

case of FA, it is interesting to note how well the points for the different solutes are marshaled onto a single curve; the three separate curves of σ against N diverge widely (see Table 1).

There appears to be a significant connection between the intercepts and the general rate of droop (negative slope) of the curves: the higher the intercept, the greater the droop rate. This is a reasonable expectation. As one increases the amount of ionic solute in a structureless solvent, more energy is required on the average to open up a terminal site for a jumping ion, simply because the liquid has been everywhere structured above its normal level by the ionic population distributed throughout; hence E_2 rises, and Φ falls, as N increases. In a liquid having a considerable struc-

ture of its own, this effect would be less pronounced; indeed, in solutions where $\Phi < \frac{1}{2}$, one would anticipate a reversal of behavior, that is, the curves should approach the Φ -axis with a positive slope. To the extent that Φ is adequate as a single correlating parameter, a unique terminal slope might also be expected for each possible intercept value. The experimental test of this hypothesis would of course require measurements of true Q^* values (i. e., including the B -factor) in solutions more dilute than those we have dealt with thus far.

In future, we hope to extend this preliminary work both to a wider variety of systems and to lower regimes of concentration, in order to assess these speculative ideas more fully.

Änderungen der Schmelztemperatur und Wachstumsrate bei tiegelgezogenen Kristallen

A. MÜHLBAUER

Institut für Elektrowärme der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforschg. 21 a, 490—493 [1966]; eingeg. am 25. November 1965)

Annähernd periodische Schwankungen der Störstellenkonzentration längs der Ziehachse des Kristalls, die als schmale Wachstumsstreifen in Erscheinung treten, sind in tiegelgezogenen Silicium-, Germanium- und Indiumantimonidkristallen beobachtet und untersucht worden¹. Sie werden auf periodische Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle zurückgeführt, die sehr wahrscheinlich durch periodische Schwankungen der Schmelztemperatur verursacht werden.

An einer Reihe tiegelgezogener Siliciumeinkristalle, welche unter gleichen Bedingungen gezüchtet worden sind (Ziehgeschwindigkeit 2,3 mm/min; Keimdrehzahl 9 U/min; Tiegeldrehzahl 5,6 U/min, Drehrichtung entgegen der Keimdrehrichtung), sind die Breite und der spezifische Widerstand der Wachstumsstreifen bestimmt, und dabei eine unsystematische Schwankung der Streifenbreite und des spezifischen Widerstandes mit einer Periodizität von 10–50 μm festgestellt worden¹. Die experimentell gefundene Abhängigkeit der Widerstandsschwankungen $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$, also des Verhältnisses der innerhalb einer Meßreihe auftretenden Widerstandsextrema von der Störstellenart, konnte mittels der Theorie von BURTON et al.² erklärt werden³.

Für diese in ^{1,3} mitgeteilten Ergebnisse läßt sich eine befriedigende Übereinstimmung von Rechnung und Messung erreichen, wenn eine periodische Schwankung der Wachstumsgeschwindigkeit von $\hat{\Delta}v = \pm 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ um deren Mittelwert⁴ von $\bar{v} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ angenommen wird.

In der vorliegenden Arbeit soll nun, unter Außerachtlassung jeglicher Unterkühlungseffekte an der Phasengrenze flüssig–fest, der Zusammenhang zwischen den Änderungen der Wachstumsrate des Kristalls und der Schmelztemperatur bestimmt und am Beispiel der erwähnten Siliciumkristalle ausgewertet werden.

Schmelztemperatur und Wachstumsrate

Wird ein Kristall mit konstantem Querschnitt aus der Schmelze gezogen, so gilt an der Erstarrungsfront die Wärmebilanz

$$q = -\lambda_1(\text{grad}_1 \vartheta)_M + L v = \text{const} \quad (1)$$

mit q = Wärmestromdichte im Kristall, λ = Wärmeleitfähigkeit, ϑ = Temperatur, L = Erstarrungswärme, v = auf die Phasengrenze bezogene Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls, M = Phasengrenze, l = liquid.

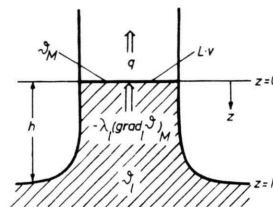


Abb. 1. Wärmestromdichten in der Umgebung der ebenen Erstarrungsfront.

Aus Gl. (1) wird für Kristalle mit ebener Erstarrungsfront und damit eindimensionaler Wärmeströmung unter Einführung von Mittelwerten der Temperatur ϑ_1 und Wachstumsgeschwindigkeit \bar{v} sowie deren Abweichungen $\Delta\vartheta_1$ und Δv

$$q = -\lambda_1[(d/dz)(\bar{\vartheta} + \Delta\vartheta)_1]_M + L(\bar{v} + \Delta v) = \text{const.} \quad (1a)$$

¹ A. MÜHLBAUER, R. KAPPELMEYER u. F. KEINER, Z. Naturforschg. 20 a, 1089 [1965]; dort weitere Literaturangaben.

² J. A. BURTON, R. C. PRIM u. W. P. SLICHTER, J. Chem. Phys. 21, 1987 [1953].

³ A. MÜHLBAUER, Solid-State Electron. 8, 543 [1965].

⁴ Die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit setzt sich aus der Kristallziehgeschwindigkeit und der Niveauabsenkgeschwindigkeit der Schmelze zusammen.

Damit die Gln. (1) und (1a) stets erfüllt sind, muß gelten

$$-\lambda_1(d \Delta \vartheta_1/dz)_M + L \Delta v = 0. \quad (2)$$

Für ein ähnliches eindimensionales Wärmeleitproblem mit einer periodischen Temperaturänderung

$$\Delta \vartheta = \hat{\Delta} \vartheta \sin \omega t$$

an der Stelle $z = h$ ⁵ (Abb. 1) findet sich bei CARSLAW und JAEGER⁸ als Lösung für die Temperatur an der Stelle $z = 0$

$$\Delta \vartheta_1 = \hat{\Delta} \vartheta_1 A \sin(\omega t + \varphi) \quad (3)$$

mit
$$A = \left[\frac{(\cosh 2 k z - \cos 2 k z)}{(\cosh 2 k h - \cos 2 k h)} \right]^{1/2}$$

und
$$\varphi = \arg \left[\frac{(\cosh 2 k z - \cos 2 k z)}{(\cosh 2 k h - \cos 2 k h)} \right]^{1/2},$$

wobei $k = (\omega \varrho_1 c_{p1}/2 \lambda_1)^{1/2}$

und $\varrho_1 =$ Dichte und $c_{p1} =$ spezifische Wärme der Schmelze bedeuten.

Mittels der Gln. (2) und (3) erhält man nun die Schwankung der Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Änderung der Schmelzentemperatur zu

$$\Delta v = (\lambda_1 \hat{\Delta} \vartheta_1 / L) \left[\frac{2 k}{(\cosh 2 k h - \cos 2 k h)} \right] \sin(\omega t + \varphi + \pi) \quad (4)$$

Näherungslösung

Erfahrungsgemäß ist die Ansaughöhe h klein gegenüber den Abmessungen des Tiegels und Kristalls, so daß $(\text{grad}_1 \vartheta)_M$ im wesentlichen durch die Temperatur der Schmelze ϑ_1 und h bestimmt wird. Es gilt deshalb näherungsweise (Abb. 1)

$$-(\text{grad}_1 \vartheta)_M = (\vartheta_1 - \vartheta_M) / h.$$

Schwankt die Temperatur der Schmelze wiederum um den Mittelwert $\bar{\vartheta}_1$ mit $\Delta \vartheta_1 = \hat{\Delta} \vartheta_1 \sin \omega t$, so erhält man über

$$(d\vartheta/dz)_M = (\bar{\vartheta}_1 - \vartheta_M) / h + \Delta \vartheta_1 / h$$

aus den Gln. (2) und (4) die Näherungslösungen

$$\lambda_1 \Delta \vartheta_1 / h + L \Delta v = 0 \quad (2a)$$

und
$$\Delta v = [\lambda_1 \hat{\Delta} \vartheta_1 / (L h)] \sin(\omega t + \pi). \quad (4a)$$

In Abb. 2 ist $K = 2 k / (\cosh 2 k h - \cos 2 k h)$ abhängig von k mit h als Parameter dargestellt. Für nicht zu große k und h kann demnach ohne großen Fehler mit der vereinfachten Beziehung (4a) gerechnet werden (Abb. 3).

Streifenbreite und Frequenz der Schwankungen von Schmelzentemperatur und Wachstumsrate

Die Integration der Gleichung für die Wachstumsgeschwindigkeit $dz/dt = \bar{v} + \hat{\Delta} v \sin(\omega t + \varphi)$ über eine

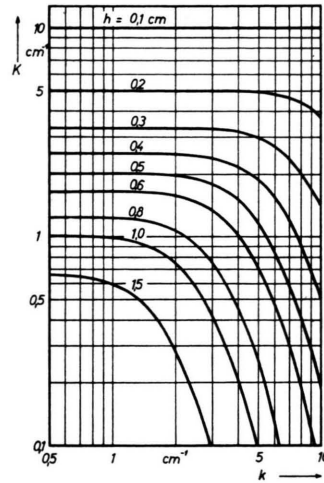


Abb. 2. Abhängigkeit von $K = 2 k / (\cosh 2 k h - \cos 2 k h)$ von $k = [\omega \varrho_1 c_{p1} / (2 \lambda_1)]^{1/2}$ mit der Ansaughöhe $h = \xi [2 \sigma / (\varrho_1 g)]^{1/2}$ als Parameter. Der Größe K in der exakten Gleichung für die Schwankung der Wachstumsgeschwindigkeit entspricht in der Näherungslösung der Wert h^{-1} .

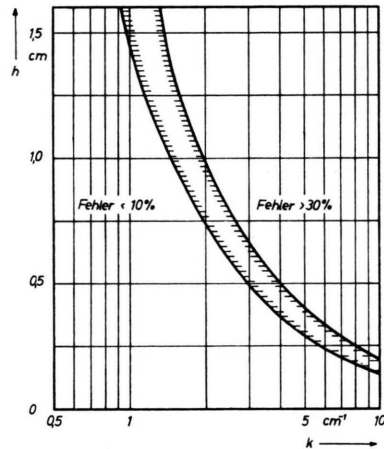


Abb. 3. Fehlerbereiche der vereinfachten Beziehung für die Änderung der Wachstumsrate nach Gl. (4 a) für verschiedene k und h .

Halbwelle liefert für die mittlere Breite der Wachstumstreifen

$$\bar{z} = \frac{\pi}{\omega} \left(\bar{v} \pm \frac{2}{\pi} \hat{\Delta} v \right). \quad (5)$$

Löst man diese Gleichung nach der Schwankungsfrequenz auf, so ergibt sich

$$f_{\vartheta, v} = \frac{1}{2 \bar{z}} \left(\bar{v} \pm \frac{2}{\pi} \hat{\Delta} v \right). \quad (5a)$$

⁵ Die Ansaughöhe h erhält man für größere Durchmesser aus $h = \xi [2 \sigma / (\varrho_1 g)]^{1/2}$ ⁶ mit $\xi =$ Korrekturfaktor nach ⁷, $\sigma =$ Oberflächenspannung, $\varrho_1 =$ Dichte der Schmelze und $g =$ Erdbeschleunigung.

⁶ D. GEIST u. P. GROSSE, Z. Angew. Phys. 14, 105 [1962].

⁷ W. HEYWANG, Z. Naturforsch. 11 a, 238 [1956].

⁸ H. S. CARSLAW u. J. C. JAEGER, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press 1959.

Angewendet auf die von uns bei tiegelgezogenen Siliciumkristallen festgestellten Streifenbreiten von $\bar{z}=10-50\ \mu\text{m}$, in Verbindung mit den für diese Stäbe aus den experimentell vorliegenden Daten errechneten Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit von $\hat{\Delta v}=4,2\cdot 10^{-3}\ \text{cm s}^{-1}$ um die aufgezwungene Ziehgeschwindigkeit $\bar{v}=4,5\cdot 10^{-3}\ \text{cm s}^{-1}$, erhält man für die Frequenz der Temperatur- bzw. Wachstumsfluktuationen aus Gl. (5a)

$$f_{\vartheta, v} \approx 0,6\ \text{Hz}.$$

Mit dieser Frequenz ergibt sich die Streifenbreite aus Gl. (5) als systematischer Wert jeweils unter Verwendung des positiven oder negativen Vorzeichens zu $\bar{z}=15-60\ \mu\text{m}$.

Temperaturfluktuationen beim Züchten von Siliciumkristallen

Mit Gl. (4) bzw. (4a) und der schon mehrfach zitierten Schwankung der Wachstumsgeschwindigkeit läßt sich nun für die betrachteten Si-Kristalle die Änderung der Schmelzentemperatur bestimmen, welche diese Fluktuation der Wachstumsrate verursacht.

Mit $\sigma=720\ \text{erg cm}^{-2}\ ^9$, $(\rho_1)_M=2,5\ \text{g cm}^{-3}\ ^{10}$ und $\xi=0,93$ erhält man für einen Stab von 30 mm Durchmesser die Ansaughöhe zu $h=0,71\ \text{cm}$. Die Materialgrößen $(c_p)_M=0,24\ \text{cal g}^{-1}\ \text{grad}^{-1}\ ^{11, 12}$ und $(\lambda_1)_M=0,187\ \text{cal s}^{-1}\ \text{cm}^{-1}\ \text{grad}^{-1}\ ^{13}$

liefern in Verbindung mit der errechneten Schwankungsfrequenz $f_{\vartheta}=0,6\ \text{Hz}$ für $k=2,45\ \text{cm}^{-1}$ (Abb. 4) und zusammen mit $L=1000\ \text{cal cm}^{-3}\ ^{12}$ für die Amplitude der Temperaturschwankung nach Gl. (4)

$$\hat{\Delta\vartheta}_1=19,2\ ^\circ\text{C}.$$

Die Näherungslösung Gl. (4a), bei der lediglich die Ansaughöhe h und die beiden Materialgrößen $(\lambda_1)_M$ und L bekannt zu sein brauchen, führt zu

$$\hat{\Delta\vartheta}_1=16\ ^\circ\text{C}.$$

Die Amplitude der Temperaturschwankung in der Schmelze an der Stelle $M\equiv z=0$ beträgt also etwa $15-20\ ^\circ\text{C}$ und führt zu Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit, wie sie in ³ gefunden worden sind.

Diskussion

Das Wärmegleichgewicht an der Erstarrungsfront nach Gl. (1) kann bei einem kurzzeitigen Absinken der Schmelzentemperatur (kurz im Vergleich zu den Zeiten, die zu einer Veränderung der Abkühlbedingungen führen), und der damit verbundenen Abflachung von $(\text{grad}_1\vartheta)_M$, nur dadurch erhalten bleiben, daß die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls dessen Ziehgeschwindigkeit übersteigt, so daß durch die vermehrte

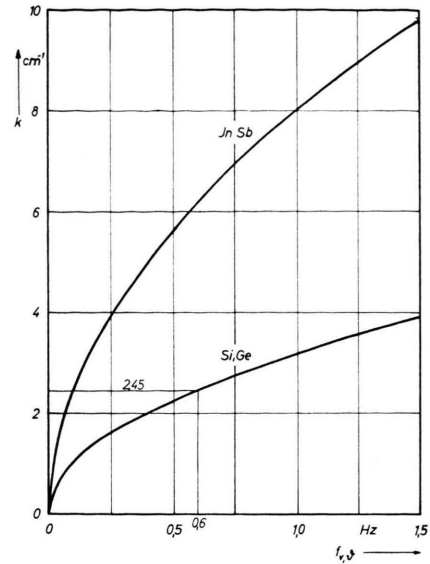


Abb. 4. Einfluß der Frequenz von Temperaturänderungen der Schmelze auf die Größe k bei den Halbleitern Silicium, Germanium und Indiumantimonid.

Erstarrungswärme der kleinere Wärmestrom aus der Schmelze kompensiert wird. Eine kurzzeitige Erhöhung der Schmelzentemperatur führt über einen steileren $(\text{grad}_1\vartheta)_M$ zu einer Absenkung der Wachstumsgeschwindigkeit derart, daß schließlich der vergrößerte Wärmestrom aus der Schmelze durch die verminderte Erstarrungswärme ausgeglichen wird. Anders ausgedrückt, ein Ansteigen (Absinken) der Wachstumsgeschwindigkeit über (unter) deren Mittelwert, kann nur durch eine entsprechend verminderte (erhöhte) Schmelzentemperatur erreicht werden, sofern eine Unterkühlung der Erstarrungsfront außer Betracht bleiben soll. Für Kristalle mit ebener Phasengrenze findet diese Bedingung ihren mathematischen Ausdruck in den Gln. (2) und (2a), aus denen bei sinusförmigen Änderungen der Schmelzentemperatur die Gln. (4) und (4a) für die diesen Temperaturfluktuationen zugeordneten Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit folgen.

Für einen Kristall, welcher mit einer über der Ziehrate liegenden Geschwindigkeit wächst, erhält man unter Verwendung des linearen Mittelwertes der Geschwindigkeitsabweichung Gl. (5) mit positivem Vorzeichen und damit die während dieser positiven Halbwelle erstarrte Stablänge. Während der nächsten Halbwelle ist die Wachstumsrate kleiner als die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit, und Gl. (5) liefert mit negativem Vorzeichen die jetzt erstarrte geringere Stablänge. Durch die verschiedenen Geschwindigkeiten ändert sich die

⁹ Z. N. ZADUMKIN, Soviet Phys.-Solid State **1**, 516 [1959].

¹⁰ R. A. LOGAN u. W. L. BOND, J. Appl. Phys. **30**, 322 [1959].

¹¹ H. R. SHANKS, P. D. MAYCOCK, P. H. SIDLES u. G. C. DANIELSON, Phys. Rev. **130**, 1743 [1963].

¹² M. OLETTE, C. R. Acad. Sci. Paris **244**, 1033 [1957].

¹³ M. G. MILVIDSKII u. V. V. EREMEEV, Soviet Phys.-Solid State **6**, 1549 [1965]; die von den Verfassern angegebenen λ -Werte liegen, verglichen mit den Ergebnissen anderer Autoren, durchweg um den Faktor 2-4 zu hoch. Es wird deshalb mit einem entsprechend korrigierten λ_1 für Si gerechnet.

Einbaureate der Fremdatome und damit der spezifische Widerstand dieser kleinen Kristallscheiben, so daß mit Gl. (5) ein Maß für die Breite der im Kristalllängsschnitt sichtbar gemachten Wachstumstreifen gewonnen ist. Sind neben den Streifenbreiten die mittlere Kristallwachstumsgeschwindigkeit ebenso bekannt wie deren Abweichungen, so kann aus Gl. (5) die Frequenz der Schwankung von Schmelzentemperatur und Wachstumsrate ermittelt werden. Dies geschah mit Hilfe von Gl. (5a) für die zur Verfügung stehenden, unter den gleichen Bedingungen gezüchteten Si-Kristalle, bei denen Streifenbreiten von 10–50 μm gemessen worden sind, und für die auch die erforderlichen Geschwin-

digkeiten bekannt waren. Daneben sind für diese Kristalle die Amplituden der Temperaturfluktuationen, die mit den Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit korrespondieren, bestimmt worden. Sowohl diese Schwankungsamplituden als auch die Frequenz der Schwankungen von Temperatur und Wachstumsgeschwindigkeit, stimmen gut überein mit den Werten, die von WILCOX und FULLMER¹⁴ beim Züchten von Calciumfluorid-Kristallen aus dem Tiegel gemessen worden sind.

¹⁴ W. R. WILCOX u. L. D. FULLMER, J. Appl. Phys. **36**, 2201 [1965].

Kollektivparamagnetismus bei der Hochtemperaturreinmischung Heuslerscher Legierungen der Reihe $\text{Cu}_2\text{MnAl} - \text{Cu}_3\text{Al}$

A. KNAPPWOST, H. PAPADIMITRAKI und F. THIEME

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. **21 a**, 493–495 [1966]; eingegangen am 4. März 1966)

Das magnetische Verhalten im Dreistoffsystem Cu–Mn–Al in der Umgebung der Zusammensetzung Cu_2MnAl ist gekennzeichnet durch das Auftreten von Ferromagnetismus oder von Kollektivparamagnetismus. Letzterer wurde durch die starke Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität (CURIESches Gesetz des Kollektivparamagnetismus¹) erkannt². Der Ferromagnetismus ist dabei an die Überstruktur Cu_2MnAl gebunden, die sich vom Cu_3Al durch Substitution eines Cu-Atoms durch ein Mn-Atom herleitet.

Das Gitter entspricht dem des Fe_3Al (B 32-Typ), wobei Mn und Al ein NaCl-Gitter bilden, in dem kubisch-raumzentriert die Cu-Atome sitzen³. Auch die den Kollektivparamagnetismus verursachenden spontan magnetisierten Bereiche von 20 bis 30 Å Ausdehnung müssen als aus der Überstruktur Cu_2MnAl bestehend angenommen werden².

In einer vorangegangenen Arbeit³ haben wir die Kinetik der sogenannten Alterung der HEUSLERSchen Legierung bei Temperaturen $< 120^\circ\text{C}$ in der Reihe $\text{Cu}_2\text{MnAl} - \text{Cu}_3\text{Al}$ untersucht, die vorher bei Temperaturen $> 800^\circ\text{C}$ getempert und abgeschreckt wurden. Wir fanden dabei in der Mitte dieser Reihe einen Kollektivparamagnetismus von Bereichen um 20 Å Ausdehnung, die keine Phasengrenze mit dem Basisgitter bilden und daher als Produkte einer einphasigen Ausscheidung erkannt wurden. Andererseits hatten wir aber früher² in einer Legierungsreihe $\text{Cu}_2\text{MnAl} - \text{Cu}_2\text{MnAl}_x$ mit $x < 1$ kollektivparamagnetische Bereiche von 22 Å mit Phasengrenze bei der Hochtemperaturreinmischung gefunden.

Dieses Auftreten von Kollektivparamagnetismus, herührend von extrem kleinen Cu_2MnAl -Bereichen, die röntgenographisch wegen der starken Verbreiterung der Interferenzen bei praktisch gleichem Streuvermögen der Atome des Basisgitters kaum erfaßt werden konnten, liefert neue Gesichtspunkte für das Problem der strukturellen Veränderungen bei der Wärmebehandlung HEUSLERScher Legierungen dieses Systems.

Die Verhältnisse sind schon bei Legierungen der Idealzusammensetzung Cu_2MnAl kompliziert. Nach übereinstimmenden Angaben mehrerer Autoren^{4, 5} und auch nach unseren Befunden sind bei Temperaturen $> 800^\circ\text{C}$ getemperte Legierungen nach dem Abschrecken auf Raumtemperatur stark ferromagnetisch. Nach BRADLEY und RODGERS⁶ sollten von 500°C langsam auf Raumtemperatur abgekühlte Legierungen unmagnetisch sein. Sie fanden in diesem Temperaturgebiet statt der vorher beschriebenen Überstruktur vom B 32-Typ eine dem γ -Messing ähnliche Struktur. Bei orientierenden Vorversuchen entdeckten wir nun gerade in diesem Existenzgebiet der von BRADLEY und RODGERS gefundenen Phase einen starken Kollektivparamagnetismus, der unterhalb $+314^\circ\text{C}$ zeitlich stärker wurde. Trotz mehrerer wichtiger Arbeiten über die HEUSLERSchen Legierungen des Systems Cu–Mn–Al, von denen wir besonders diejenigen von O. HEUSLER⁷ als grundlegend ansehen, scheinen daher weder die strukturellen noch die magnetischen Verhältnisse der HEUSLERSchen Legierungen hinreichend geklärt zu sein.

Wir berichten im folgenden über die Ergebnisse magnetischer Untersuchungen an Legierungen der Reihe $\text{Cu}_2\text{MnAl} - \text{Cu}_3\text{Al}$, die bei Temperaturen zwischen 500°C und 900°C getempert wurden. Die Methoden zur Herstellung der Legierungen und zur magnetischen Messung entsprachen den in unseren früheren Mitteilungen^{2, 3} angewandten. Die Temperung erfolgte unter Argon in einer Graphitkammer, die wegen der guten thermischen Leitfähigkeit des Graphits und ihrer Lage in der Mitte eines 500 mm langen

¹ A. KNAPPWOST, Naturwissenschaften **46**, 65 [1959].

² A. KNAPPWOST u. H. PAPADIMITRAKI, Z. Phys. Chem. Frankfurt **32**, 51 [1962].

³ A. KNAPPWOST, H. PAPADIMITRAKI u. F. THIEME, Z. Naturforsch. **19 a**, 143 [1964].

⁴ E. PERSSON, Z. Phys. **57**, 115 [1929].

⁵ H. H. POTTER, Proc. Phys. Soc. London **41**, 135 [1929].

⁶ A. J. BRADLEY u. J. W. RODGERS, Proc. Roy. Soc. London A **144**, 340 [1934].

⁷ O. HEUSLER, Ann. Physik **19**, 155 [1934].