

Gefügestörungen im kristallisierenden Eutektikum InSb–NiSb durch periodische Temperaturschwankungen der Schmelze

A. MÜLLER und M. WILHELM

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG in Erlangen

(Z. Naturforschg. 20 a, 1190–1196 [1965]; eingegangen am 15. Juni 1965)

Periodische Temperaturschwankungen können in InSb–NiSb-Schmelzen eutektischer Konzentration bei konstanter Heizung und Kühlung entstehen.

Es wird nachgewiesen, daß periodische Temperaturschwankungen der Schmelze während der Kristallisation Ursache für Scharen von Gefügestörungen etwa senkrecht zur Wachstumsrichtung des Eutektikums sind. Die Kristallisationsbedingungen für gleichmäßige Ausbildung des Gefüges werden angegeben.

In jüngster Zeit sind eine Reihe binärer Eutektika bekannt geworden, in denen Schwermetallphasen und A^{III}B^V-Verbindungen Gefügebestandteile sind^{1–3}. InSb, GaSb und InAs bilden jeweils die Matrix, in die Schwermetallphasen in meist nadeliger Form eingelagert sind. Werden die Eutektika durch gerichtete Kristallisation ihrer Schmelzen gewonnen, so zeichnen sich die Gefüge durch Ausrichtung der Nadelkristalle aus. Diese Ordnung eines eutektischen Gefügebestandteils verursacht anisotrope physikalische Eigenschaften des Materials^{1, 4, 5}. Sowohl für die physikalische Untersuchung als auch zur technischen Nutzung der anisotropen Eigenschaften dieser Eutektika müssen ihre Gefüge möglichst ungestört sein. Es ist unerlässlich, daß nadelige Gefügebestandteile in der Halbleiter-Matrix gleichmäßig verteilt und ausgerichtet sind. Diese Arbeit behandelt eine Gefügestörung, die Streifung im Eutektikum genannt wird. Man versteht darunter periodisch sich wiederholende Mißbildungen oder Unterbrechungen des Gefüges längs paralleler Flächen. Als typisches Beispiel ist das Eutektikum InSb–NiSb untersucht worden.

Bei gerichteter Kristallisation durch Normal-erstarren von InSb–NiSb-Schmelzen eutektischer Konzentration oder durch Zonenschmelzen von InSb–NiSb-Barren erhält man unter üblichen, nicht näher kontrollierten thermischen Bedingungen meist Polykristalle, die erheblich gestreift sind. Abb. 1 * zeigt einen solchen Barren. Die Streifen sind

durch Ätzen mit CP 4 (20 Volumteile HNO₃ + 15 Volumteile HF + 12 Volumteile CH₃COOH + 0,24 Volumteile Br₂) sichtbar gemacht worden. Sie bilden eine dichte Folge von zueinander annähernd parallelen Flächen, welche die Lage und Form der Phasengrenze fest–flüssig während der Kristallisation des entsprechenden Festkörperlereiches wiedergeben.

Ein ähnliches Bild kennt man von Te-dotiertem InSb mit periodisch sich wiederholenden, flächenhaften Dotierungsschwankungen⁶. Diese Dotierungsschwankungen oder die rhythmische Veränderung des Verteilungskoeffizienten für Te in InSb werden durch die periodisch sich ändernde Kristallisationsgeschwindigkeit beim Erstarren von InSb-Schmelzen hervorgerufen. Als Ursache für die ungleichmäßige Wachstumsgeschwindigkeit des Halbleiters sind periodische Temperaturschwankungen der Schmelze bei konstanten äußeren Bedingungen erkannt worden. Sobald InSb-Schmelzen Temperaturgradienten > 2 °C/cm aufweisen und in der Richtung des Gradienten länger als 2 cm sind, werden Temperaturschwankungen beobachtet, deren Amplitude mit steigendem Gradienten wächst. Maßgebend ist der Temperaturgang im Inneren der Schmelze, wenigstens 2 cm von der Phasengrenze fest–flüssig entfernt.

Unmittelbar vor ihr in der Schmelze sinken die Amplituden von Temperaturschwankungen der beschriebenen Art auch bei steilem Temperaturgradienten. Die Temperaturschwankungen in der Phasen-

¹ H. WEISS u. M. WILHELM, Z. Phys. **176**, 399 [1963].

² A. MÜLLER u. M. WILHELM, Die Eutektika InSb–NiSb, InSb–FeSb, InSb–MnSb und InSb–CrSb, J. Phys. Chem. Solids, im Druck.

³ A. MÜLLER u. M. WILHELM, Die Eutektika GaSb–CrSb, GaSb–FeGa_{1,3}, GaSb–CoGa_{1,3}, InAs–CrAs und InAs–FeAs, J. Phys. Chem. Solids, im Druck.

⁴ H. WAGINI u. H. WEISS, Solid State Electron. **8**, 241 [1965].

⁵ B. PAUL, H. WEISS u. M. WILHELM, Solid State Electron. **7**, 835 [1964].

* Abb. 1 und 10–17 auf Tafel S. 1192 a, b.

⁶ A. MÜLLER u. M. WILHELM, Z. Naturforschg. **19 a**, 254 [1964].



grenze fest-flüssig können etwa $0,1^{\circ}\text{C}$ oder darunter betragen. Sie reichen jedoch aus, dem Halbleiter rhythmisches Wachstum aufzuzwingen.

Das Auftreten periodischer Temperaturschwankungen in InSb-Schmelzen ist unabhängig von der Anwesenheit eines wachsenden Kristalls. Es dürfte sich um eine besondere Art der Wärmeleitung in der Schmelze handeln. Es liegt nahe, für InSb-Schmelzen mit 1,8 Gew.-Proz. NiSb (eutektische Konzentration) ebenfalls pulsierenden Wärmetransport durch die Schmelze anzunehmen. Die in Abb. 1 gezeigten Gefügestörungen wären dann auf periodisch sich ändernde Kristallisationsgeschwindigkeit des Eutektikums zurückzuführen.

Wir haben diese Annahme mit einer Versuchsreihe nachgeprüft, die jener der zitierten Arbeit⁶ weitgehend analog ist. Die Schmelzen des Eutektikums erstarrten einseitig. Weiter wurden Barren des Eutektikums durch Zonenschmelzen gerichtet kristallisiert. Gleichzeitig wurde mit empfindlichen Thermoelementen der Temperaturverlauf in der flüssigen und festen Phase bestimmt. Die so gewonnenen Temperatur-Werte haben wir den Schlibbildern der erhaltenen Halbleiter gegenübergestellt.

Versuchsanordnung

Zur Herstellung des Eutektikums wurde bei Zimmertemperatur eigenleitendes InSb verwendet. NiSb wurde aus den Elementen Sb (99,9999%, Unterharzer Berg- und Hüttenwerke GmbH) und Ni (99,995%, Koch Light Laboratories, Ltd., England) durch Schmelzen unter Argon und nachfolgend gerichtetes Erstarren synthetisiert. Nachreinigung von NiSb erfolgte durch wiederholtes Zonenschmelzen. Beide Komponenten wurden in Mengen gemäß der eutektischen Konzentration (1,8 Gew.-Proz. NiSb) in bekohlten, kastenförmigen Quarzbooten (30 cm lang, 2,5 cm breit, 2 cm hoch) unter Argon geschmolzen. Die homogenen Schmelzen erstarrten gerichtet. So hergestellte Barren wiesen ausschließlich eutektische Struktur auf.

Die Versuche wurden mit InSb–NiSb-Stäben von ca. 350 g angestellt. Temperaturmessung und Versuchsanordnung zum Zonenschmelzen bzw. einseitigen Erstarren sind früher eingehend beschrieben worden⁶. Sie sollen hier nur kurz angedeutet werden. Das Quarzboot mit der Beschickung befand sich in einem horizontal gelagerten Trägerrohr aus Quarz, das mit Hilfe eines Motors bewegt werden konnte. Auf einem Teil seiner Länge war das Quarzrohr bei Versuchen zum einseitigen Erstarren von einem Rohrfen (Widerstandsheizung) umgeben. Für das Zonenschmelzen wurde ein bandförmiger Widerstandsheizter verwendet. Zur Einstellung bestimmter Temperaturgradienten in der

InSb–NiSb-Schmelze sowie zur Ebnung der Phasengrenze fest–flüssig während der Versuche dienten geeignete Kühlvorrichtungen.

Die Temperatur wurde mit einem Ni–NiCr-Thermoelement (Drahtdurchmesser 0,1 mm) gemessen, das in ein Degussitrohr (\varnothing 0,8 mm) eingeführt worden war. Dieser Temperaturfühler war an einer Quarzstange befestigt, die mit Hilfe zweier Permanentmagnete eine Bewegung des Thermoelementes durch die Schmelze in Längsrichtung des Quarzbootes erlaubte. Die Spannung des Thermoelementes 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 Schreiberaufzeichnungen waren immer dann während weniger Sekunden unterbrochen, wenn durch entsprechenden Temperaturgang die Kompensation der Thermospannung auf einen anderen Sollwert nötig wurde. Die Eichung des Thermoelementes wurde mit einem Eichelement der Firma Heraeus, Hanau, vorgenommen, für das eine Genauigkeit von 0,5% der angezeigten Temperatur, ein Fehler jedoch von wenigstens 2°C angegeben worden war.

Zur mikroskopischen Untersuchung des eutektischen Gefüges wurde der Halbleiter auf SiC-Papier geschliffen und mit Diamantpaste verschiedener Körnung (kleinster Korndurchmesser $0,25\text{ }\mu\text{m}$) auf Pellonscheiben vorpoliert. Daran schloß sich eine kurzzeitige, polierende Ätzung mit einer Suspension von Aerosil in einer Mischung von 10 ml 2-n. FeCl_3 -Lösung, 40 ml H_2O und 50 ml Glykol an. Als Polierunterlage wurde Poliersamt verwendet („Microcloth“ der Firma J. Wirtz, Düsseldorf).

Temperaturschwankungen in InSb–NiSb-Schmelzen eutektischer Konzentration beim einseitigen Erstarren und Zonenschmelzen

Temperaturmessungen in InSb–NiSb-Schmelzen eutektischer Konzentration liefern ein Ergebnis, das im wesentlichen dem gleich ist, das an InSb-Schmelzen gewonnen worden ist⁶.

Unter konstanten Heiz- und Kühlbedingungen können in InSb–NiSb-Schmelzen periodische Temperaturschwankungen entstehen, die nicht an das Vorhandensein eines wachsenden Kristalls gebunden, sondern auf periodisch sich ändernden, pulsierenden Wärmetransport durch die Schmelze zurückzuführen sind. An vier Versuchen beim einseitigen Erstarren werden Versuchsdurchführung und Meßdaten erläutert.

Bei allen Versuchen befand sich das Quarzboot mit der Beschickung zunächst in der Heizzone des Rohrfens. Nach Schmelzen des Halbleiters wurde der Ofen auf die gewünschte Leistung geregelt. Nach

etwa 3 Stunden war in der Apparatur Temperaturgleichgewicht eingetreten. Das Thermoelement wurde dann bei den Versuchen II und IV in Schritten von 1 cm durch die Schmelze in Richtung zur Phasengrenze fest-flüssig bewegt. Nach jedem Schritt wurde vom Schreiber die Temperatur registriert. Von dem in Abb. 2 durch einen Startpfeil gekennzeichneten Punkten an wurde das Quarzrohr mit Beschickung und Thermoelement mit bestimmter, konstanter Geschwindigkeit aus der Heizzone gefahren. Die Schmelze erstarrte dabei im gleichen Maß, in dem die Beschickung den Ofen verließ. Schließlich erreichte der kristallisierende Halbleiter das Thermoelement und schloß es ein. Den Schreiberaufzeichnungen wurden die mittleren Temperaturen, die mittlere Größe der Temperaturschwankungen und ihre Frequenz entnommen. Diese Daten ergaben über cm-Skalen aufgetragen die Abb. 2. Der Nullpunkt jeder Skala fällt mit der Phasengrenze fest-flüssig während der Versuche zusammen. Sie lag ohne Bewegung der Beschickung bei allen Versuchen in der Nähe des Ofeneingangs und veränderte ihre Lage beim Ausfahren des Quarzbootes nur geringfügig.

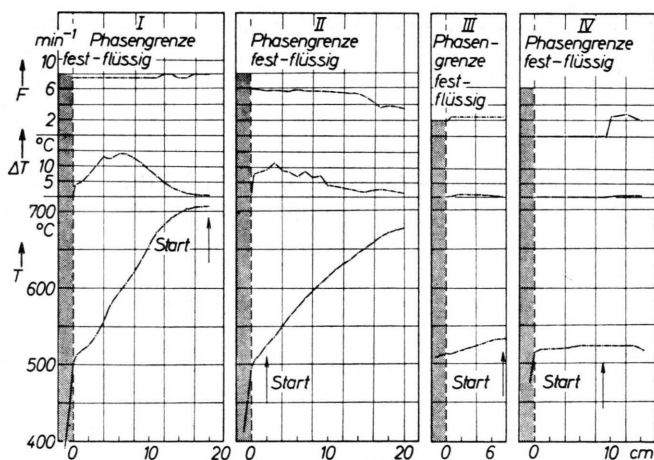


Abb. 2. Temperatur T , Temperaturschwankung ΔT und ihre Frequenz F in Abhängigkeit von der Entfernung zur Phasengrenze fest-flüssig für vier Versuche beim einseitigen Erstarren. Die Kristallisationsgeschwindigkeit betrug zwischen Startpfeil und Phasengrenze für die Versuche I, II und IV 1,67; für Versuch III 0,17 mm/min.

Man entnimmt der Abb. 2, daß in der Reihe der Versuche I–IV der Temperaturverlauf in der Schmelze und im Festkörper an Steilheit verliert, schließlich in Versuch IV unter $2^\circ\text{C}/\text{cm}$ absinkt.

Mit dem flacher werdenden Temperaturgefälle dieser Reihe geht eine Verminderung der beobach-

teten Höchstwerte von Temperaturschwankungen einher. Sie betragen bei den Versuchen I–IV 14° , 11° , 1° und $0,5^\circ$. Betrachtet man den Temperaturverlauf und die Mittelwerte der Temperaturschwankungen genauer, so fällt die gleichsinnige Veränderung von Temperaturgradient und Größe der Temperaturschwankungen auch beim einzelnen Versuch auf. Auszunehmen ist dabei stets der in Nähe der Phasengrenze fest-flüssig befindliche Bereich. Er reicht vom Kristall bis etwa 0,5 cm in die Schmelze. Unabhängig vom Temperaturgradienten nehmen hier die Amplituden der Temperaturschwankungen bei Annäherung an die Phasengrenze schnell ab. Sie betragen bei den Versuchen I und II am wachsenden Kristall noch etwa $0,5^\circ\text{C}$. Die Abb. 3 und 4 geben für beide Versuche die Temperaturaufzeichnungen innerhalb des Zeitintervalls wieder, in dem

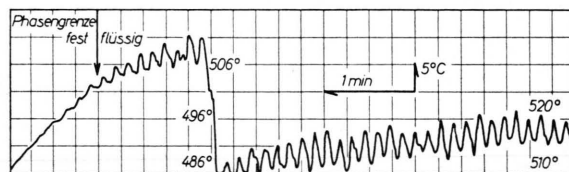


Abb. 3. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch I. Temperaturregistrierung während das wachsende Eutektikum sich dem Thermoelement nähert und es einschließt entsprechend cm $-0,17$ bis cm $0,88$ der Abb. 2. Die Zeitachse verläuft hier wie bei allen Schreiberaufzeichnungen von rechts nach links.

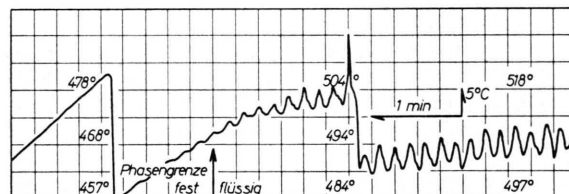


Abb. 4. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch II, entsprechend cm $-0,38$ bis cm $0,67$ der Abb. 2. Temperaturmessung an der Phasengrenze fest-flüssig während der Kristallisation.

die Phasengrenze sich dem Thermoelement nähert, und es vom Halbleiter eingeschlossen wird. Aus beiden Bildern ist weiterhin zu entnehmen, daß die

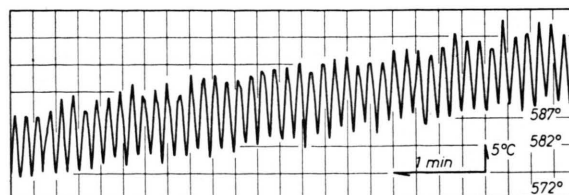


Abb. 5. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch I, entsprechend cm $5,1$ bis cm $6,1$ der Abb. 2. Es erfolgen regelmäßig $7,5$ Temperaturschwankungen je Minute von 10 – 15°C .

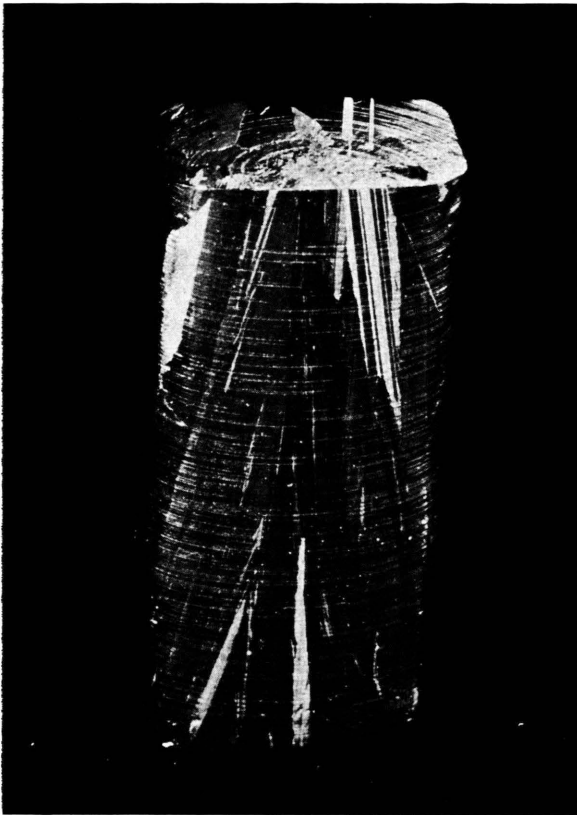


Abb. 1. Eutektikum InSb—NiSb mit ausgeprägten Gefügestörungen, Kristallisationsrichtung längs des Barrens senkrecht zur Stirnfläche 2-mal vergrößert.

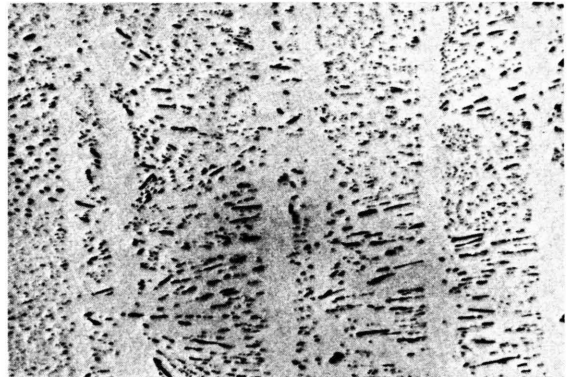


Abb. 10. Tiefgreifende Störungen des Gefüges in einem Barren, der entsprechend Versuch I kristallisierte. Wachstumsrichtung von links nach rechts; Vergr. 150 \times .



Abb. 11. Ungestörtes, geordnetes Gefüge eines Barrens, der unter Bedingungen des Versuches IV kristallisierte; Vergr. 150 \times .

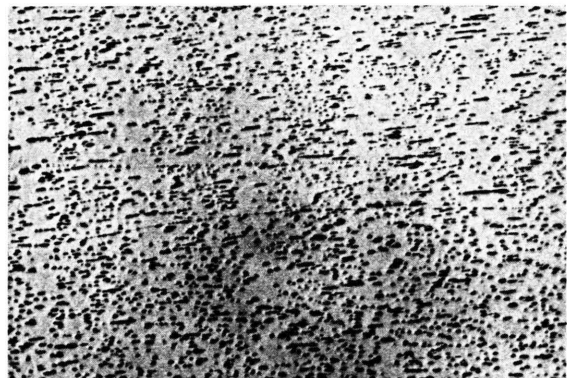


Abb. 12. Fünf eben noch als Vergrößerung des Gefüges erkennbare Streifen im Bild von oben nach unten verlaufend. Vergr. 75 \times . Der Barren wurde mit 1,67 mm/min zonengeschmolzen. Die Länge der Schmelzzone betrug 2,2 cm.

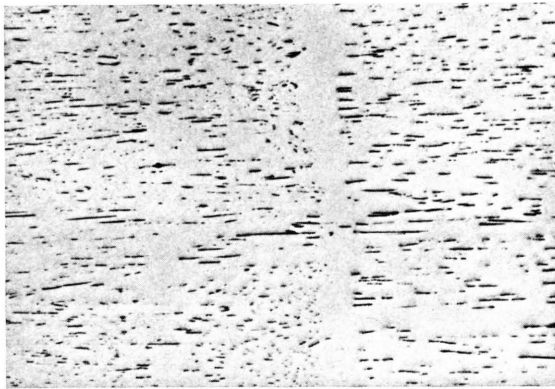


Abb. 13. Zonenschmelzen mit langer (ca. 6,5 cm) Zone. Kristallisationsgeschwindigkeit 1,82 mm/min. Streifen als Gefügeunterbrechung im rechten Bilddrittel und Gefügeveränderung im linken Bilddrittel.

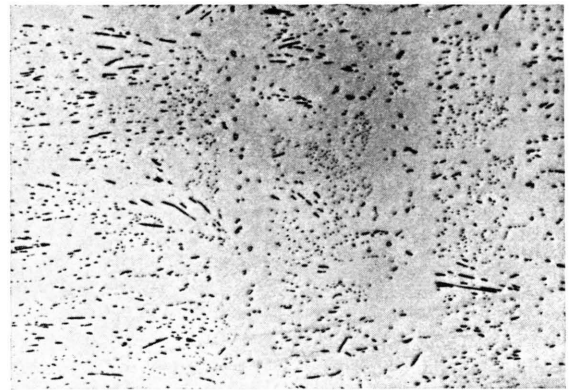


Abb. 14. Streifen als Gefügeunterbrechungen beim Zonenschmelzen mit langer Zone; Kristallisationsgeschwindigkeit 1,07 mm/min; Vergr. 150 \times .

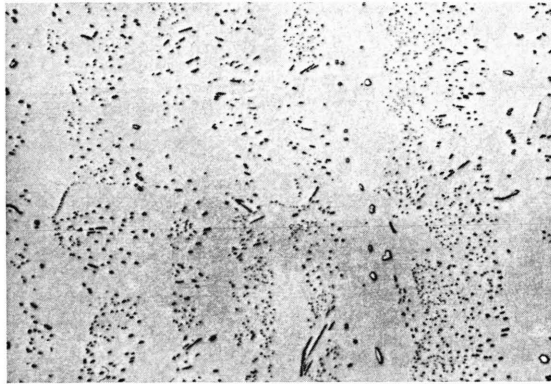


Abb. 15. Dicht aufeinanderfolgende Gefügeunterbrechungen beim Zonenschmelzen mit langer Zone und Kristallisationsgeschwindigkeit von 0,47 mm/min; Vergr. 150 \times .

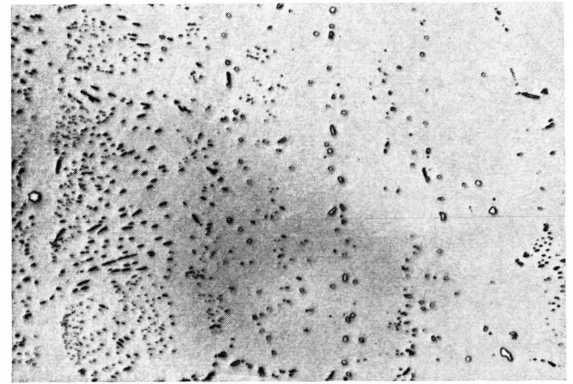


Abb. 16. Die einzelnen Streifen von Gefügeunterbrechungen können nicht mehr unterschieden werden. Bei einer Kristallisationsgeschwindigkeit von 0,18 mm/min während des Zonenschmelzens mit langer Zone entartet das Gefüge zusehends; Vergr. 150 \times .

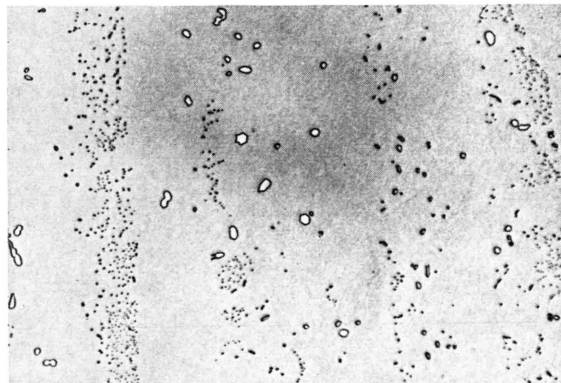


Abb. 17. Während des Zonenschmelzens mit langer Zone und Wachstumsgeschwindigkeit von 0,05 mm/min werden praktisch keine NiSb-Nadeln mehr gebildet. InSb enthält NiSb-Kristalle, zwischen denen einzelne Streifen in Form sehr feinen eutektischen Gefüges an manchen Stellen erkennbar sind; Vergr. 150 \times .

Form der periodischen Temperaturänderungen in Nähe der Phasengrenze unregelmäßig ist. Das ist insofern auffallend, als beide Versuche Temperaturschwankungen von wenig unsymmetrischem Verlauf zeigen, Abb. 5 entspricht Zentimeter 5,1–6,1 von Versuch I, Abb. 6 Zentimeter 0,6–1,6 von Versuch II. Die beiden Schreiberaufzeichnungen lassen unter-

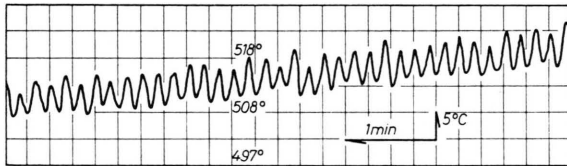


Abb. 6. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch II, entsprechend cm 0,6 bis cm 1,6 der Abb. 2.

schiedliche Frequenz der Temperaturschwankungen erkennen. Dies scheint nicht mit ihrer Größe zusammenzuhängen, findet man doch in Versuch I (Abb. 2) mit Amplituden von $0,25 - 7^\circ$ eine Skala von Temperaturschwankungen, die alle mit praktisch gleicher Frequenz erfolgen, ähnlich wie in Versuch II. Lediglich auf einer Strecke von 6 cm zeigen hier die Temperaturschwankungen steigende Frequenz (Abb. 2). Auch im Versuch III erfolgen periodische Temperaturwechsel regelmäßig 2- bis 3-mal je Minute; Abb. 7 gibt eine Temperaturaufzeichnung entsprechend Zentimeter 4,0 der Abb. 2, Versuch III,

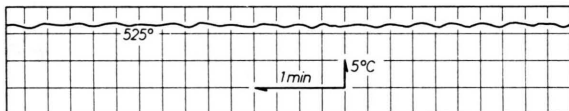


Abb. 7. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch III, entsprechend cm 4,0 der Abb. 2. Kleine Temperaturschwankungen von höchstens 1°C mit niedriger Frequenz.

wieder. Man gewinnt den Eindruck, daß die Frequenz der Temperaturschwankungen bei sonst gleichen Bedingungen im wesentlichen von der bei jedem Versuch gewählten Beheizung der Schmelzen abhängt und nicht von Temperaturgradienten an der Meßstelle. Die Anzahl von Temperaturwechseln je Minute ist, wie Versuche gezeigt haben, unabhängig von der Geschwindigkeit, mit der die Beschickung die Heizzone des Ofens verläßt.

Während der Versuche III und IV sind an der Phasengrenze fest-flüssig keine Temperaturschwankungen gemessen worden. Abb. 8 ist die Temperaturaufzeichnung in der Nähe der Phasengrenze entsprechend Zentimeter $-0,54$ – Zentimeter 0,50 für Versuch IV, Abb. 2. Im Versuch III vermag

das Fehlen von Temperaturschwankungen im Bereich der Grenzfläche Schmelze-Kristall ein Abklingen der kleinen periodischen Temperaturänderungen

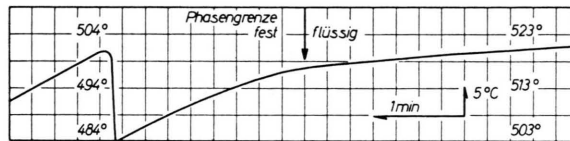


Abb. 8. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch IV, entsprechend cm $-0,54$ bis cm 0,50 der Abb. 2. Keine Temperaturschwankungen in der Nähe der Phasengrenze fest-flüssig. Das Thermoelement zeigt lediglich beim Erreichen des Halbleiters bei 517°C , dem Erstarrungspunkt des Eutektikums InSb–NiSb², einen Knick im Temperaturgefälle an.

(von höchstens 1°C) der Schmelze bedeuten. Das entspräche der auch sonst beobachteten Verkleinerung von Temperaturschwankungen in der Schmelze bei Annäherung an die Phasengrenze fest-flüssig. Im Versuch IV treten bei Temperaturgradienten $< 2^\circ\text{C/cm}$ jedoch auch fernab der Phasengrenze praktisch keine Temperaturschwankungen der Schmelze auf; Abb. 9 gibt die Temperaturaufzeichnung entsprechend Zentimeter 3–4 der Abb. 2 wieder.

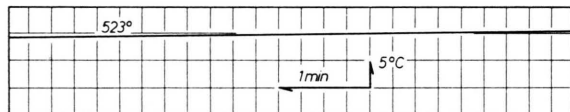


Abb. 9. Aufzeichnung des Schreibers zu Versuch IV, entsprechend cm 3 bis cm 4 der Abb. 2. Keine Temperaturschwankungen der Schmelze bei einem Temperaturgradienten kleiner 2°C/cm .

Der Zusammenhang zwischen Temperaturverlauf und periodischen Temperaturänderungen, der früher in InSb-Schmelzen beschrieben worden ist⁶, gilt nach allem auch für InSb–NiSb-Schmelzen eutektischer Konzentration beim einseitigen Erstarren. Auch beim Zonenschmelzen haben wir für beide Stoffe gleiche Verhältnisse gefunden. Es soll deshalb darauf verzichtet werden, Versuchsdurchführung und Meßdaten beim Zonenschmelzen des Eutektikums InSb–NiSb im einzelnen aufzuführen. Zusammenfassend kann hierüber gesagt werden: Beim Zonenschmelzen des Eutektikums treten periodische Temperaturschwankungen immer dann auf, wenn die Zonenlänge größer als 2 cm wird. Die Form der Temperaturschwankungen ist in der Mitte längerer Schmelzzonen recht regelmäßig. Im Gegensatz dazu erfolgen sie in der Nähe der Phasengrenze fest-flüssig unregelmäßig, so daß dort die Frequenz der Temperaturänderungen nur schwer zu bestimmen

ist. Sie beträgt im Mittelbereich von Zonen mit Längen von 5–7 cm $7-8 \text{ min}^{-1}$. Die Größe der Temperaturschwankungen dieser Schmelzzonen liegt zwischen 1 und 2°C .

Streifenbildung im Eutektikum InSb–NiSb

Die Auswirkung periodischer Temperaturschwankungen der Schmelze an der Phasengrenze fest-flüssig auf das Gefüge des Eutektikums InSb–NiSb untersuchten wir zunächst an Barren, die mit einer Geschwindigkeit von 1,67 mm/min zur Kristallisation gebracht worden waren. Die Beheizung der Schmelzen beim einseitigen Erstarren entsprach den oben angeführten Versuchen I–IV. Proben, die nach Versuch I oder II unter relativ großen Temperaturänderungen der Schmelzen gewachsen waren, wiesen Gefügeunterbrechungen auf, die in dichter Folge längs Flächen parallel zur Phasengrenze fest-flüssig während der Kristallisation verliefen. Abb. 10 zeigt einen Ausschnitt aus der Oberseite eines solchen Barrens, dessen Wachstumsrichtung im Bild von links nach rechts verläuft. Man erkennt Gefügeunterbrechungen längs Parallelen, die in Abständen von 5–22 mm auf dem Bild entsprechend etwa 35 bis $150 \mu\text{m}$ in der Probe einander folgen. Nach jeder dieser abrupten Gefügeunterbrechungen wächst zunächst allein InSb. Nach Strecken von etwa $20 \mu\text{m}$ beginnt dann wiederum die eutektische Kristallisation zögernd und, wie es scheint, von einzelnen Punkten ausgehend.

Eutektika, die gemäß Versuch III oder IV ohne periodische Temperaturschwankungen an der Phasengrenze fest-flüssig kristallisierten, wiesen ungestörtes, geordnetes Gefüge auf, wie es Abb. 11 zeigt.

Für das Zonenschmelzen ließ sich ebenfalls nachweisen, daß Streifungen in Form von Gefügestörungen nur dann unterblieben, wenn keine Temperaturschwankungen der Schmelze auftraten bzw. die Länge der flüssigen Zone kleiner oder gleich 2 cm war. In Barren, die aus Schmelzzonen einer Länge von 2,2 cm mit einer Kristallisationsgeschwindigkeit von 1,67 mm/min gewachsen waren, fand man bereits Gefügestörungen als Veränderung der Abstände von NiSb-Nadeln senkrecht zu ihrer Längsachse angedeutet, Abb. 12.

Für Te-dotiertes InSb kann gezeigt werden⁶, daß die Abstände beobachteter Streifen im Mittel gleich dem Quotienten aus Kristallisationsgeschwindigkeit und Frequenz der Temperaturschwankungen sind. Bei Wachstumsgeschwindigkeiten $> 3,0 \text{ mm/min}$ be-

gingen Konzentrationsänderungen von Te in InSb weniger abrupt einzutreten; man findet eine mehr und mehr „verwaschene“ Streifung. Ein ähnliches Bild bieten Gefüge von Barren des Eutektikums InSb–NiSb, die unter sonst gleichen Bedingungen mit verschiedener Kristallisationsgeschwindigkeit entstanden sind. Das Gefüge, dessen einer Bestandteil mit 1,8 Gew.-Proz. am Eutektikum beteiligt ist, spricht weniger empfindlich auf Temperaturschwankungen an als die Te-Dotierung von ca. 10^{-4} Gew.-Proz. in InSb.

Im Versuch wurde ein Barren des Eutektikums zonengeschmolzen. Die Zonenlänge betrug 6,2 bis 6,5 cm. Von Temperaturmessungen solcher Zonen war bekannt, daß 7–8 Temperaturwechsel von 1 bis 2°C je Minute in Zonenmitte erfolgten. Es wurden sechs Kristallisationsgeschwindigkeiten zwischen 2,85 und $0,05 \text{ mm/min}$ gewählt. Die Bewegung eines Bandstrahlers, der die Schmelzzone im horizontal liegenden Barren heizte, war dabei nachweislich ruckfrei.

Das Gefüge des Barrens, der mit einer Geschwindigkeit von $2,85 \text{ mm/min}$ am schnellsten kristallisierte, zeigte bei geringer Vergrößerung betrachtet etwa senkrecht zur Wachstumsrichtung deutlich Streifen mit einem Abstand von etwa 0,5 mm. Sie konnten bei mikroskopischer Betrachtung nicht mehr ausgemacht werden. Die genaue Untersuchung ergab, daß längs dieser Streifen lediglich die Abstände der NiSb-Nadeln senkrecht zu ihrer Längsachse vergrößert waren. Mit Ausnahme dieser einen Probe, die nur eine Gefügeänderung aufwies, waren alle anderen Barren infolge Gefügeunterbrechungen gestreift. Die Abb. 13 bis 17 zeigen Proben aus der Oberseite der Barren, die mit 1,82; 1,07; 0,47; 0,18 bzw. $0,05 \text{ mm/min}$ kristallisiert worden sind. Die Reihe der fünf Abbildungen soll die Verringerung der Streifenabstände mit steigender Wachstumsgeschwindigkeit deutlich machen. Diese Abstände auszumessen ist schwierig. Sie stimmen jedoch im großen und ganzen mit den Werten überein, die aus der Kristallisationsgeschwindigkeit (wenn diese $> 0,3 \text{ mm/min}$ ist) und der Frequenz der Temperaturschwankungen erwartet werden können. Bei Wachstumsgeschwindigkeiten $< 0,2 \text{ mm/min}$ lassen sich aufeinanderfolgende Gefügeunterbrechungen nicht mehr deutlich unterscheiden. Es tritt mehr und mehr Entartung des Gefüges ein, was sich in starker, regelloser Vergrößerung der einzelnen NiSb-Einschlüsse ausdrückt.

Diskussion

Es ist zu fragen, in welcher Weise Temperaturänderungen unmittelbar am wachsenden Eutektikum dessen Gefüge zu beeinflussen vermögen.

Zwei sich ergänzende Vorstellungen zur eutektischen Kristallisation bieten sich zunächst an, um die durch periodische Temperaturschwankungen hervorgerufene periodische Änderung der Unterkühlung der Phasengrenze fest-flüssig mit Gefügeänderungen in Verbindung zu bringen. Unter Gleichgewichtsbedingungen ist nach TILLER⁷ die Unterkühlung der Phasengrenze fest-flüssig ein Maß für die Wachstumsgeschwindigkeit des Eutektikums. Erhöhte Kristallisationsgeschwindigkeit erfordert stärkere Unterkühlung und bedingt unabhängig von der Art des Gefüges dessen Verfeinerung. Darüber hinaus ist nach SCHEIL⁸ für jedes Eutektikum eine bestimmte, kleinste Unterkühlung notwendig, um gekoppelte Kristallisation der Gefügebestandteile zu ermöglichen. Wird dieser als Materialkonstante aufzufassende Unterkühlungsbetrag unterschritten, so findet Kopplungsentartung statt. Beide Gefügebestandteile wachsen dann unabhängig voneinander in der Schmelze zu Kristallen einer Größe, die erheblich über jener im eutektischen Gefüge liegt. Periodische Temperaturschwankungen an der Phasengrenze fest-flüssig können demnach durch Änderung der Unterkühlung eine periodisch erfolgende Gefügeverfeinerung während der eutektischen Kristallisation verursachen. Es ist jedoch auch denkbar, daß Temperaturschwankungen periodisch erfolgende Entartung des Gefüges herbeiführen können. Sie tritt dann ein, wenn die Größe der Temperaturänderung ausreicht, um während kurzer Zeit die zur gekoppelten eutektischen Kristallisation nötige Mindest-Unterkühlung aufzuheben. — Beide Arten von Gefügestörungen haben wir im Versuch beobachtet. Bei gleicher, mittlerer Wachstumsgeschwindigkeit (das bedeutet nach TILLER gleiche, mittlere Unterkühlung der Phasengrenze fest-flüssig) verursachten starke Temperaturschwankungen Entartung in Form von Gefügeunterbrechungen (Abb. 10) geringe Temperaturänderungen dagegen nur eine periodisch auftretende Veränderung in Form einer Gefügeverfeinerung (Abb. 12). — Auch der beobachtete Zusammenhang zwischen Gefügestörung und Kristallisationsgeschwindigkeit (Abb. 14–17) bei gleicher Größe periodi-

scher Temperaturschwankungen läßt sich mit Hilfe der oben angeführten Theorien der eutektischen Kristallisation verstehen: Je geringer die Wachstumsgeschwindigkeit des Eutektikums gewählt wird, desto geringer wird die mittlere Unterkühlung der Phasengrenze fest-flüssig sein. Bei gleicher Größe von periodischen Temperaturschwankungen ist demnach Entartung als periodische Gefügeunterbrechung um so eher zu erwarten, je langsamer die Kristallisation im Mittel voranschreitet. Umgekehrt werden bei schneller Kristallisation, d. h. starker Unterkühlung nur noch geringe Gefügeveränderungen auftreten. Werden, wie wir annehmen, die beobachteten Gefügestörungen ausschließlich durch Temperaturschwankungen der Schmelze verursacht, so ist auch einzusehen, daß bei steigender Wachstumsgeschwindigkeit die Abstände zwischen Gefügestörungen, wie gefunden, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen mehr und mehr zunehmen.

Diese Erklärung der beobachteten Gefügebilder enthält jedoch einen Widerspruch, der nicht unbeachtet bleiben kann. Der Erstarrungspunkt des Eutektikums InSb–NiSb wurde bei $517 \pm 2^\circ\text{C}$ gefunden². Demnach erzielten wir völlig ungestörtes Gefüge (Abb. 11) in Barren, die entsprechend Versuch IV zwar ohne Temperaturschwankungen, aber auch ohne nennenswerte Unterkühlung der Phasengrenze fest-flüssig (Abb. 8) kristallisiert waren. Andererseits trat Gefügeunterbrechung und Entartung in Barren auf, die entsprechend Versuch I und II unter Temperaturschwankungen der Phasengrenze von allenfalls $0,5^\circ\text{C}$, aber Unterkühlungsbeträgen von $20 - 30^\circ\text{C}$ gewachsen waren. Es hätten hier keinerlei Gefügeunterbrechungen mehr stattfinden dürfen, denn die im Verhältnis zur Unterkühlung geringfügige Größe von Temperaturschwankungen sollte nicht ausgereicht haben, um Kopplungsentartung herbeizuführen.

Es besteht die Möglichkeit, daß das verwendete Thermoelement zu hohe Unterkühlungsbeträge anzeigte. Hatte es doch beträchtliche Größe, so daß ein größerer Bereich der Schmelze zur Erwärmung des Thermoelements beigetragen hat. Weiter kann angenommen werden, daß der Temperaturfühler, soweit er in die Schmelze eintauchte, nicht parallel Flächen gleicher Temperatur war. Isothermen waren, das läßt sich aus der Lage der Phasengrenze fest-

⁷ W. A. TILLER, Liquid Metals and Solidification, Amer. Soc. Metals, Cleveland, Ohio, 1958, S. 276.

⁸ E. SCHEIL, Z. Metallk. 45, 298 [1954].

flüssig schließen, gegen das Thermoelement geneigt. Schwerer wird jedoch die Verfälschung der Temperaturanzeige durch die gewählte Meßanordnung wiegen. So liefen die Schenkel des Thermoelementes durch steile Temperaturgradienten in der Apparatur. Dabei ist nicht auszuschließen, daß Wärmeableitung von der Meßstelle stattgefunden hat. Es muß auch damit gerechnet werden, daß Antimon, das während des Versuches in geringer Menge aus der Schmelze verdampft ist, stellenweise das Thermoelement umgebende Degussitröhrchen zu durchdringen vermochte und Inhomogenität des Thermoelementes bewirkte. Nach Durchführung der Versuche war es nicht möglich, das verwendete Thermoelement auf Homogenität zu prüfen, da es nicht mehr aus der Apparatur entfernt werden konnte, ohne Schaden zu nehmen.

Dieser unkontrollierten Einflüsse wegen wird man mit wenig genauer Messung der Temperatur hinsichtlich ihres Absolutwertes zu rechnen haben. Es ist deshalb nicht sicher, ob die eutektische Kristallisation in Versuch III und IV mit Wachstumsgeschwindigkeiten von 0,17 und 1,67 mm/min in der Tat bei gleicher Temperatur erfolgte. Ebenso zweifeln wir, daß bei den Versuchen I und II und anderen nicht angeführten bei Kristallisationsgeschwindigkeiten von 1–2 mm/min beträchtliche, gleichbleibende Unterkühlung der Phasengrenze fest-flüssig während der Kristallisation auftrat.

Solange nicht gewiß ist, daß der oben angeführte Widerspruch sich als Folge ungenauer Temperaturmessung ergibt, soll auf eine Erläuterung der beobachteten Gefügestörungen verzichtet werden. Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden: Entscheidend für das Auftreten von Entartung oder nur Gefügeänderung bei eutektischer Kristallisation während periodischer Temperaturschwankungen sind deren Größe und das Verhältnis von mittlerer Kristallisationsgeschwindigkeit zur Frequenz der Temperaturschwankungen.

Im Eutektikum Al–CuAl₂ wurden von KRAFT und ALBRIGHT⁹ sowie CHADWICK¹⁰ Streifung beobachtet. Die Art der von den Autoren beschriebenen Gefügestörungen und die Bedingungen, unter denen sie entstanden waren, läßt uns annehmen, daß auch hier periodische Temperaturschwankungen der Schmelze Ursache für periodisch gestörte eutekti-

sche Kristallisation war. Allerdings wird es im System Cu–Al mit der eutektischen Konzentration bei 17,3 At.-Proz. Cu stärkerer Temperaturänderungen der Schmelze bedürfen als im Eutektikum InSb–NiSb um ausgeprägte Gefügestörungen bei der Kristallisation hervorzurufen.

Zur Frage nach der Ursache von Temperaturschwankungen in Metallschmelzen äußerten sich jüngst COLE und WINEGARD. Sie untersuchten regelmäßig sich wiederholende Temperaturschwankungen unter konstanten äußeren Bedingungen in flüssigem Zinn¹¹. COLE und WINEGARD werten Temperaturänderungen als Anzeichen für Konvektion der Schmelze und vermuten, daß dabei auftretende Turbulenz Ursache für die beobachteten Temperaturschwankungen sein müsse.

Wir zögern, diese Erklärung zur Entstehung der in InSb- und InSb–NiSb-Schmelzen gemessenen Temperaturschwankungen zu verwenden. Wir meinen, die zuweilen überraschende Regelmäßigkeit der Temperaturänderungen an einer Meßstelle sowohl hinsichtlich Größe als auch Frequenz paßt nicht zum Bild einer turbulenten Strömung. Weiterhin konnten wir nie beobachten, daß Temperaturschwankungen bei Steigerung des Temperaturgefälles in Schmelzen unmittelbar eingesetzt hätten, wie es beim Umschlagen laminarer Strömung in Turbulenz bei Überschreitung einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit zu erwarten gewesen wäre. Vielmehr fanden wir bei unseren Versuchen kontinuierlich wachsende Temperaturschwankungen mit steigendem Temperaturgefälle. Ein anderer Umstand, der uns an einer Erklärung periodischer Temperaturschwankungen unserer Halbleiter-Schmelzen durch Turbulenz zweifeln läßt, ist die Tatsache, daß Gefügeunterbrechungen des Eutektikums sich im allgemeinen über die gesamte Phasengrenze fest-flüssig mit einer Fläche von 2 bis 4 cm² erstrecken. Hängt die Entartung des Gefüges mit den Spitzen der sich ändernden Temperatur an der Phasengrenze zusammen, was wir für sicher halten, dann muß in regelmäßigen Zeitabständen die Temperatur der gesamten Phasengrenze steigen. Diese Vorstellung widerspricht auch dann dem Bild der turbulenten Strömung, wenn zwischen ihr und dem Kristall ein kurzer Bereich erst gemischter, dann laminarer Strömung vorhanden ist, wie COLE und WINEGARD annehmen.

⁹ R. W. KRAFT u. D. L. ALBRIGHT, Trans. Met. Soc. AIME 221, 95 [1961].

¹⁰ G. A. CHADWICK, J. Inst. Met. 91, 169 [1963].

¹¹ G. S. COLE u. W. C. WINEGARD, J. Inst. Met. 93, 153 [1965].