

## Das Eutektikum InSb—Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>

A. MÜLLER und M. WILHELM

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforsch. 21 a, 555—561 [1966]; eingegangen am 16. März 1966)

*Herrn Prof. Dr. TRENDelenburg zum 70. Geburtstag gewidmet*

InSb und Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> bilden ein lamellares Eutektikum. Die eutektische Konzentration liegt bei 2,2 Gew.-Proz. Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>.

Die Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellen verwachsen im eutektischen Gefüge mit {111}-Flächen von InSb. Es besteht Grund zur Annahme, daß die Verwachsungsflächen der Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellen (0001)-Ebenen im Gitter von  $\alpha$ -Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> sind.

Die Abhängigkeit des Lamellenabstandes von der Kristallisationsgeschwindigkeit wurde untersucht.

In zwei Arbeiten<sup>1</sup> sind InSb-, GaSb- und InAs-Legierungen beschrieben worden, in denen der Halbleiter als Matrix zusammen mit einer Cr-, Mn-, Fe-, Co- oder Ni-haltigen Phase eutektische Gefüge bildet. Die mikroskopische Untersuchung dieser Eutektika hat ergeben, daß der das Übergangsmetall enthaltende Gefügebestandteil bei gerichteter Erstarrung der Schmelzen im wesentlichen in Form von langgestreckten, nadelförmigen Kristallen ausgeschieden wird. Im Gegensatz hierzu ist im Eutektikum InSb—Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> eine Legierung mit lamellarem Gefüge gefunden worden. Eingebettet in InSb liegen parallel zueinander ausgerichtete Plättchen von Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>. Letztere sind gesetzmäßig mit der InSb-Matrix verwachsen. Im Sinne der von SCHEIL<sup>2</sup> vorgeschlagenen Klassifizierung binärer Metalleutektika gehört das Eutektikum InSb—Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> demnach zur Gruppe der „normalen“ Eutektika.

Neben Untersuchungen zur Auffindung dieses Verwachsungsgesetzes werden in der vorliegenden Arbeit die Präparation der eutektischen Legierung, ihre metallographische Bearbeitung und der Einfluß der Kristallisationsgeschwindigkeit auf das lamellare Gefüge beschrieben.

### 1. Bestimmung der bei der Umsetzung von InSb mit Mg auftretenden Phasen

Löst man einige Prozent Mg in geschmolzenem InSb auf und läßt anschließend die Schmelze ersticken, so können auf polierten und geätzten Proben

drei Phasen unterschieden werden: Neben der Grundmasse InSb liegen Ausscheidungen von In und einer Mg-haltigen Phase vor. In normalerstarren Schmelzen kann das metallische In am Barrenende als wachsweiche Masse isoliert und identifiziert werden. Sieht man von der Bildung einer In—Sb—Mg-Phase ab, so liegt es nahe, für die Mg-haltige Phase die Zusammensetzung Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> anzunehmen, da im Zustandsdiagramm Mg—Sb<sup>3</sup> nur diese Verbindung auftritt. Das bei 1228 °C schmelzende, wahrscheinlich kubische  $\beta$ -Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub><sup>4</sup> geht bei Temperaturen unterhalb 930 °C in hexagonales  $\alpha$ -Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub><sup>5</sup> über. Werden an Stelle von Magnesium allein Mg und Sb in Mengen der Formel Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> entsprechend mit InSb legiert, so wird kein elementares In mehr beobachtet.

DEBYE—SCHERRER-Aufnahmen des Eutektikums enthielten neben dem Reflexdiagramm von InSb Linien geringer Intensität, die zwangsläufig den stärksten Reflexen des hexagonalen  $\alpha$ -Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> zugeordnet werden konnten.

### 2. Eutektische Konzentration und Präparation der Legierung

Die mikroskopische Untersuchung von polierten und geätzten Legierungen verschiedenen Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Gehalts hat ergeben, daß das Gefüge ausschließlich eutektisch ist, wenn die Mg-Konzentration 0,5 Gew.-Proz. beträgt, das entspricht einer Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Konzentration von rund 2,2 Gew.-Proz.

<sup>4</sup> E. ZINTL, Z. Elektrochem. 40, 142 [1934].

<sup>5</sup> E. ZINTL u. E. HUSEMANN, Z. physikal. Chem. B 21, 138 [1933].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die Herstellung der eutektischen Legierung erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird in einem graphitierten und zusätzlich berußten Quarzschiff unter Ar als Schutzgas eine In – Mg-Legierung hergestellt. Die Lösung des Magnesiums im Indium wird bei etwa 300 °C vorgenommen. Nach Kristallisation der Schmelze wird das zur Bildung von InSb und Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> nötige Antimon zugewogen. Nach etwa 1 h bei 700 °C wird die Schmelze mit konstanter Geschwindigkeit (z. B. 1 mm/min) gerichtet zur Kristallisation gebracht. Als Einwaagen sind beispielsweise gewählt worden 145,00 g In (99,999%, NV Hollandse Metallurgische Industrie Billiton, Arnhem, Holland), 158,87 g Sb (99,9999%, Unterharzer Berg- und Hüttenwerke GmbH, Goslar) und 1,53 g Mg („Magnesium Band 3 mm breit“ von E. Merck AG, Darmstadt). Die Legierung neigt beim Schmelzen, selbst unter Ar als Schutzgas, in einem Maße zur Schlackenbildung, wie es bei den Halbleiter – Schwermetall-Legierungen<sup>1</sup> unter vergleichbaren Bedingungen nicht beobachtet worden ist. Untersuchungen über die Natur dieser Schlacke sind nicht angestellt worden.

### 3. Erstarrungspunkt des Eutektikums; Löslichkeit von Mg in InSb

Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes wurden Proben von Legierungen mit ausschließlich eutektischem Gefüge in 100 g-Portionen in evakuierten Quarzampullen abgeschmolzen. In einem vertikal stehenden Rohrofen wurden die Ampullen zusammen mit dem Thermoelement, das in einer Einbuchtung im Ampullenboden steckte, auf etwa 600 °C erhitzt. Dann wurde die Ofenheizung abgeschaltet und die Abkühlungskurve aufgenommen.

Auf experimentelle Einzelheiten der Temperaturmessung wird an dieser Stelle nicht eingegangen, da sie bereits früher<sup>1</sup> genau beschrieben worden ist. Aus der Lage des eutektischen Haltpunktes wurde die Erstarrungstemperatur des Eutektikums InSb – Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> zu (519 ± 2) °C bestimmt. Das Pt/PtRh-Thermoelement wurde mit Hilfe von reinem InSb

geeicht, dessen Schmelzpunkt von 525 °C als gesichert betrachtet werden kann<sup>6</sup>.

Da alle hergestellten InSb – Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Legierungen bei Zimmertemperatur p-leitend waren, wurde auf eine beträchtliche Löslichkeit von Mg in InSb geschlossen. Um eine ungefähre Angabe über die Konzentration des gelösten Mg machen zu können, wurden 770 g Eutektikum 24-mal mit 1 mm/min zonen geschmolzen. Dabei sollten die mit In, Sb und Mg eingeschleppten Verunreinigungen an die Stabenden transportiert werden. Aus dem Mittelteil des Barrens wurden anschließend 138 g entnommen und zusammen mit 276 g zonengereinigtem InSb erneut geschmolzen. Diese Schmelze, in bezug auf Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> untereutektisch, wurde nach sorgfältiger Durchmischung mit 0,25 mm/min einseitig zur Kristallisation gebracht. Wie zu erwarten, bestand die zuerst erstarrte Barrenhälfte nur aus InSb; dann folgte eine Zone, die neben InSb bereits eutektisches Gefüge aus InSb und Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> enthielt. Das Stabende enthielt schließlich reines Eutektikum InSb – Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>. Der im Mikroskop einphasig erscheinende Barrenanfang wurde an mehreren Stellen spektralanalytisch untersucht. Dabei wurden im Mittel 450 ppm Mg gefunden. Das entspricht einer Dotierung von  $6,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

### 4. Metallographische Untersuchung

Zur Beschreibung des eutektischen Gefüges hinsichtlich Ausbildung und gegenseitiger Anordnung der Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellen sowie des Gefüges der InSb-Matrix ist es wünschenswert, beide Gefügearten auf den Proben nebeneinander sichtbar zu machen. Die Proben werden mit SiC-Papier geschliffen und mit Diamantpaste verschiedener Körnung poliert. Nachfolgendes kurzes Polieren auf Samt mit einer Suspension von Aerosil in einer Lösung von FeCl<sub>3</sub> in Glykol und Wasser<sup>1</sup> lässt das eutektische Gefüge als schwaches Relief hervortreten, wobei Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellen erhaben über glattem, ebenem InSb erscheinen (Abb. 1 \*, 500-mal). Die sorgfältig unter fließendem Wasser mit Watte gereinigten Schritte werden in einem CuSO<sub>4</sub>-Bad<sup>7</sup> oberflächlich oxydiert. Es wächst

<sup>6</sup> T. S. LIU u. E. A. PERETTI, Trans. Am. Soc. Metals **44**, 539 [1951]. — J. BEDNAR u. K. SMIROUS, Czech. J. Phys. **5**, 546 [1955]. — N. H. NACHTRIEB u. N. CLEMENT, J. Phys. Chem. **62**, 876 [1958].

\* Abb. 1 bis 6 auf Tafel S. 556 a, b.

<sup>7</sup> Der kornflächenabhängig wirkende CuSO<sub>4</sub>-Ätzer wird für das Eutektikum InSb – Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur verwendet und hat die Zusammensetzung: 5 g CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O,

7 g CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, 70 ml H<sub>2</sub>O, 40 ml 2-n. HCl. Seine Verwendbarkeit ist empfindlich vom pH-Wert abhängig, der etwa 3,3 betragen soll. Es empfiehlt sich, eine Stammlösung der angegebenen Zusammensetzung zu verwenden und die Acidität empirisch vor jeder Versuchsreihe so einzustellen, daß die Schritte nach 30 sec gefärbt erscheinen. Die geätzten Proben werden mit Wasser, dann Methanol gespült und mit Warmluft getrocknet.

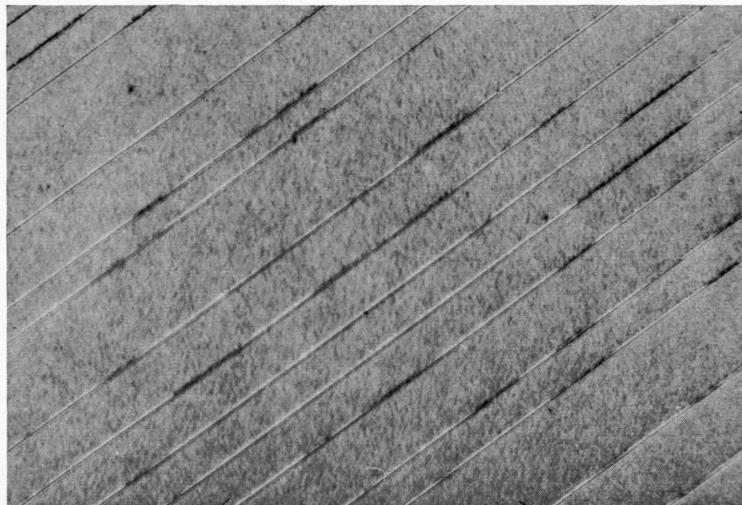


Abb. 1. Lamellares Gefüge des Eutektikums InSb—Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, sichtbar gemacht durch polierendes Ätzen der Probe auf Samt mit einer Suspension von Aerosil in einer Lösung von FeCl<sub>3</sub> in Glykol und Wasser; 500-mal.

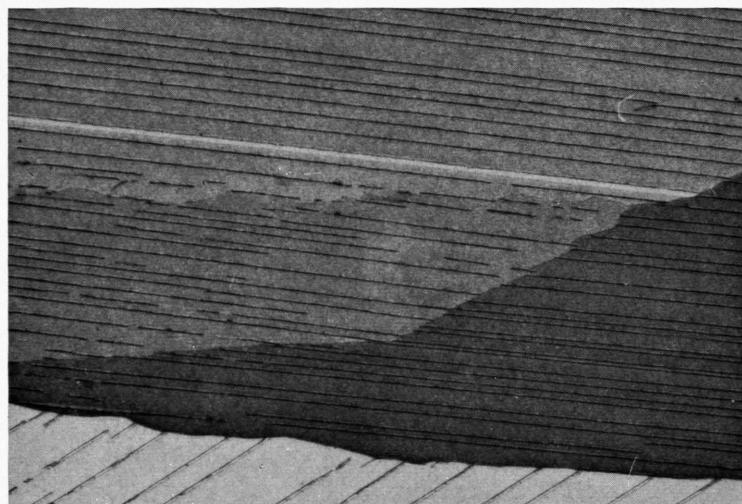


Abb. 2. Eutektisches Gefüge und nachträglich durch Ätzen in einer CuSO<sub>4</sub>-Lösung sichtbar gemachtes Korngefüge der InSb-Matrix; 200-mal.

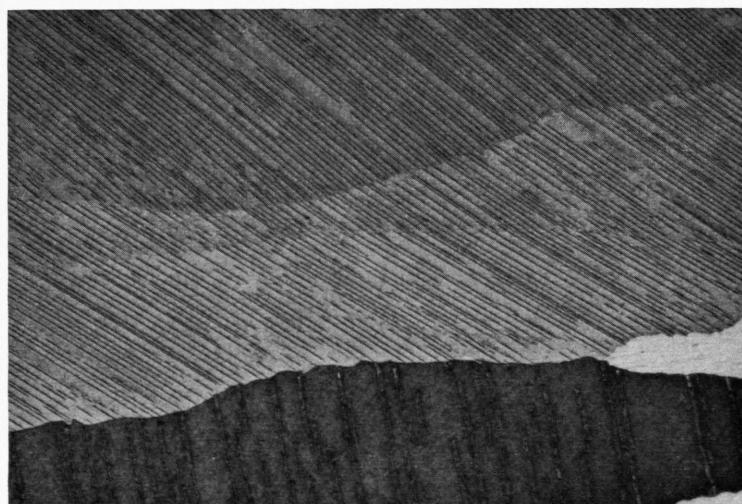


Abb. 3. Wie Abb. 2; 100-mal; zwischen den in der oberen Bildhälfte erkennbaren InSb-Kornflächen bestehen nur geringe Unterschiede der kristallographischen Orientierung.

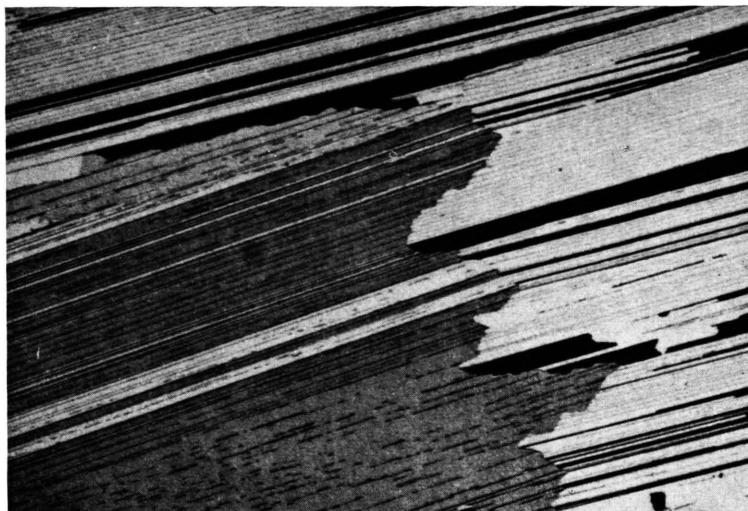


Abb. 4. Gesetzmäßige Verwachsung von Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> mit InSb; Spuren der Zwillingsverwachungsflächen von InSb und Spuren der Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellen sind parallel; 100-mal.

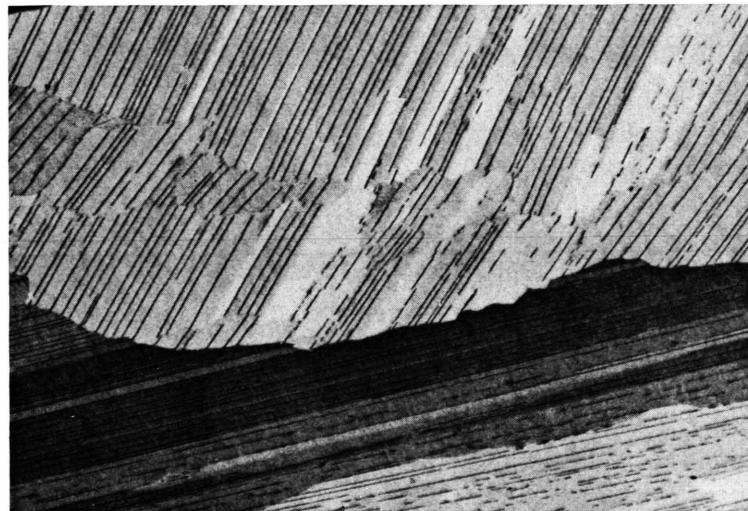


Abb. 5. Wie Abb. 4; 100-mal.

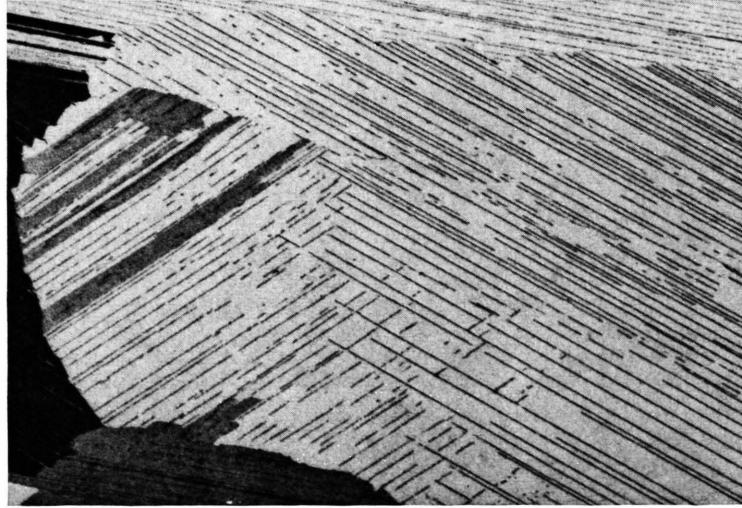


Abb. 6. Spuren von Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellen in zwei verschiedenen Richtungen in ein und demselben Korn; 200-mal.

dabei auf InSb eine dünne Oxidschicht auf, deren Stärke von der kristallographischen Orientierung der geätzten Fläche abhängt. Die Oxidschichten sind durchsichtig und erscheinen durch Interferenz gefärbt. Man kann deshalb den zweiten Gefügebestandteil Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> erkennen, gleichzeitig die Kristallite der Matrix mit Hilfe von Interferenzfarben unterscheiden.

Abb. 2 (200-mal) zeigt einen Schnitt parallel zur Wachstumsrichtung (längere Bildkante) eines Barrens, der durch Kristallisation der Schmelze mit einer Geschwindigkeit von 2 mm/min entstanden ist. Durch Farbunterschiede werden vier InSb-Bereiche abgegrenzt. In ihnen verlaufen die Spuren der Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellen parallel, was auf gesetzmäßiges Verwachsen beider Gefügebestandteile hinweist. Der mittlere Abstand der Lamellenspuren ist auf den vier InSb-Kornflächen verschieden. Er ist am größten auf der im Bild hell erscheinenden Fläche. Auf Abb. 3 (100-mal) erkennt man in der oberen Bildhälfte, ähnlich wie auf Abb. 2, Bereiche, die durch geringe Farbunterschiede, häufige Unterbrechung der Lamellen an den Farbgrenzen und geringe Änderung der Richtungen von Lamellenspuren zu unterscheiden sind. Demnach besitzt hier die Matrix ähnliche kristallographische Orientierung; die Kristallite sind um geringe Beträge gegeneinander verdreht. Solche Verzerrungen der Matrix sind im Eutektikum InSb-Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> sowie in anderen Eutektika mit A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-Verbindungen<sup>1</sup> die Regel und können durch Veränderung von Kristallisationsbedingungen nicht vermieden werden. Abb. 2 zeigt auch, daß Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellen geringe Ausdehnung besitzen können und kurze Platten bilden. Häufig erfolgt im Eutektikum InSb-Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> – ähnlich wie in den früher beschriebenen Eutektika<sup>1</sup> – Zwillingsbildung der Matrix. Die Abb. 4 und 5 (100-mal) sind Ausschnitte eines Stabes, der mit 0,6 mm/min durch einseitiges Erstarren der Schmelze entstanden ist. Man erkennt Zwillinge am Auftreten paralleler Streifen, die abwechselnd hell und dunkel gefärbt erscheinen, wobei auf einer Kornfläche nur zwei Farben vorkommen. Die einzelnen InSb-Kornflächen sind durch unregelmäßig verlaufende Korngrenzen getrennt und unterscheiden sich sowohl durch das Farbpaar der Zwillinge als auch durch die Richtung der Spuren von

Zwillingsverwachsungsflächen. Es fällt auf, daß ihre Spuren (auf Abb. 4 etwa längs einer Bilddiagonalen) und die der Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellen im selben Matrix-Korn parallel sind. Daraus kann das Gesetz abgeleitet werden, nach dem beide Gefügebestandteile verwachsen.

### 5. Bestimmung des Verwachungsgesetzes

Nimmt man an, daß im Eutektikum InSb-Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> wie im reinen InSb {111}-Ebenen Zwillingsverwachsungsflächen sind, so folgt aus der Parallelität von Spuren der Zwillingsverwachsungsflächen und Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellen, daß diese mit {111}-Flächen von InSb verwachsen. Das InSb-Gitter besitzt 8 {111}-Ebenen, von denen je zwei parallel sind. Diese 4 Flächenpaare bilden untereinander Winkel von 70° 32'. Es sollten, wenn die Annahme zutrifft, Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellen in ein und demselben Matrix-Korn nur diesen Winkel miteinander bilden oder parallel sein. In der Tat werden Körner gefunden, die Scharen verschieden gerichteter Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellen besitzen (Abb. 6, 200-mal). Zur Bestimmung des Winkels  $\varphi$ , den die Lamellen einschließen, wurden aus normalerstarren Barren Würfel herausgeschnitten<sup>8</sup>, auf zwei zueinander senkrecht stehenden Seiten poliert und im CuSO<sub>4</sub>-Ätzer geätzt. Es wurde nach InSb-Körnern gesucht, die unmittelbar an der den beiden präparierten Flächen gemeinsamen Kante lagen und mindestens zwei in verschiedener Richtung verlaufende Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellenscharen oder eine Lamellenschar und mindestens eine dazu nicht parallele Zwillingsverwachungsebene enthielten. In Abb. 7 sind zwei, verschiedenen Scharen angehörige Lamellen dargestellt; der Lamellenverlauf kann sowohl auf der Würfeloberseite A als auch auf der zu A senkrechten Stirnfläche B verfolgt werden. Zur Bestimmung von  $\varphi$  wurden die Winkelpaare  $\alpha_1, \beta_1$  und  $\alpha_2, \beta_2$ , welche die Lamellen mit der gemeinsamen Kante bilden, gemessen und in folgender Gleichung verwendet:

$$\cos \varphi = \frac{\operatorname{ctg} \alpha_1 \cdot \operatorname{ctg} \alpha_2 + \operatorname{ctg} \beta_1 \cdot \operatorname{ctg} \beta_2 + 1}{\sqrt{(\operatorname{ctg}^2 \alpha_1 + \operatorname{ctg}^2 \beta_1 + 1)(\operatorname{ctg}^2 \alpha_2 + \operatorname{ctg}^2 \beta_2 + 1)}}.$$

An vier Körnern (die Würfel waren aus verschiedenen Barren präpariert worden) wurden aus den gemessenen Winkeln<sup>9</sup>  $\alpha$  und  $\beta$  für  $\varphi$  folgende Win-

<sup>8</sup> Die rechten Winkel wurden mit einer Genauigkeit von ± 2° eingehalten.

<sup>9</sup> Meßgenauigkeit ± 2°.

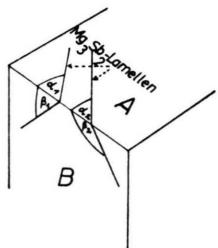
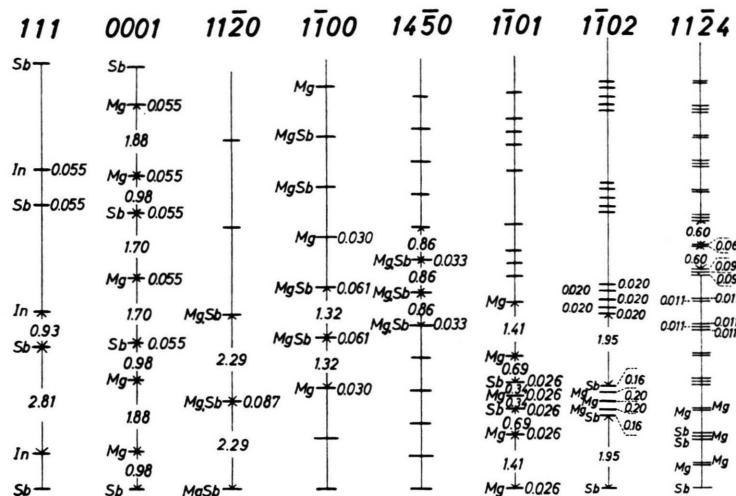


Abb. 7. Skizze zur Bestimmung des Winkels  $\varphi$  zwischen zwei im gleichen Matrixkorn in verschiedener Richtung verlaufender  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ -Lamellen.

kelbeträge errechnet:  $68^\circ$ ,  $68^\circ$ ,  $70^\circ$  und  $71^\circ$ . Diese Winkel gelten jeweils für  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ -Lamellen, die zwei in verschiedener Richtung verlaufenden Lamellenscharen angehören. In einem weiteren Korn wurde der Winkel einer  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ -Lamelle mit einer Zwillingssverwachsungsfläche zu  $71^\circ$  bestimmt.

Bei der Frage nach der Indizierung der Verwachsungsflächen von  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  ist man ohne röntgenographische Untersuchung auf Vermutungen angewiesen. Sie gehen davon aus, daß gesetzmäßiges Verwachsen der eutektischen Bestandteile durch irgendwelche Ent sprechungen beider Kristallgitter ermöglicht wird. KRAFT fand z. B., daß die Gefügebestandteile in den Eutektika  $\text{Al} - \text{CuAl}_2$  und  $\text{Mg} - \text{Mg}_2\text{Sn}$  auf solchen Gitterebenen verwachsen, die annähernd gleich und dicht mit Atomen besetzt sind und in vergleichbaren Abständen aufeinander folgen<sup>10</sup>. Das hexagonale  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  ist isotyp mit  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; die Gitterkonstanten sind  $a = 4,573$  und  $c = 7,229 \text{ \AA}$ ; eine genaue Gitterbeschreibung findet sich unter<sup>11</sup>. Die daraus errechneten Netzebenenfolgen und Besetzungsdichten in niedrig indizierten Richtungen bzw. Gitterebenen von  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  sind in Abb. 8 der Netzebenensequenz



## 6. Einfluß der Kristallisationsgeschwindigkeit auf das eutektische Gefüge

Nach TILLER<sup>12</sup> besteht zwischen dem Lamellenabstand in einem lamellar kristallisierenden eutektischen Gefüge und der Kristallisationsgeschwindigkeit der Zusammenhang  $p = A R^{-1/2}$ . Darin ist  $p$  gleich dem Abstand zwischen den Mitten zweier stoffgleicher Lamellen,  $R$  gleich der Kristallisationsgeschwindigkeit und  $A$  eine das jeweilige Eutektikum kennzeichnende Konstante. An mehreren aus metallischen Phasen aufgebauten lamellaren Eutektika ist die Gültigkeit der TILLERSchen Beziehung bereits experimentell bewiesen worden<sup>13</sup>.

Auch beim Eutektikum InSb-Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> konnte mit steigender Kristallisationsgeschwindigkeit eine fort schreitende Verfeinerung des Gefüges beobachtet werden. In einer Versuchsreihe wurden sieben etwa 22 cm lange Barren (Breite 2,6 cm, Dicke 1 cm) eutektischer Zusammensetzung nach dem unter 2. beschriebenen Verfahren hergestellt. Jeder Barren wurde anschließend einmal zonengeschmolzen. Die Kristallisationsgeschwindigkeiten betrugen 0,1; 0,3; 0,6; 1; 1,3; 2 und 2,8 mm/min. Sie wurden aus dem Abstand von Marken ermittelt, die durch leichtes Neigen der Zonenschmelzapparatur in bestimmten Zeitabständen auf der Barrenoberseite erzeugt worden waren. Die Barren wurden in Würfel unterteilt, von denen jeder auf zwei zueinander senkrecht stehenden Flächen poliert und geätzt wurde. Diese Flächen waren wieder so orientiert, daß die eine parallel zur Oberfläche (A-Fläche), die andere parallel zum Querschnitt des Barrens (B-Fläche) lag (Abb. 7). Zur Ermittlung des Lamellenabstandes  $p$  wurde nach Körnern gesucht, deren Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellen auf der A- und der B-Fläche eindeutig zu verfolgen waren, und deren Lage nicht mehr als 10° von der Barren längsachse abwich.

Auf der Würfeloberseite A wurde der Lamellenabstand  $\lambda_A$  im Mikroskop bei 1000-facher Vergrößerung gemessen; dann wurden die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$ , welche die Lamellenspuren mit der gemeinsamen Kante bildeten, bestimmt und aus diesen Meßwerten schließlich nach

$$p = \lambda_A / \sqrt{1 + \operatorname{ctg}^2 \beta \sin^2 \alpha}$$

der wahre Lamellenabstand  $p$  errechnet.

<sup>12</sup> W. A. TILLER, Liquid Metals and Solidification, Amer. Soc. Metals, Cleveland, Ohio 1958, S. 276.

<sup>13</sup> V. DE L. DAVIES, J. Inst. Metals **93**, 10 [1964/65]. — J. P. CHILTON u. W. C. WINEGARD, J. Inst. Metals **89**, 162 [1960/61]. — G. A. CHADWICK, J. Inst. Metals **91**, 169

An jedem Barren wurden 15–20 Körner untersucht und je Korn etwa 80 Abstandsmessungen durchgeführt. Das arithmetische Mittel dieser Abstände wurde als  $\lambda_A$  zusammen mit den zugehörigen Winkelfunktionen in die Gleichung eingesetzt. Die Genauigkeit der Winkelmessung betrug ± 2°. Die für die einzelnen Körner errechneten  $p$ -Werte wurden dann nochmals gemittelt und den entsprechenden Kristallisationsgeschwindigkeiten zugeordnet. Abb. 9

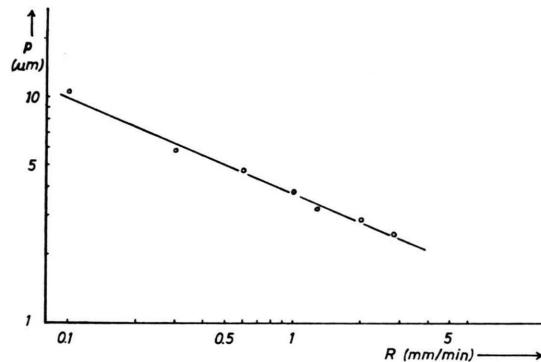


Abb. 9. Abhängigkeit des Lamellenabstandes  $p$  von der Kristallisationsgeschwindigkeit  $R$  im Eutektikum InSb-Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>.

zeigt in logarithmischer Auftragung die Abhängigkeit des mittleren Lamellenabstandes  $p$  von der Kristallisationsgeschwindigkeit  $R$ . Für  $R = 0,1; 0,3; 0,6; 1; 1,3; 2$  und  $2,8$  mm/min wurden Lamellenabstände von  $10,2; 5,8; 4,8; 3,8; 3,2; 2,9$  bzw.  $2,5$   $\mu\text{m}$  gefunden. Formuliert man diesen Zusammenhang zwischen  $p$  und  $R$  nach TILLER<sup>12</sup> als

$$p = A R^{(-0,5+x)},$$

dann folgt aus der Neigung der Geraden für  $x$  der Wert 0,09. Für die Konstante  $A$  ergibt sich über alle Meßpunkte gemittelt ein Wert von  $3,8 \cdot 10^{-3}$   $\text{mm}^{1,41} \cdot \text{min}^{-0,41}$ .

Abb. 10 vermittelt einen Eindruck davon, innerhalb welcher Grenzen die Lamellenabstände bei einer bestimmten Kristallisationsgeschwindigkeit schwanken können und mit welcher Häufigkeit sie vorkommen. Hierfür wurden an dem mit 2 mm/min kristallisierten Barren rund 1900 Abstände von Lamellenspuren  $\lambda_A$  mit den zugehörigen Winkeln  $\alpha$  und  $\beta$  vermessen und daraus die wahren Lamellenabstände

[1962/63]; **92**, 18 [1963/64]. — W. A. TILLER u. R. MRDJEVICH, J. Appl. Phys. **34**, 3639 [1963]. — A. S. YUE, Trans. Met. Soc. AIME **224**, 1010 [1962]; **230**, 39 [1964]. — D. J. S. COOKSEY, D. MUNSON, M. P. WILKINSON u. A. HELLAWELL, Phil. Mag. **10**, 745 [1964].

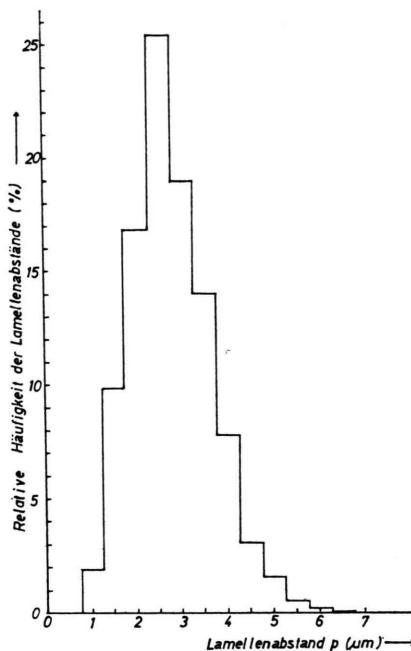


Abb. 10. Relative Häufigkeit der Lamellenabstände für eine Kristallisationsgeschwindigkeit von 2 mm/min.

$p$  berechnet. Der Winkel zwischen den Flächen der untersuchten Lamellenscharen und der Barrenlängsachse betrug maximal  $10^\circ$ . Diese Abweichung  $\psi$  kann bei Kenntnis von  $\alpha$  und  $\beta$  nach

$$\sin \psi = \cos \alpha / \sqrt{1 + \operatorname{ctg}^2 \beta \cdot \sin^2 \alpha}$$

berechnet werden. Nach Abb. 10 liegen die am häufigsten vorkommenden Lamellenabstände in einem Bereich von  $2,3 - 2,8 \mu\text{m}$ . Der mittlere Lamellenabstand für  $R = 2 \text{ mm/min}$  beträgt, wie aus Abb. 9 ersichtlich,  $2,9 \mu\text{m}$ .

Die Dicke der Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellen ist sehr gering und kann im Lichtmikroskop nicht mehr ausgemessen werden. Setzt man jedoch ideales lamellares Gefüge voraus, dann kann ihre Dicke berechnet werden. Die Dichte von Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur beträgt  $4,09 \text{ g/cm}^3$ , daraus ergibt sich der Volumenanteil der Mg-haltigen Phase zu etwa 3%. Mit dem mittleren Lamellenabstand von  $2,9 \mu\text{m}$  bei einer Kristallisationsgeschwindigkeit von  $2 \text{ mm/min}$  errechnet sich dann die Lamellendicke zu rund  $10^{-1} \mu\text{m}$ .

Barren, die mit einer Geschwindigkeit von  $0,02 \text{ mm/min}$  zonengeschmolzen worden waren, zeigten bereits deutliche Entartung des eutektischen Gefüges. Die Lamellen schrumpften zu kleinen Platten zusammen, die oft mehrere  $\mu\text{m}$  dick waren. Infolge der dadurch bedingten Anreicherung von Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> an

bestimmten Stellen des Gefüges zeigten die Probenanschliffe große Bereiche, die nur aus InSb bestanden.

Frau Dr. GIESECKE schulden wir Dank für die Aufnahme und Auswertung der DEBYE-SCHERRER-Diagramme. Herrn FINK danken wir für wertvolle Mithilfe bei der Präparation und der metallographischen Untersuchung der Legierungen.

### Anhang

Zur Berechnung der Winkel zwischen Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-Lamellen, ihres gegenseitigen Abstandes und der Winkel zwischen Lamellen und der Kristallisationsrichtung des Eutektikums wurden drei Formeln verwendet, die kurz abgeleitet werden.

Ein Quader des Eutektikums wird in ein rechtwinkliges Koordinatensystem so eingestellt, wie es Abb. 11 zeigt. Eine Lamelle besitzt dann die Achsenabschnitte  $a$ ,  $b$  und  $c$ . Das Lot vom Koordinatenursprung auf die

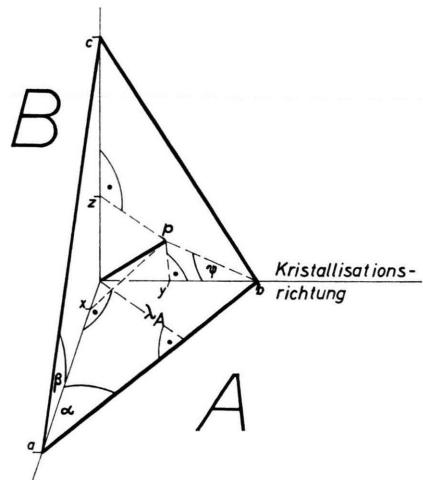


Abb. 11. Skizze zur Ableitung der Formeln für die Berechnung des Winkels  $\psi$  zwischen Lamellenfläche und Barrenlängsachse und des Lamellenabstandes  $p$ .

Lamelle ist  $p$ . Die Projektion dieses Lotes auf die drei Koordinaten ergibt Achsenabschnitte  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Die im Versuch gemessenen Winkel sind  $\alpha$  und  $\beta$ .  $\lambda_A$  ist der gemessene Abstand der Spuren zweier paralleler Lamellen auf der A-Fläche, wenn der Koordinatenursprung in der zweiten Lamelle liegt.  $p$  ist dann der Abstand zweier Lamellen,  $\psi$  der Winkel zwischen ihnen und der Kristallisationsrichtung. Es gilt:

$$p = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \quad (1)$$

$$\text{Aus } x:p = p:a, \quad y:p = p:b \text{ und } z:p = p:c \quad (2)$$

$$\text{folgt: } p = \sqrt{(1/a^2) + (1/b^2) + (1/c^2)}. \quad (3)$$

Für die gemessenen Größen liest man aus Abb. 11 folgende Beziehungen ab:

$$\begin{aligned} 1/a &= (\sin \alpha)/\lambda_A; & 1/b &= (\cos \alpha)/\lambda_A; \\ 1/c &= (\operatorname{ctg} \beta)/a = (\operatorname{ctg} \beta \cdot \sin \alpha)/\lambda_A. \end{aligned} \quad (4)$$

Durch Einsetzen in (3) erhält man:

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{\sqrt{(\sin^2 \alpha)/\lambda_A^2 + (\cos^2 \alpha)/\lambda_A^2 + (\operatorname{ctg}^2 \beta \sin^2 \alpha)/\lambda_A^2}} \\ &= \lambda_A / \sqrt{1 + \operatorname{ctg}^2 \beta \sin^2 \alpha}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\sin \psi = p/b = (\cos \alpha) / \sqrt{1 + \operatorname{ctg}^2 \beta \sin^2 \alpha}. \quad (6)$$

Zur Berechnung des Winkels  $\varphi$  zwischen den Lamellen 1 und 2 mit den Normalen  $p_1$  und  $p_2$  entnimmt man aus Abb. 12 für das Dreieck mit den Seiten  $p_1$ ,  $p_2$  und  $r$  die Beziehung:

$$\cos \varphi = (p_1^2 + p_2^2 - r^2) / (2 p_1 p_2). \quad (7)$$

$$\text{Da } r^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2, \quad (8)$$

wird (7) bei Verwendung von (8), (2) und (3) :

$$\cos \varphi = \frac{p_1 p_2}{a_1 a_2} + \frac{p_1 p_2}{b_1 b_2} + \frac{p_1 p_2}{c_1 c_2}. \quad (9)$$

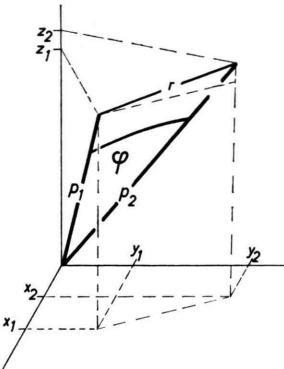


Abb. 12. Skizze zur Ableitung der Formel für die Berechnung des Winkels  $\varphi$  zwischen  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ -Lamellen im gleichen Matrix-Korn.

Setzt man (4) und (5) in (9) ein, so erhält man:

$$\cos \varphi = \frac{1 + \operatorname{ctg} \alpha_1 \cdot \operatorname{ctg} \alpha_2 + \operatorname{ctg} \beta_1 \cdot \operatorname{ctg} \beta_2}{\sqrt{(1 + \operatorname{ctg}^2 \alpha_1 + \operatorname{ctg}^2 \beta_1)(1 + \operatorname{ctg}^2 \alpha_2 + \operatorname{ctg}^2 \beta_2)}}. \quad (10)$$

## Instabilitäten, Turbulenz und Funkelrauschen in Halbleitern I Instabilitäten ohne Beachtung von Magnetfeldern

P. H. HANDEL

Institut für Physik der Rumänischen Akademie, Bukarest

(Z. Naturforschg. 21 a, 561—572 [1966]; eingegangen am 12. August 1965)

Im Rahmen eines Versuches, das Funkelrauschen allgemein als Turbulenz im Plasma der Ladungsträger zu deuten, werden vom Oberflächenpotential, von Störstellen oder vom Magnetfeld des Stromes in Halbleitern hervorgerufene fundamentale Instabilitäten und die von ihnen bedingte Turbulenz untersucht. In vorliegender Arbeit I wird nur gezeigt, daß schon ohne Einwirkung irgendwelcher Magnetfelder zwei Arten von Strominstabilitäten in Halbleitern auftreten können: die von starken Inversions- oder Verarmungsschichten hervorgerufenen Oberflächeninstabilitäten (Abschnitt A) und die von KONANTINOW und PEREL erhaltenen „Rekombinationswellen“ (B). Erstere treten in der unteren Stufe des hier entwickelten Näherungsverfahrens sogar im stromlosen Halbleiter als neutrale elektrisch nicht nachweisbare, sich im thermischen Gleichgewicht befindende Schwankungen auf. Wird ein elektrisches Feld angelegt, so verlieren sie ihren neutralen Charakter und werden als Stromrauschen nachweisbar. Die Rekombinationswellen kommen nur unter Mitwirkung der Übergänge an Störstellen bei Feldstärken, die einen kritischen, u. a. auch von der Rekombinationsgeschwindigkeit an der Oberfläche abhängigen Wert überschreiten, zustande.

Bei Versuchen an Halbleitern<sup>1—4</sup> wurden in den Jahren 1958—1960 in einem magnetischen Längsfeld Strominstabilitäten festgestellt, sobald das angelegte Magnetfeld einen kritischen (vom elektrischen Feld abhängigen) Wert überschreitet. Auch der

von Gasentladungen bekannte Pinch-Effekt konnte unter speziellen Verhältnissen, bei starken Stromstößen in InSb bemerkt werden<sup>4, 5</sup>. Andererseits wurden 1960—1963 die Strominstabilitäten, die in homogenen Halbleitern in Gegenwart eines von

<sup>1</sup> I. L. IWANOW u. S. W. RYWKIN, Zh. Tekhn. Fiz. **28**, 774 [1958].

<sup>2</sup> R. D. LARABEE u. M. C. STEELE, J. Appl. Phys. **31**, 1519 [1960].

<sup>3</sup> B. ANCKER-JOHNSON, R. W. COHEN u. M. GLICKSMAN, Phys. Rev. **124**, 1745 [1961].

<sup>4</sup> M. GLICKSMAN u. R. A. POWLUS, Phys. Rev. **121**, 1659 [1961].

<sup>5</sup> A. G. CHYNOWETH u. A. A. MURRAY, Phys. Rev. **123**, 515 [1961].