Der Bandabstand von GaN beträgt 3,25 eV bei Raumtemperatur (s. Abb. 1). Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten a wurden die Messungen außerdem bei $T = 90^\circ\text{K}$ und 373°K durchgeführt. Als Mittelwert ergab sich $a = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ eV/Grad}$, wobei angenommen wurde, daß im betrachteten Temperaturintervall die lineare Beziehung $\Delta E = \Delta E_0 - aT$ erfüllt ist.

LAGRENAUDIE³ untersuchte die optischen und elektrischen Eigenschaften von AlN und fand bei 3,8 eV eine stärkere Absorption, welche er als Bandkante deutete. Dagegen zeigten seine an mehreren Präparaten gewonnenen Leitfähigkeitskurven Äste von verschiedener Neigung, deren größte einer Aktivierungsenergie von 5,2 eV entsprach. Die vorliegenden Messungen an AlN lassen in dem uns zugänglichen Spektralbereich keine stärkere Absorption erkennen, woraus man schließen kann, daß der Bandabstand sicher größer als 5 eV ist.

Abb. 1.

³ J. LAGRENAUDIE, J. Chim. Phys. **54**, 222 [1956].

Die Dotierung von A^{III}B^V-Verbindungen mit Elementen der vierten Gruppe des Periodischen Systems

Von O. G. FOLBERTH und E. SCHILLMANN

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke A.G., Erlangen, und Schaltwerk der Siemens-Schuckertwerke A.G., Berlin-Siemensstadt

(Z. Naturforschg. **12 a**, 943–944 [1957]; eingegangen am 7. Oktober 1957)

Die halbleitenden Verbindungen vom Typus A^{III}B^V lassen sich bekanntlich mit den Elementen der zweiten und sechsten Gruppe des Periodischen Systems dotieren. Und zwar substituieren die Elemente der zweiten Gruppe das A^{III}-Element der Verbindung und rufen damit p-Leitungscharakter hervor, während die Elemente der sechsten Gruppe entsprechend das B^V-Element substituieren und damit n-Leitungscharakter hervorrufen.

Offen ist die Frage, ob und wie Elemente der vierten Gruppe die A^{III}B^V-Verbindungen dotieren. Grundsätzlich sind hierbei drei Möglichkeiten zu unterscheiden. Die Zusatzelemente können erstens das A^{III}-Element substituieren und damit n-Leitung hervorrufen, sie können zweitens das B^V-Element substituieren und damit p-Leitung hervorrufen oder sie können sich drittens gleichmäßig auf beide Arten von Gitterplätzen verteilen, wobei dann eine Art Mischkristallbildung zwischen der Verbindung und dem Element ohne zusätzliche Störstellenbildung entstehen würde. Auch eine teilweise Mischkristall- und teilweise Störstellenbildung wäre denkbar.

Aus theoretischen Überlegungen folgte nun WELKER¹, daß die Verhältnisse der Volumina der Komponenten der Verbindung sowie des Zusatzelements dafür entscheidend sind, was für Gitterplätze vom Zusatz sub-

stituiert werden. Zum Beispiel sollen große Ionen des Zusatzstoffes auf dem Platz der Komponente mit dem größeren Ionen-Volumen eingebaut werden.

Die vorliegenden Untersuchungen sollen einen experimentellen Beitrag zu dieser Frage liefern und geben eine Bestätigung und Erweiterung der WELKERSchen Voraussage.

Die Verbindungen GaSb, InP, InAs und InSb wurden in schmelzflüssigem Zustande mit Ge, Sn und Pb dotiert und über HALL-Effekt-Messungen die Störstellenkonzentration sowie der Leitungscharakter der dotierten Proben ermittelt. Aus der Konzentrationsverteilung über die Probenlänge bei gerichteter Kristallisation der Schmelze ergaben sich die Verteilungskoeffizienten. Die Ergebnisse am InAs wurden teilweise einer früheren Arbeit² entnommen. In Tab. 1 sind die Atom-Radien der Verbindungskomponenten und der Zusatzelemente bei tetraedischer kovalenter Bindung nach PAULING³ (kovalente Radien) und der bei den Versuchen erhaltenen Leitungscharakter zusammengestellt.

Verbindung	Kovalente Radien nach PAULING					Leistungscharakter b. Dot. mit		
	III	V	Ge	Sn	Pb	Ge	Sn	Pb
GaSb	1,26	1,36	1,22	1,40	1,46	p	p	0
InSb	1,44	1,36	1,22	1,40	1,46	p	n	0
InAs	1,44	1,18	1,22	1,40	1,46	n	n	0
InP	1,44	1,10	1,22	1,40	1,46	n	n	0

Tab. 1. Leitungscharakter einiger A^{III}B^V-Verbindungen bei Dotierung mit Elementen der vierten Gruppe und dazugehörige Atom-Radien bei tetraedischer kovalenter Bindung (0 = keine Dotierung).

¹ H. WELKER, Z. Naturforschg. **7 a**, 744 [1952].

² E. SCHILLMANN, Z. Naturforschg. **11 a**, 463 [1956].

³ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond. Oxford University Press, London 1950.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß sich im allgemeinen der Zusatzstoff, wie erwartet, auf den Platz der größeren Komponente einbaut. Aber es scheint, daß diese Aussage noch etwas ergänzt werden muß. Bei Ge und Sn in InAs und InP ist der Fall eindeutig. Die kovalenten Radien von Ge und Sn sind größer als die der B^V - und kleiner als die der A^{III} -Verbindungskomponente. Sie können also nur auf den A^{III} -Platz eingebaut werden. Aus dem gleichen Grunde wird Sn in InSb auf dem A^{III} -Platz eingebaut. Ge in InSb substituiert den B^V -Platz, dessen Volumen nach Größe der kovalenten Radien ausreicht, geht also auf den Platz der kleineren Komponente. Ge in GaSb dagegen, das nach Größe der kovalenten Radien auf dem A^{III} -Platz Raum genug hätte, substituiert auch wieder das B^V -Atom. Ebenso Sn in GaSb, obwohl sein kovalenter Radius größer ist als der jeder der Komponenten; dies im Gegensatz zu Pb, dessen kovalenter Radius ebenfalls größer ist als der jeder der Komponenten und das vermutlich aus diesem Grunde überhaupt nicht eingebaut wird. Aus all dem scheint eine Tendenz zur bevorzugten Besetzung der B^V -Plätze erkennbar zu sein. Postuliert man diese, so ließe sich die folgende Aussage machen, die mit allen in der Tabelle aufgezeigten Punkten in Einklang ist, jedoch vor einer Verallgemeinerung noch weiterer experimenteller Stützen bedarf: Das Fremdatom wird bevorzugt den Platz der B^V -Komponente besetzen, selbst wenn es nach der Größe der kovalenten Radien auf einen A^{III} -Platz untergebracht werden könnte. Dieser Platz kann sogar dann eingenommen werden, wenn der kovalente Radius des Zusatzes etwas größer ist als der des B^V -Elementes (s. Sn in GaSb). Ist der kovalente Radius des Zusatzelementes größer als der der B^V - und kleiner als der der A^{III} -Komponente, substituiert es den A^{III} -Platz; ist sein

kovalenter Radius auch größer als der des A^{III} -Elementes und dieser wiederum größer als der des B^V -Elementes, so wird es überhaupt nicht eingebaut (s. Pb). Die Tendenz zum bevorzugten Einbau auf den Platz der B^V -Komponente könnte modellmäßig vielleicht damit erklärt werden, daß in all den betrachteten Verbindungen die Bindungsenergie (Abtrennarbeit) der B^V -Komponente im gesamten Kristallverband geringer ist als die der A^{III} -Komponente, wodurch sich die B^V -Komponente leichter substituieren läßt. Dies steht in Einklang mit der Tatsache, daß in allen Fällen sowohl für die freien Elemente als auch innerhalb der Verbindung der Dampfdruck der B^V -Komponente über dem der A^{III} -Komponente liegt.

Verbindung	k_{Ge}	k_{Sn}
GaSb	0,32	0,005—0,02
InSb	0,04—0,05	0,006—0,01
InAs	0,07*	0,09*
InP	0,05	0,03

* extrapoliert auf die Konzentration Null.

Tab. 2. Richtwerte der Verteilungskoeffizienten von Ge und Sn in einigen $A^{III}B^V$ -Verbindungen.

Bei den durchgeführten Experimenten ließen sich auch die Verteilungskoeffizienten der Elemente der vierten Gruppe in den untersuchten Verbindungen ermitteln. Allerdings können diese bisher nur größenordnungsmäßig angegeben werden und nur für einen Konzentrationsbereich des Zusatzes von ca. 50—300 m% (Atomprozentsatz) in der Verbindung. Die Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Eine Beobachtung über die von Kernbombenversuchen herrührende Radioaktivität der Luft

Von ARTUR ARON und BERNHARD GROSS

Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasil
(Z. Naturforsch. 12 a, 944—945 [1957]; eingeg. am 11. November 1957)

Seit Mitte 1956 werden in unserem Institut in Rio de Janeiro täglich Messungen der von Kernbombenversuchen herrührenden Radioaktivität der Luft („fall-out“) mit der Filtermethode ausgeführt. Der Filterausschnitt, durch den die Luft angesaugt wird, ist rechteckig und hat eine Fläche von 51 cm², die ebensogroß ist wie die Zylinderhülle des Zählers, um die er bei der Messung herumgelegt wird. Die angesaugte Luftmenge schwankt zwischen 400 und 600 m³ bei einer konstanten Ansaugdauer von 12 Stunden. Die Aktivität der Filter wird 4 bis 6 Tage nach dem Ansaugen mit einem Beta-Zähler gemessen. Unter den Hunderten bisher untersuchten Filtern fand sich nun ein einziges für hiesige Verhältnisse ungewöhnlich aktives Filter, dessen Aktivität die vorher und nachher gemessenen Höchstwerte um rund das Zehnfache übertraf; sie betrug bei

Abb. 1. Abfallkurven. Kurve I: $I(t)$ in Funktion von t .
Kurve II: $\log I(t)$ in Funktion von $\log I(t+t_0)$.

der ersten Messung (6 Tage nach dem Ansaugen) 1211 Impulse in der Minute.