

Tellur-Einkristalle nach dem Czochralski-Verfahren

Von J. Weidel

Institut für theoretische und angewandte Physik der
Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. 9a, 697 [1954]; eingeg. am 28. Mai 1954)

Tellur zeigt beim Erstarren das Bestreben, gelöste Gase auszuscheiden und vermindert bei der Kristallisation sein Volumen um 2,4%¹. Aus diesen Gründen erhielt man bisher nur durch Sublimation unterhalb der Schmelztemperatur kleine porenfreie Einkristalle. Größere Proben, die Wassermann² und Kronmüller³ aus der Schmelze nach dem Bridgman-Verfahren⁴ herstellten, wiesen stets Inhomogenitäten auf. Dagegen erhält man nach der von uns angewandten Czochralski-Methode⁵ völlig porenfreie Einkristalle, auch solche größerer Abmessungen.

Zur Klärung der Halbleitereigenschaften benötigt man hochreines Ausgangsmaterial. Deshalb wurde zunächst Rohtellur (99,8%) nach Kronmüller (l. c.³) mehrmals im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Dieses Verfahren ist sehr umständlich und mit 93% Materialverlust verbunden. Die Reinigung durch Zonenschmelzen⁶ wurde versucht. Im Gegensatz zum Silicium und Germanium ließ sich jedoch weder spektroskopisch noch durch Leitfähigkeitsmessungen eine wirksame Entmischung feststellen, so daß diese Reinigungsmethode für das Tellur ausscheidet.

Durch Zersetzung von Tellurwasserstoff wurde schließlich spektralreines Tellur gewonnen, in dem lediglich noch etwa 10⁻⁴% C nachweisbar waren. Hierzu wurde das Rohtellur bei hoher Stromdichte kathodisch in 15-proz. H₂SO₄ und 0°C Badtemperatur elektrolysiert. Aus dem entstehenden H₂Te scheidet sich in einer Quarzfallie bei 300°C durch thermische Zersetzung das Reintellur ab. Die Ausbeute beträgt 24% der Ausgangssubstanz. Wie durch elektrische Messungen festgestellt wurde, bringt nachfolgendes Umdestillieren keine Zunahme der Reinheit.

Dieses Ausgangsmaterial wurde im Spektralkohle-tiegel in H₂-Atmosphäre geschmolzen und an einem hineingetauchten Keim der Tellurstab mit 0,1–0,4 mm pro min Zuggeschwindigkeit aus der Schmelze gezogen. Durch geeignete Maßnahmen wurde deren Temperatur (Schmelzpunkt Te 452°C) auf 0,1°C konstant und ihre Oberfläche sauber gehalten.

Die so erhaltenen Einkristalle weisen ein spiegelndes Aussehen auf. Sie sind trotz der Rotationssymmetrie der Anordnung gut ausgebildete hexagonale Prismen mit Begrenzungsflächen {10 $\bar{1}$ 0} parallel der Wachs-

tumsrichtung [0001] mit abgerundet erscheinenden Kanten (s. Abb. 1). Beim Abheben von der Schmelze ist die Grundfläche nahezu plan, was als Zeichen für den einheitlichen Temperaturgradienten über dem Kristallquerschnitt angesehen wird.

Willkürliche Schwankungen der Ofentemperatur führen über Stufen zum temperaturbedingten neuen Prismenquerschnitt. Diese Stufen (auf Abb. 1 sind zwei deutlich erkennbar) sind im Goniometer als {10 $\bar{1}$ 1} - oder {01 $\bar{1}$ 1} - Flächen zu identifizieren. Die Kombination dieser Grundformen tritt bei den durch Sublimation erhaltenen Kristallen als Gleichgewichtsform auf, wo bei tagelangem Wachstum hexagonale Prismen mit rhomboedrischer Zuspitzung erhalten wurden. Der Bruch der Einkristalle ist muschelig [parallel (0001)], bevorzugte Spaltebenen sind die Prismenflächen.

Die Kristalle sind völlig blasenfrei und zeigen, im Gegensatz zu den nach Bridgman gezogenen Proben keinerlei Neigung zur Ribbildung. Ihre Abmessungen sind lediglich durch die Ofendaten begrenzt und leicht zu vergrößern.

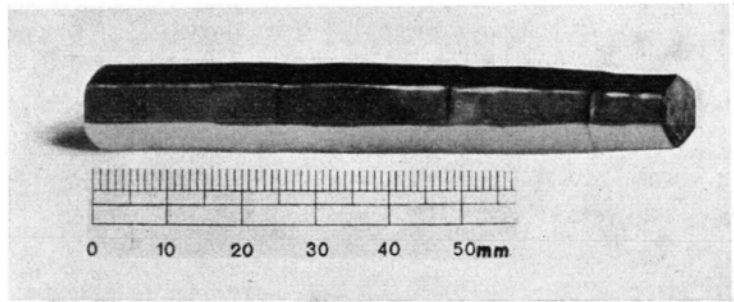


Abb. 1. Tellur-Einkristall in [0001]-Richtung nach dem Czochralski-Verfahren gezogen.

Wie nach dem Mißlingen des Zonenschmelzens vermutet werden kann, zeigen auch die nach Czochralski gezogenen Tellur-Einkristalle nur einen schwachen Gradienten der Leitfähigkeit bzw. der Anzahl der ionisierten Störzentren über die Länge des Kristalls. Um den Verteilungskoeffizienten von Antimon (Sb-Konzentration im Kristall:Sb-Konzentration in der Schmelze) zu bestimmen, wurde hochgereinigtes Ausgangsmaterial mit 10⁻³ bis 10⁻² Atomprozent Sb gesehen. Es ergab sich bei Verunreinigungen der genannten Größenordnung für Sb ein Verteilungskoeffizient von etwa 1/2.

Herrn Prof. Dr. K. Seiler danke ich für zahlreiche Anregungen und Ratschläge, Herrn Dipl.-Ing. K. Keller (Süddeutsche Apparate-Fabrik, Nürnberg) für die spektroskopischen Untersuchungen.

¹ A. Šimek u. B. Stehlik, Collect. Trav. chim. Tchecoslovaque 2, 310 [1930].

² G. Wassermann, Z. Phys. 46, 657 [1928].

³ H. Kronmüller, Diss. T. H. Stuttgart 1951.

⁴ P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60, 305 [1925].

⁵ J. Czochralski, Z. phys. Chem. 92, 219 [1917].

⁶ W. G. Pfann, J. Metals 1952, 747 (Juli).

