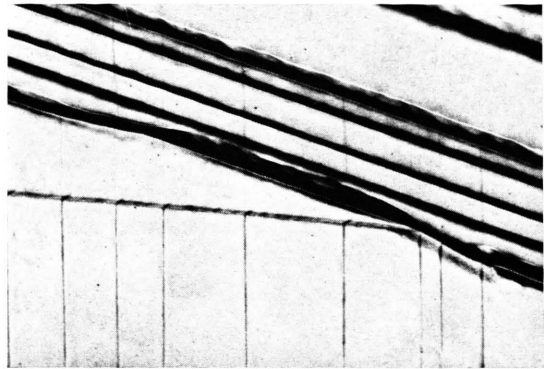


Abb. 2.

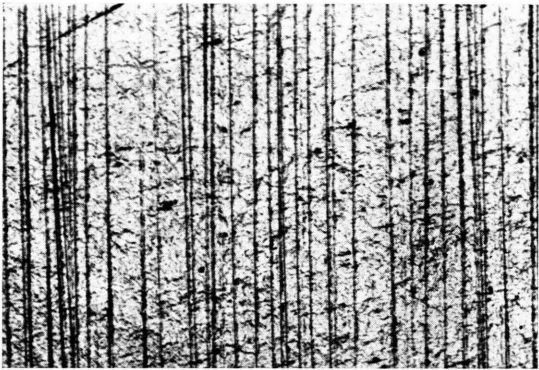


Abb. 8.

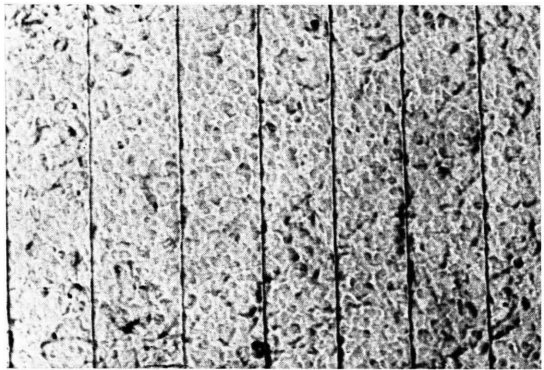


Abb. 9.

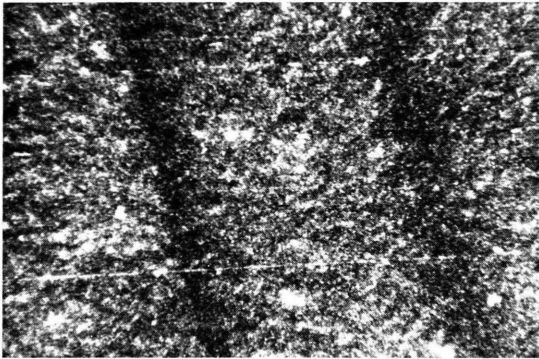


Abb. 10.

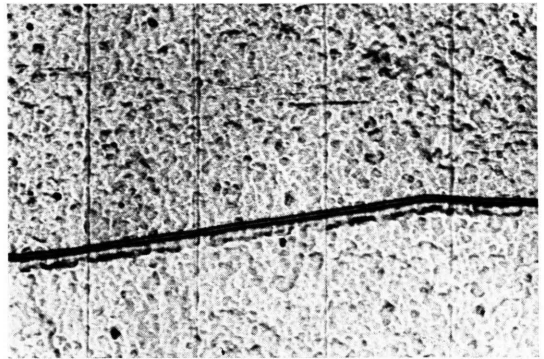


Abb. 14.

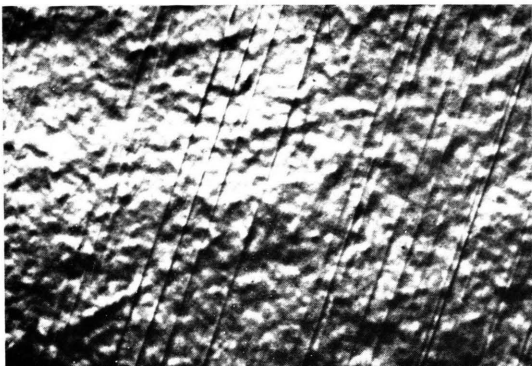


Abb. 21.

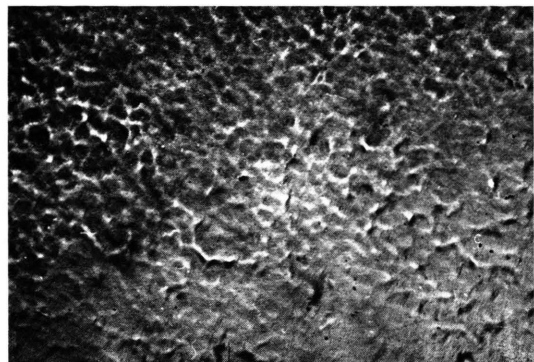


Abb. 22.

bar nach Verlassen des Ofens auf seiner Oberseite mit einem wassergekühlten Kupferdach K (30 cm lang) abgedeckt.

Temperaturmessung erfolgte mit einem Ni-NiCr-Thermoelement. Um die Temperaturverteilung in der Schmelze bzw. im erstarrten InSb sowenig wie möglich durch Wärmeableitung über das Thermoelement zu stören, wurden Drähte von 0,1 mm ϕ verwendet, die durch ein zweifach durchbohrtes Degussitrohr D von 0,8 mm ϕ geführt wurden. Die Schweißstelle des Thermopaars war durch eine kleine Degussitkappe T geschützt. Dieser „Temperatur-Fühler“ war an einem Quarzstab St befestigt, der auf zwei Böcken B aus Mo-Blech ruhte. Ein kleiner permanenter Magnet M_1 am Ende des Quarzstabes ermöglichte zusammen mit einem zweiten Magneten M_2 außerhalb der geschlossenen Apparatur eine Bewegung des Quarzstabes mit Temperaturfühler durch die Schmelze parallel zur Schiffchen-Längsachse.

Das Quarzrohr mit Thermoelement, Schiff und Mo-Zylinder wurde an einem Ende mittels einer eingeschliffenen Glaskappe G verschlossen, die zwei mit Picein abdichtbare Durchführungen F für die Drähte des Thermoelements und einen Hahn H zum Evakuieren und Spülen (Ar) der Apparatur besaß. Vor jedem Versuch wurde das Quarzrohr mit 0,5 Atm Ar gefüllt.

Die Spannung des Meß- bzw. Vergleichsthermopaars wurde je nach Größe auf einen entsprechenden Sollwert kompensiert. Die Abweichungen von diesem Sollwert wurden über ein Röhrenvoltmeter verstärkt und von einem Schreiber in Abhängigkeit von der Zeit festgehalten. Die Aufzeichnung des Schreibers ist jeweils dann während einiger Sekunden unterbrochen, wenn durch entsprechenden Temperaturgang die Kompensation der Thermospannung auf einen anderen Sollwert nötig wurde. Eine Eichung des verwendeten Ni-NiCr-Thermopaars mit einem Eichelement der Firma Heraeus, Hanau, ergab zwischen 400 und 700 °C Abweichungen von der an der Meßstelle herrschenden Temperatur von höchstens 4 °C.

Temperaturschwankungen und Streifenbildung in InSb beim einseitigen Erstarren

Die Temperaturmessungen im geschmolzenen InSb mittels der beschriebenen Meßanordnung brachten ein überraschendes Ergebnis: Das Thermoelement zeigte während beliebig langer Zeit bei konstanten äußeren Bedingungen Temperaturschwankungen der Schmelze von mehreren Graden bei etwa gleichbleibender Amplitude und konstanter Frequenz von $\approx 0,1$ Hz (Abb. 4). Es ließ sich zeigen, daß einmalige oder periodische Erschütterungen der Apparatur die beobachteten Temperaturschwankungen nicht veränderten. Ohne erkenn-

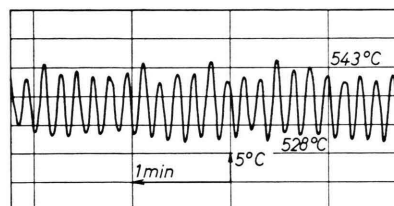


Abb. 4. Aufzeichnung des Schreibers. Bei stehendem Schiff mit Beschickung zeigt das stationäre Thermoelement in der Schmelze 2 cm vor der Phasengrenze fest-flüssig etwa 6 Temperaturschwingungen je Minute von maximal 14 °C bei konstanter mittlerer Temperatur an.

baren Einfluß waren auch die üblichen Spannungsschwankungen im Widerstandsofen; selbst bei abgeschalteter Heizung wurden, solange noch Schmelze vorhanden war, Temperaturschwankungen der beschriebenen Art beobachtet. Schließlich wurden in der Meßanordnung unserer Apparatur das Röhrenvoltmeter gegen einen üblichen Verstärker mit Schreiber Ausgang, dann gegen einen Licht-elektrischen Verstärker sowie der Schreiber ausgetauscht; periodische Temperaturschwankungen wurden jedoch nach wie vor registriert. Auch die Thermospannung, am Kompensator ohne

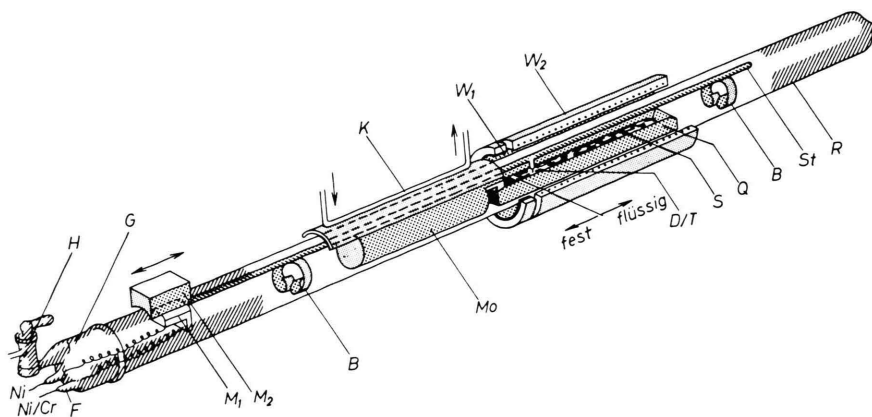


Abb. 3. Schema der Apparatur.

- Q = beheiztes Quarzschiff
- R = Quarzrohr
- W₁ = Bandstrahler
- W₂ = Widerstandsofen
- Mo = Molybdänzylinder
- S = Schmelze
- K = wassergekühltes Kupferdach
- D = Degussitrohr
- B = Molybdänhalterungen
- T = Degussitkappe zum Schutz der Schweißstelle
- St = Quarzstab
- M₁ = Magnet
- M₂ = Magnet
- G = Glaskappe
- F = Glasdurchführung für Thermoelement
- H = Hahn zum Evakuieren u. Fluten d. Apparatur

Zwischenverstärker mit Spiegelgalvanometer gemessen, zeigte Schwankungen gleicher Frequenz.

Es ist hervorzuheben, daß diese periodischen Temperaturschwankungen nicht an das Vorhandensein von bereits kristallisiertem InSb gebunden sind. Sie fanden sich auch in Schmelzen, die bis 200 °C über den Erstarrungspunkt (525 °C) erhitzt worden waren. Später fanden wir ähnliche Temperaturschwankungen auch in geschmolzenem In bei 250 °C und in Hg bei 100 °C, nicht jedoch in Wasser oder Äthylenglykol. Allgemein scheinen in geschmolzenen Halbleitern und Metallen unter konstanten äußeren Bedingungen zeitlich nicht begrenzte, periodische Temperaturschwankungen auftreten zu können. Dieser Befund und der Zusammenhang zwischen Ofenleistung, Verlauf der mittleren Temperatur in Schmelze und Kristall, Frequenz und Amplitude der Temperaturschwankungen und der Streifenbildung im kristallisierten Material wurden zunächst beim einseitigen Erstarren näher untersucht.

Bei Versuch 1 wurden, wie bei allen sonstigen Versuchen, etwa 350 g InSb im Ofen aufgeschmolzen. Das vordere, durch den Mo-Zylinder gekühlte Ende der Schmelze lag dabei am Ende der Heizzone, d. h. am Ende des Bandstrahlers. Der Meßkopf des Thermoelementes wurde 14 cm davon entfernt, etwa in der Mitte der Schmelze ca. 3 mm tief in die Flüssigkeit eingesenkt. Nach 2 h konstanter Ofenheizung (Ofenstrom 6 Amp.) war Temperaturgleichgewicht in der Apparatur eingetreten. Quarzrohr mit Quarzschiff, Beschickung und Thermoelement wurden dann über einen Motor mit konstanter Geschwindigkeit von 1,67 mm/min aus dem

Ofen gezogen. In dem Maß, wie das Schiff die Heizzone verläßt, kristallisiert die Schmelze; schließlich, nach ca. 90 min, erreicht das Thermoelement die Phasengrenze fest-flüssig und wird vom polykristallinen InSb eingeschlossen. Die vom Thermopaar während dieser Zeit gelieferte Thermospannung wurde vom Schreiber registriert. Dieser Schreiberaufzeichnung wurde die mittlere Temperatur, die mittlere Temperaturschwankung sowie ihre Frequenz entnommen. Temperatur und Temperaturschwankung wurden als Ordinate in die Abb. 5 eingetragen. Als Abszisse diente eine Zentimeter-Einteilung, deren Null-Punkt das Ende der Heizzone, d. h. das Ende des Bandstrahlers, darstellt, und deren positive Werte vom Bandstrahler aus in das Ofeninnere zählen. Eine unterbrochene Linie zeigt die Lage der Phasengrenze fest-flüssig bezogen auf den Ofen an.

Wie Abb. 5 zeigt, sank die mittlere Temperatur der Schmelze bei Versuch 1 zur Phasengrenze fest-flüssig hin um 10–20 °C/cm, im kristallisierten InSb sodann um ≈ 100 °C/cm. In der Schmelze traten dabei 7–8 Temperaturschwankungen je Minute mit einem mittleren Temperaturunterschied bis 9 °C auf. Die größten Temperaturschwankungen wurden in dem Gebiet der Schmelze registriert, das an die Stelle des größten Temperaturgradienten angrenzt, (Zentimeter 2 bis 4, Versuch 1 in Abb. 5). Läßt man den Bereich der Schmelze unmittelbar vor der Phasengrenze fest-flüssig außer Betracht, so hat man den Eindruck, daß ein wachsender Temperaturgradient eine zunehmende Temperaturschwankung bedingt. Diese Beobachtung wurde auch bei allen späteren Versuchen gemacht.

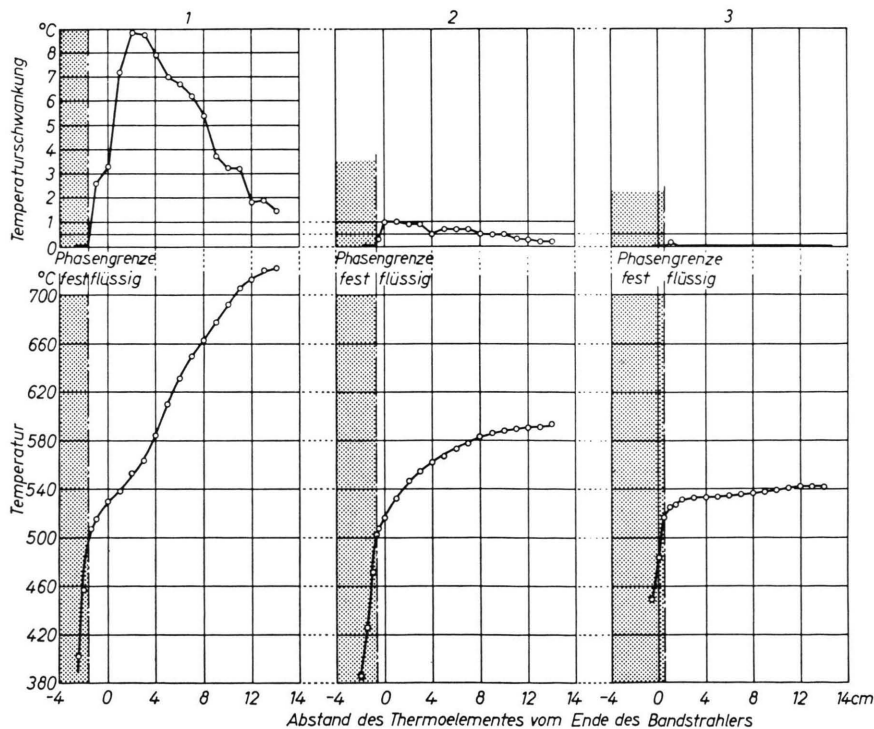


Abb. 5. Temperatur und Temperaturschwankung in Abhängigkeit von der Lage des Thermoelementes zur Heizzone (Ende des Bandstrahlers entspricht Zentimeter Null) für die Versuche

- 1) Ofenstrom 6,0 Amp.; Bandstrom ---,
- 2) Ofenstrom 4,67 Amp.; Bandstrom ---,
- 3) Ofenstrom 4,17 Amp.; Bandstrom ---.

Einen Ausschnitt aus der Schreiberaufzeichnung von Versuch 1, entsprechend Zentimeter 2 bis 3 der Abb. 5 gibt Abb. 6 wieder. Die mittlere Temperatur fällt um $\approx 10^\circ\text{C}/\text{cm}$, wobei Temperaturschwankungen von 7 bis 10°C gemessen wurden. Während der Aufzeichnung der Abb. 7 mußte die Thermospannung zweimal auf einen neuen Sollwert kompensiert werden. Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Temperaturschwankungen wenige Millimeter vor der Phasengrenze fest-flüssig in ihrer Form unregelmäßig und zusehends kleiner werden, im Bereich der Phasengrenze schließlich nur noch

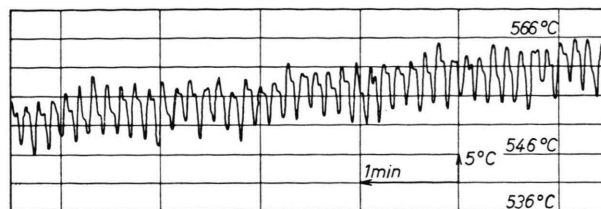


Abb. 6. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch 1. Temperaturregistrierung während Schmelze und Thermopaar aus dem Ofen gefahren wurden, entsprechend Zentimeter 2 bis 3 der Abb. 5, Versuch 1. Die Zeitachse verläuft hier wie bei allen Schreiberaufzeichnungen von rechts nach links.

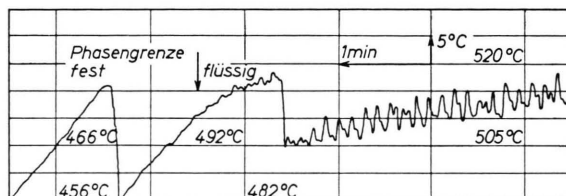


Abb. 7. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch 1. Temperaturanzeige des Thermoelements kurz bevor und nachdem es vom wachsenden InSb-Barren erreicht wurde, entsprechend Zentimeter — 2 bis — 1 der Abb. 5, Versuch 1.

$0,5 - 1^\circ\text{C}$ betragen. Das Thermoelement mißt die Temperaturschwankungen als Treppenkurve. Die waagrechten Teile dieses Temperaturverlaufs — entsprechend Zeiten wenig veränderter Temperatur — nennen wir Temperatur-Haltezeiten. Ihr zeitlicher Abstand entspricht im Mittel der zeitlichen Aufeinanderfolge der Temperaturschwankungen in der Schmelze. Temperatur-Haltezeiten sollten für den kristallisierenden Halbleiter Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit und so veränderte Aufnahme von Dotierstoff bedeuten. Ein polykristalliner InSb-Barren ($30 \times 2 \times 1 \text{ cm}^3$) mit $\approx 10^{17}$ Atomen Te je cm^3 , entsprechend Versuch 1 hergestellt, wies nach Schleifen, Polieren und Ätzen mit CP 4 ausgeprägte Streifen auf (Abb. 8).

Um den ursächlichen Zusammenhang zwischen Temperaturschwankungen in der Schmelze und Streifenbildung im kristallisierenden Halbleiter zu prüfen, wurden 5 InSb-Barren unter Bedingungen nach Versuch 1, jedoch mit Zieh- bzw. Wachstumsgeschwindigkeiten zwischen 0,3 und 3,4 mm/min, hergestellt. Entsprechende Versuche in diesem Geschwindigkeitsintervall hatten ergeben, daß der Temperaturverlauf, die Größe der

Temperaturschwankungen und ihre Frequenz bei gleicher Heizung und Kühlung nicht beeinflußt werden von der Geschwindigkeit, mit der das Quarzrohr mit Schiff und Thermoelement aus dem Ofen gezogen wird. So war zu erwarten, daß der Streifenabstand mit steigender Ziehgeschwindigkeit wächst. Die Abb. 8, 9 und 10 zeigen Streifungen jeweils der Oberseite in der Mitte der Barren, die mit Ziehgeschwindigkeiten 0,30; 1,59 und 3,42 mm/min hergestellt worden sind. Die Streifenabstände nehmen mit wachsender Ziehgeschwindigkeit zu.

Zur genaueren Auswertung wurden von jedem Exemplar die Abstände von 100 aufeinanderfolgenden Streifen unter dem Mikroskop ausgemessen. Für jede Probe wurden die Streifenabstände, beginnend mit dem kleinsten, in Gruppen eingeteilt, die jeweils um $10 \mu\text{m}$ zunehmen. Die so ermittelte Häufigkeitsverteilung der Streifenabstände zeigt Abb. 11. Die schraffierten Intervalle der Abb. 11 sind Streifenabstände, die nach dem Quotienten aus Zieh- bzw. Wachstumsgeschwindigkeit der Barren (0,30; 0,64; 1,59; 2,47 und 3,42 mm/min)

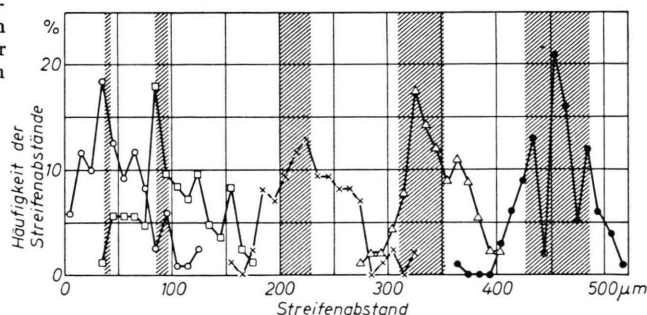


Abb. 11. Häufigkeitsverteilung von jeweils 100 Streifenabständen in 5 polykristallinen InSb-Barren, erhalten nach Versuch 1, jedoch mit Kristallisationsgeschwindigkeiten von 0,30, 0,64, 1,59, 2,47 und 3,42 mm/min. Die schraffierten Intervalle sind die Streifenabstände, die aus dem Quotienten von Ziehgeschwindigkeit und Temperaturschwingungs-Frequenz (7 bis 8 Schwingungen je Minute) erwartet werden konnten.

und Frequenz der Temperaturschwankung (7–8 Schwingungen je Minute) erwartet wurden. Jede der fünf Proben besaß ein schwach ausgeprägtes Häufigkeits-Maximum der Streifenabstände im berechneten Intervall, daneben traten Abweichungen auf. Sie sind unter anderem auf nachgewiesene, ungleichförmige Bewegung des Quarzrohres mit Beschickung durch den Ziehmotor zurückzuführen.

Herauszuheben ist Probe 5, die bei einer Ziehgeschwindigkeit von 3,42 mm/min beginnendes dendritisches Wachstum aufwies. Diese Probe zeigte verbreiterte, bereits verwaschene Streifen (Abb. 10). In InSb-Barren, die noch schneller wuchsen, konnten durch Ätzen keine Streifen mehr nachgewiesen werden. Ein Ergebnis, das den Befund RUPPRECHTS¹¹ erläutert, der durch Messung der Widerstandserhöhung im Magnetfeld bei Proben, die mit 4 mm/min kristallisiert waren, keine flächenhaften Inhomogenitätsbereiche mehr fand.

In einer weiteren Reihe wurde versucht periodische Temperaturschwankungen der Schmelze, die Ursache

der Streifenbildung in unseren polykristallinen InSb-Barren, zu unterdrücken. Bei Verkleinerung des Ofenstroms sank der mittlere Temperaturgradient der Schmelzen und mit ihm die mittlere Amplitude der Temperaturschwankung.

Bei Versuch 2 mit einem Ofenstrom von 4,67 Amp. mußte der Bandstrahler aufgeheizt werden, um ein Zurückweichen der Phasengrenze fest-flüssig in das Ofeninnere zu verhindern. Die Ziehgeschwindigkeit für Quarzrohr mit Schiff und Thermoelement betrug 1,67 mm pro min. Die Auswertung der Schreiberaufzeichnung bei diesem Versuch gibt Abb. 5. Die verringerte Heizleistung des Ofens flacht den Temperaturverlauf längs der Schmelze ab; der Temperaturgradient bleibt bis 2 cm vor der Phasengrenze $< 10^\circ\text{C}/\text{cm}$, die Temperaturschwankungen betragen im Mittel weniger als 1°C . Die Form der Temperaturschwingung ist unregelmäßig; ein Beispiel ist Abb. 12, entsprechend Zentimeter 1 bis 2 der Abb. 5, Versuch 2.

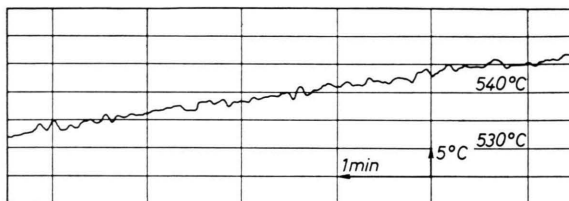


Abb. 12. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch 2. Unregelmäßige, kleinere Temperaturschwankungen von $0,5 - 2^\circ\text{C}$ der Schmelze entsprechend Zentimeter 1 bis 2 der Abb. 5, Versuch 2.

Trotz geringer Temperaturschwankungen in der Schmelze und schwach ausgeprägter Temperatur-Haltezeiten im Bereich der Phasengrenze fest-flüssig mißt das stationäre Thermoelement bei unbewegtem Schiff in der Schmelze unmittelbar am bereits kristallisierten InSb periodische Temperaturänderungen bis $0,5^\circ\text{C}$, Abb. 13. Sie reichen aus, das aus dieser Schmelze erstarrende Material mit Streifen zu versehen. Abb. 14 zeigt zwei benachbarte Kristallite mit schwachen, doch deutlich erkennbaren Streifen.

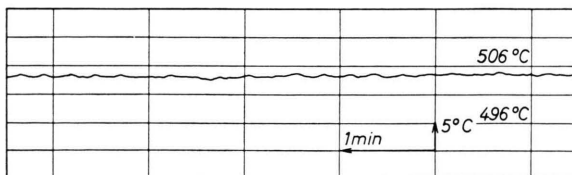


Abb. 13. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch 2. Temperaturregistrierung bei unbewegtem Schiff mit Beschickung und stationärem Thermoelement unmittelbar vor der Phasengrenze fest-flüssig in der InSb-Schmelze. Geringe Temperaturschwankungen bis $0,5^\circ\text{C}$.

Erst im Versuch 3 bei einem Ofenstrom von 4,17 Amp., zusätzlicher Heizung durch den Bandstrahler sowie Ziehgeschwindigkeit von 1,67 mm/min sank der mittlere Temperaturgradient in der Schmelze unter $2^\circ\text{C}/\text{cm}$;

periodische Temperaturschwankungen konnten nicht mehr nachgewiesen werden, Abb. 5, Versuch 3. Die Schreiberaufzeichnung der Abb. 15 zeigt einen flachen Temperaturabfall in der Schmelze (entsprechend Zentimeter 7 bis 8 in Abb. 5, Versuch 3) ohne periodische

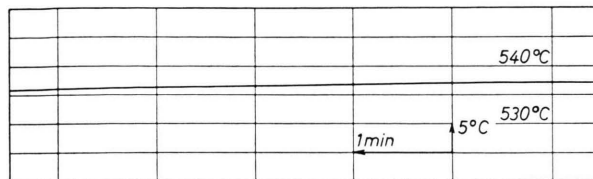


Abb. 15. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch 3. Temperaturgradient von $1^\circ\text{C}/\text{cm}$ entsprechend Zentimeter 7 bis 8 der Abb. 5, Versuch 3, keine Temperaturschwankungen.

Temperaturänderung. Die Temperaturregistrierung im Bereich der Phasengrenze fest-flüssig gibt Abb. 16 wieder. Es treten keine Temperaturschwankungen auf, die Temperatur fällt praktisch monoton; in der Phasengrenze selbst wird der Temperaturgradient steiler, es

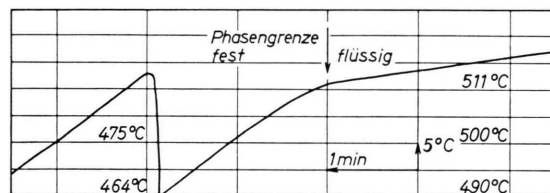


Abb. 16. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch 3. In der Nähe der Phasengrenze fest-flüssig zeigt die Schmelze keine Temperaturschwankungen, es werden keine Temperatur-Haltezeiten beobachtet.

werden jedoch keine Temperatur-Haltezeiten beobachtet. Polykristallines InSb mit $\approx 10^{17}$ Atomen Te je cm^3 , das unter den Bedingungen des Versuches 3 mit einer Ziehgeschwindigkeit von 1,59 mm/min gewonnen wurde, enthielt keine Streifen, die durch Ätzen mit CP 4 sichtbar geworden wären.

Die beschriebenen drei Versuche sind eine Auswahl aus einer Reihe von Experimenten, die entsprechende Ergebnisse lieferten.

Temperaturschwankungen und Streifenbildung in InSb beim Zonenschmelzen

Versuche haben ergeben, daß Amplitude und Frequenz der beobachteten Temperaturschwankungen in einem Bereich von 10–30 cm unabhängig sind von der Länge der Flüssigkeitssäule, sofern Temperatur und Gradient an der Meßstelle konstant gehalten werden. Untersucht man Temperaturverlauf und Temperaturschwankungen in Schmelzen von InSb, die kürzer als 10 cm sind, wie sie z. B. beim Zonenschmelzen auftreten, so zeigt sich, daß trotz erheblicher Temperaturgradienten, Temperaturschwankungen der Schmelze und Streifungen im festen Material vermieden werden kön-

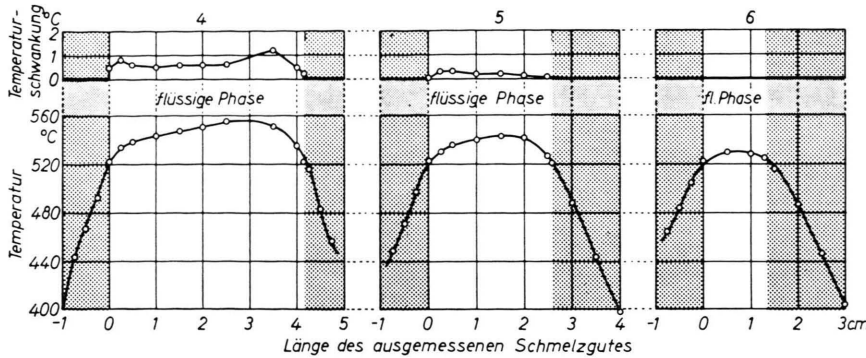


Abb. 17. Temperatur und Temperaturschwankung längs der Schmelzzone und im angrenzenden Festkörper für die Versuche

- 4) Heizstrom 21,5 Amp.; Zonenlänge 4,2 cm;
- 5) Heizstrom 19,5 Amp.; Zonenlänge 2,6 cm;
- 6) Heizstrom 18,5 Amp.; Zonenlänge 1,3 cm.

nen, wenn nur die Länge der flüssigen Zone kurz genug gewählt wird.

Zur Untersuchung der Verhältnisse bei Zonenschmelzen diente die schon beschriebene Meßanordnung sowie eine Apparatur, die bis auf geringe Abänderungen der beschriebenen Anordnung gleicht. So wurde als Heizquelle ein Ringstrahler benutzt; die Kühlung des kristallisierenden Halbleiters wurde nicht wie beim einseitigen Erstarren durch einen Mo-Block und ein gekühltes Kupferdach unterstützt. Weiter hatte das Schiff mit Schmelzgut die Form eines Halbzylinders ($\phi_i = 20$ mm). Auch war die Apparatur bis 13° gegen die Horizontale geneigt, um Stofftransport der wandernden Zone zu mindern. Für die Versuche wurde geschmolzenes InSb einseitig erstarrt, wobei das Thermoelement von der festen Phase eingeschlossen wurde. Nachfolgend wurden Quarzrohr und Beschickung mit einer Geschwindigkeit von 0,8 mm/min durch den geheizten Ringstrahler gezogen. Die Länge der geschmolzenen Zone konnte durch die Heizleistung des Ringstrahlers variiert werden.

Die Abb. 17 ist die Auswertung der Schreiberaufzeichnungen für die Versuche 4–6. Sie wurden bei einem Strom im Ringstrahler von 21,5, 19,5 und 18,5 Amp. durchgeführt. Die Länge der Schmelzzone betrug 4,2, 2,6 und 1,3 cm. Für alle drei Versuche ergibt Abb. 17 einen weitgehend ähnlichen Temperaturverlauf, so daß ein Zusammenhang zwischen Temperaturschwankungen und Temperaturgradienten nicht ersichtlich ist. Beim Zonenschmelzen, d. h. bei kurzer Flüssigkeitssäule, scheint die Länge der Schmelze für die Entstehung von periodischen Temperaturschwankungen und damit Streifenbildung im kristallisierenden Material maßgebend zu

sein. So zeigte das Thermoelement in Versuch 4 sofort periodische Temperaturschwankungen an, als es von der Schmelzzone (Länge = 4,2 cm) erreicht wurde. Kurze Zeit später betrug die mittlere periodische Temperaturänderung bereits 1°C (Abb. 18). Ein entsprechendes Bild ergibt die Schreiberaufzeichnung dieses Versuches für den Zeitraum, in dem das Thermoelement vom kristallisierenden InSb wiederum eingeschlossen wurde (Abb. 19): Unregelmäßige Temperaturschwankungen (8 bis 9 je Minute) mit abnehmender Amplitude bei Annäherung an die Phasengrenze fest-flüssig, sowie ausgeprägte Temperatur-Haltezeiten beim Erreichen der festen Phase.

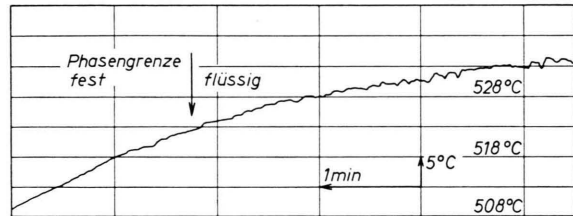


Abb. 19. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch 4. Das Thermoelement mißt bei Annäherung an die Phasengrenze fest-flüssig abnehmende Temperaturschwankungen, sowie ausgeprägte Temperatur-Haltezeiten, während es vom kristallisierenden InSb eingeschlossen wird. Aufzeichnung entsprechend Zentimeter -0,2 bis 0,3 der Abb. 17, Versuch 4.

Wird der Strom im Ringstrahler vermindert und damit die Länge der flüssigen Phase, so werden die Temperaturschwankungen zusehends kleiner. Bei einer Länge der Schmelzzone von 2,6 cm (Abb. 17, Versuch 5) beträgt die mittlere Temperaturänderung ca. $0,4^\circ\text{C}$ bei 6–7 Schwingungen je Minute; Temperatur-Haltezeiten im Bereich der Phasengrenze fest-flüssig sind eben noch nachzuweisen. Wird schließlich die Schmelzzone kürzer als 2 cm, so werden weder periodische Temperaturschwankungen noch Temperatur-Haltezeiten beobachtet. Abb. 20 zeigt für Versuch 6 (Länge der flüssigen Phase 1,3 cm) die Schreiberaufzeichnung für die Zeit, als das Thermoelement sich der festen Phase näherte und von ihr eingeschlossen wurde: Es mißt einen monotonen Temperaturabfall, der in der festen Phase steiler verläuft als in der flüssigen.

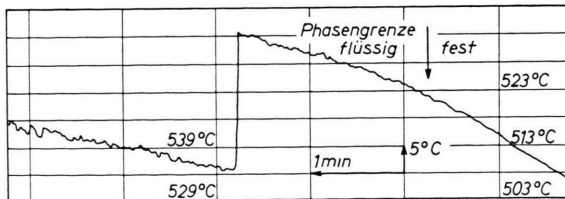


Abb. 18. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch 4. Temperaturanstieg, während sich die Schmelzzone (Länge 4,2 cm) dem im festen InSb eingeschlossenen Thermoelement nähert und es schließlich erreicht. Schreiberaufzeichnung entsprechend Zentimeter 3,8 bis 4,3 der Abb. 17, Versuch 4.

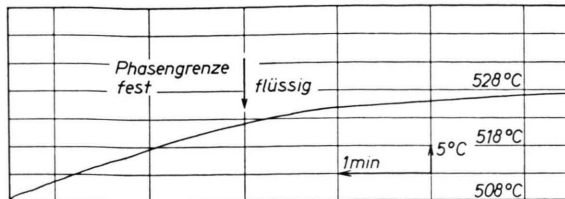


Abb. 20. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch 6. In einer Schmelzzone mit der Länge 1,3 cm mißt das Thermolement keine Temperaturschwankungen. Vor der Phasengrenze fest-flüssig (entsprechend Zentimeter $-0,2$ bis $0,3$ der Abb. 17, Versuch 6) fällt die Temperatur der Schmelze monoton.

In der beschriebenen Apparatur gelingt es, InSb einkristallin zu erhalten, sofern Schlackenbildung und Benetzung der Schiffchenwand mit flüssigem InSb durch geeignete Maßnahmen verhindert werden. Wir nahmen deshalb die Gelegenheit wahr, beim Zonenschmelzen die Schlibbilder von Einkristallen unseren Temperaturmessungen gegenüberzustellen.

Ein 35 cm langer InSb-Einkristall, mit 10^{17} Te/cm³ dotiert, war in seiner einen Hälfte mit einer Schmelzzone von 1,5 cm Länge gezogen worden. Nachfolgend wurde der Heizstrom im Ringstrahler erhöht, so daß der Kristall in seiner anderen Hälfte aus einer 3,5 cm langen Schmelzzone weiterwuchs. Wie die Temperaturmessungen in kurzen und langen Schmelzonen erwarten ließen, waren auf kristallographisch gleichen, $\{110\}$ -nahen Flächen, in der zweiten Hälfte des Kristalls ausgeprägte (Abb. 21), in der ersten keine Streifen vorhanden (Abb. 22).

Der Nachweis inhomogenen Te-Einbaus in InSb durch Ätzen der polierten Flächen mit CP 4 gelang nur bis zu einer Störstellenkonzentration von $3 \cdot 10^{16}$ cm⁻³. Zur Erkennung der inhomogenen Verteilung von Rest-Verunreinigungen in einem hochreinen InSb-Einkristall (Störstellenkonzentration $N_D - N_A = 6 \cdot 10^{13}$ cm⁻³), mußten physikalische Messungen benutzt werden. Der Kristall war ebenfalls in seiner einen Hälfte aus einer kurzen, 1,8 cm langen Schmelzzone entstanden, während die andere Hälfte aus einer 3,5 cm langen Zone kristallisierte. Aus beiden Hälften wurden parallel und senkrecht zur Ziehrichtung Stäbchen ($17 \times 1,7 \times 1,7$ mm³) herausgeschnitten. An ihnen wurde bei 78 °K die Widerstandsänderung in einem Magnetfeld von 6000 Gauß gemessen in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Stromrichtung und Richtung der magnetischen Induktion. Die Meßproben aus der 1. Hälfte des Kristalls, die mit kurzer Schmelzzone und somit ohne periodische Temperaturänderungen erhalten worden war, erwiesen sich insofern als isotrop, als die Größe der Widerstandsänderung in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Strom und Magnetfeld für beide Proben, parallel und senkrecht zur Wachstumsrichtung des Kristalls, gleich war (Abb. 23). Anders die Proben aus der 2. Hälfte des Kristalls. Infolge der längeren Schmelzzone war der Kristall hier aus einer Schmelze mit periodischen Temperaturänderungen gewachsen. Die Widerstandserhöhung im Magnetfeld ist anisotrop. Sie ist nach Art und Größe verschieden, wenn die Meßprobe einmal parallel, dann

senkrecht zur Ziehrichtung aus dem Kristall genommen wird (Abb. 24). Dieser Effekt ist nach RUPPRECHT et al.¹¹ immer dann zu erwarten, wenn ein Kristall schichtweisen Einbau von Störstellen aufweist.

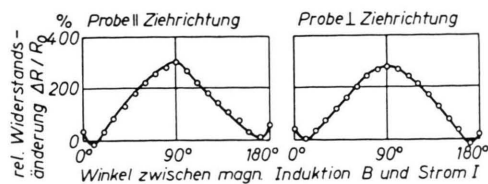


Abb. 23. Widerstandsänderung im Magnetfeld bei 78 °K zweier InSb-Proben, die parallel und senkrecht zur Wachstumsrichtung aus einem hochreinen Einkristall ($N_D - N_A = 6 \cdot 10^{13}$ cm⁻³) genommen worden waren. Der Kristall war im untersuchten Teil aus einer kurzen Schmelzzone (1,8 cm) gewachsen.

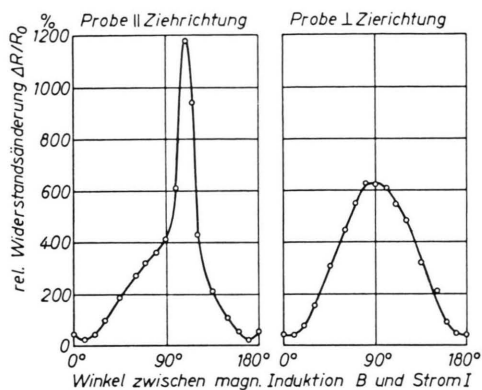


Abb. 24. Widerstandsänderung im Magnetfeld bei 78 °K zweier Proben, die parallel und senkrecht zur Wachstumsrichtung aus demselben hochreinen InSb-Einkristall aus einem Stück herausgeschnitten wurden, das aus einer langen Schmelzzone (3,5 cm) kristallisiert war.

Diskussion

Temperaturmessungen haben ergeben, daß in geschmolzenem InSb, In und Hg unter konstanten äußeren Bedingungen periodische Temperaturschwankungen entstehen können. In flüssigem InSb dann, wenn ein Temperaturgradient > 2 °C/cm vorliegt und die Schmelze in seiner Richtung länger 2 cm ist.

Die Amplitude der Temperaturschwankung scheint mit wachsendem Temperaturgradienten zuzunehmen. Die Form des Temperaturverlaufs der gesamten InSb-Schmelze in Abhängigkeit von der Zeit bedarf weiterer Untersuchung. Unbekannt ist, welcher Vorgang die Entstehung periodischer Temperaturschwankungen bewirkt. Da sie nur in Schmelzen von Halbleitern und Metallen bei ausreichender Länge der flüssigen Phase beobachtet wurden, vermuten

wir, daß sie immer dann entstehen, wenn Wärmefluß in einer Richtung in vergleichbarer Menge durch Stofftransport (z. B. Konvektion) und Wärmeleitung stattfindet.

Bei den gewählten Versuchsbedingungen wurde stets gefunden, daß InSb unterkühlt aus seinen Schmelzen kristallisierte (Schmp. von InSb = $525 \pm 5^\circ\text{C}$ ²⁶). Die Unterkühlung nahm beim einseitigen Erstarren mit sinkendem Temperaturgradienten im Bereich der Phasengrenze fest-flüssig ab; in der Reihenfolge der Versuche 1–3 betrug sie ca. 27, 21 und 13°C . Beim Zonenschmelzen wurden in der Nähe der Phasengrenze fest-flüssig, in der die Kristalle wuchsen, weitgehend ähnliche Temperaturgradienten gemessen; die Unterkühlung der kristallisierenden Schmelzen war praktisch gleich und betrug bei den Versuchen 4–6 etwa 3, 1 und 3°C . Streifenbildung erfolgte bei einer Unterkühlung der kristallisierenden Schmelzen von 27, 21, 3 und 1°C (Versuch 1, 2, 4 und 5), wäh-

rend aus Schmelzen, die 13 und 3°C unterkühlt waren, (Versuche 3 und 6) Kristalle ohne Streifen wuchsen. Somit kann die Entstehung von Streifen in kristallisierendem InSb nicht auf der beobachteten Unterkühlung seiner Schmelzen beruhen.

Schichtweiser Einbau von Fremdstoffen in mono- oder polykristallinem InSb wurde jedoch immer dann nachgewiesen, wenn der Halbleiter mit einer Wachstumsgeschwindigkeit $\leq 3,4 \text{ mm/min}$ aus Schmelzen kristallisierte, die periodische Temperaturschwankungen sowie im Bereich der Phasengrenze fest-flüssig Temperatur-Haltezeiten aufwiesen.

Wir nehmen daher an, daß periodische Temperaturschwankungen der Schmelzen in allen bislang beschriebenen, parallel zur Phasengrenze fest-flüssig periodisch inhomogenen Metallen oder Halbleitern die Ursache für Streifenbildung waren, sofern das Material durch Zonenschmelzen oder gerichtetes Erstarren bei konstanten äußeren Bedingungen entstanden ist.

Herrn H. SCHÖNWALD danken wir für die Widerstandsmessungen an unseren Proben im Magnetfeld.

²⁶ K. F. HULME u. J. B. MULLIN, *Solid State Electr.* **5**, 216 [1962].