

während der Nacht auftretenden verzögernden *E*-Schicht („Nacht-*E*“), die im letzten Jahr mindestens 15mal beobachtet wurde. Diese Schicht ist stets von starken magnetischen und mittel- bis sehr starken Störungen der *F* 2-Schicht begleitet und wohl mit der unter der Bezeichnung „Nordlicht-*E*“ bekannten Schicht identisch (Fig. 2).

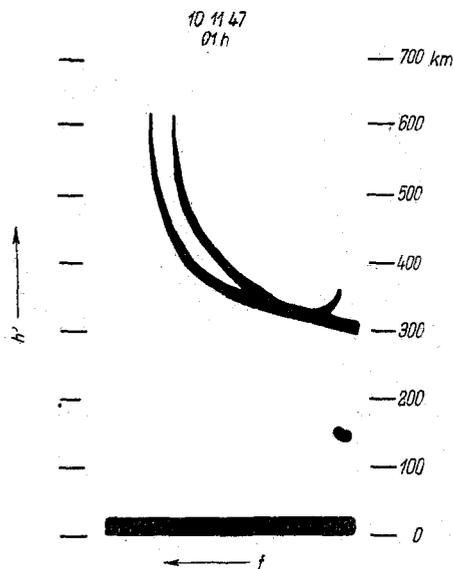


Fig. 2. Durchlauf mit „Nacht-*E*“.

Eine ausführliche Darstellung dieser Beobachtungen und der Ergebnisse erscheint in der Reihe der wissenschaftlichen Berichte des SPIM.

Freiburg, Ionosphärenstation Neuershausen.

E. Theissen.

Eingegangen am 12. Dezember 1947.

### Über farbloses kubisches Siliciumcarbid.

Im Hinblick auf den großen Einfluß von Verunreinigungen auf die Eigenschaften von Halbleitern ist die Gewinnung möglichst reiner Substanzen von großer Bedeutung. Beim Siliciumcarbid gelangt man, obwohl reines SiC farblos ist, praktisch stets nur zu mehr oder weniger stark gefärbten Produkten, die also immer noch gewisse Verunreinigungen, in erster Linie wohl Eisen, enthalten.

Iley und Riley berichteten nun kürzlich<sup>1)</sup>, daß es ihnen durch Zersetzung von wasserdampfgesättigtem Äthylen in Vitreosilrohren bei 1200 bis 1300° gelungen ist, farbloses, d. h. offenbar sehr reines SiC zu gewinnen. Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß die weiße, flockige, schimmelartig aussehende Masse kubisches SiC war. Leider handelte es sich dabei um ein offenbar sehr feinkristallines Produkt, das sich für eine Untersuchung der elektrischen Eigenschaften daher schlecht eignete.

Im folgenden soll nun über ein anderes Verfahren berichtet werden, mit dessen Hilfe es uns gelungen ist, kubisches SiC in bis zu 75  $\mu$  großen, vielfach vollkommen farblosen Kristallen zu erhalten:

Beim Erhitzen von Siliciumpulver im Hochvakuum in Kohleschiffchen beobachteten wir, daß das Silicium beim Schmelzen an den Wandungen des Kohleschiffchens in die Höhe kroch und dann innerhalb von 1 bis 2 Minuten bei Temperaturen zwischen 1600 und 2000° verdampfte. Dabei hinterblieb ein fester, grau aussehender, offenbar kristalliner Rückstand, der erst bei längerem Erhitzen verschwand. Da sich dieser graue Belag auf den Wandungen des Kohleschiffchens schlecht untersuchen ließ, schichteten wir in das Schiffchen, auf dessen Boden sich das Siliciumpulver befand, senkrecht Kohlestäbchen ein, auf deren unteren Stirn-

seiten beim Erhitzen nun ebenfalls dieser graue kristalline, fest an der Kohle haftende Belag entstand, dessen röntgenographische Untersuchung ergab, daß er aus kubischem SiC bestand. Eine Präzisionsbestimmung mit NaCl als Eichsubstanz ergab eine Gitterkonstante von  $a = 4,352 \pm 0,003 \text{ \AA}$  in guter Übereinstimmung mit dem von Braekken<sup>2)</sup> zu  $4,348 \pm 0,005 \text{ \AA}$  ermittelten Wert. Unter dem Mikroskop zeigte sich, daß diese SiC-Schichten noch sehr feinkristallin waren. Durch Tempern bei 1500–1600° während einiger Minuten gelang es jedoch, bis zu 30  $\mu$  große Kristalle zu züchten. Eine längere Temperung war nicht möglich, da das SiC bei diesen Temperaturen im Hochvakuum bereits mit merklicher Geschwindigkeit in seine Komponenten zerfällt, was bei normalem Druck erst oberhalb 2100° eintritt. Dadurch, daß wir das Silicium statt in einem offenen Kohleschiffchen in einem geschlossenen Kohlerohr erhitzen, konnte die Verdampfung stark gehemmt werden, was eine wesentlich intensivere Reaktion zwischen Silicium und Kohle und die Bildung von bis zu 75  $\mu$  großen SiC-Kristallen zur Folge hatte. Auch sie gehörten stets der kubischen und niemals einer der drei hexagonalen Modifikationen an. Unter dem Mikroskop konnte man stark lichtbrechende Oktaeder und Würfel erkennen. Die meisten Schichten sahen in der Aufsicht infolge der Kohleunterlage grau, in der Durchsicht nach Ablösen von der Kohle farblos aus, manche waren dagegen zitronengelb gefärbt oder zeigten einzelne gelbe Flecken, schließlich traten gelegentlich auch flaschengrüne Kristalle auf. Es war uns bisher nicht möglich, einen deutlichen Zusammenhang zwischen Reinheit und Herkunft des verwendeten Siliciums oder den Versuchsbedingungen einerseits und der Färbung der Kristalle andererseits festzustellen. Die Herstellungstemperatur beeinflusste offenbar lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit.

Hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften unterschieden sich die farblosen SiC-Schichten erheblich von den gelben: die Leitfähigkeit der farblosen Schichten war wesentlich höher als die der gelben, was auch schon früher beobachtet worden war. Über die Ursache der hohen Leitfähigkeit des farblosen SiC besteht jedoch bisher noch keine Klarheit. Es könnte sich dabei um eine stöchiometrische Unschärfe des SiC handeln. Auch wäre denkbar, daß selbst das farblose SiC noch Fremdatome enthielte. Leider waren uns aus äußeren Gründen genaue analytische Untersuchungen, die hier sicher weitergeführt hätten, nicht mehr möglich. Ein wesentlicher Grund für die an sich recht hohe Leitfähigkeit der Schichten scheint uns zu sein, daß das SiC aus der Kohleunterlage, die bei der Untersuchung als die eine Elektrode fungierte, herausgewachsen war und daher dieser gegenüber vermutlich keinen merklichen Übergangswiderstand zeigte. Als Gegenelektrode diente eine Wolframnadel. Diese Versuchsanordnung gestattete es, zugleich die Detektorwirkung der Schichten zu messen, die bei den gelben Schichten bedeutend größer als bei den farblosen war und mit steigender Kristallgröße zunahm, wobei der Elektronenstrom in der Flußrichtung vom Kristall zur Nadel floß. Danach hatte es den Anschein, als wäre die Anwesenheit gewisser Verunreinigungen für die Detektorwirkung des SiC nützlich, wenn nicht erforderlich. Leider fehlen in den zahlreichen früheren Arbeiten über die Detektorwirkung des SiC Angaben darüber, mit welcher Modifikation gearbeitet wurde, doch glauben wir, daß dabei wohl ganz überwiegend eine der hexagonalen Modifikationen verwendet wurde.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Jahre 1944 im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin ausgeführt. Herrn Prof. Dr. A. Schleede sind wir für seine großzügige Unterstützung und viele wertvolle Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Berlin-Zehlendorf.

Bertold Reuter, Heinz Knoll.

Eingegangen am 24. Februar 1948.

<sup>1)</sup> Iley, R., und Riley, H. L., Nature (London) **160**, 468 (1947).  
<sup>2)</sup> Braekken, H., Z. Kristallogr. **75**, 572 (1930).