

für Metallschmelzen angezweifelt<sup>5, 13, 14</sup>. Die Gerade IV stellt  $D_{S-Fe}$ -Messungen von HOHLBROOK, FURNAS und JOSEPH<sup>15</sup> aus dem Jahre 1932 dar. Die Art der Versuchsdurchführung läßt vermuten, daß der gefundene Diffusionskoeffizient des Schwefels (1,73 bis 3,50% S) im mit Kohlenstoff gesättigten Eisen zu hoch ist. Schließlich ist in der Geraden V der Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs in Eisen-

Kohlenstofflegierungen<sup>16</sup> in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Die gefundene Aktivierungsenergie der Diffusion liegt mit 6890 cal/mol im Rahmen der von anderen Autoren für die Diffusion von Nichtmetallen in flüssigen Metallen gefundenen Werte<sup>17</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt unser Dank für die Bereitstellung der Mittel.

<sup>13</sup> S. GLASSTONE, K. LAIDLER u. M. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill Book Comp, New York 1941, S. 516 ff.

<sup>14</sup> D. W. MORGAN u. J. A. KITCHENER, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 51 [1954].

<sup>15</sup> W. F. HOLBROOK, C. C. FURNAS u. T. L. JOSEPH, *Ind. Eng. Chem.* **420**, 993 [1932].

<sup>16</sup> R. E. GRACE u. G. DERGE, *Trans. AIME* **212**, 331 [1958].

<sup>17</sup> L. YANG u. G. DERGE, *Met. Soc. Conf.* **7**, 503 [1959].

## KCl-Whiskers aus der Dampfphase

VON WOLF-UDO WAGNER

Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1490—1497 [1964]; eingegangen am 18. August 1964)

Growth and shaping of KCl whiskers from the vaporous phase are discussed and demonstrated with micrographs. The particular conditions for the generation of these whiskers are linked to a simple mechanism related to the ideas proposed by AMELINCKX<sup>1</sup> involving the interaction of spiral growth about a dislocation and impurities. The generation of short pyramids and long whiskers, of dendritic branches and kinks as well as whisker-tips and surface phenomena are described.

### 1. Herstellung der Nadelkristalle. Allgemeines

Alkalihalogenid-Nadelkristalle können mit verschiedenen Verfahren relativ einfach aus wäßriger Lösung gezüchtet werden<sup>1</sup>. Ihre Entstehung aus der Dampfphase wurde dagegen bisher nur zweimal beobachtet<sup>2-4</sup>. Bei Vorversuchen zur Züchtung von KCl-Einkristallen aus der Schmelze<sup>5</sup> wurde erneut die Bildung von Whiskers aus KCl-Dampf festgestellt, worüber hier berichtet werden soll.

Abb. 1 \* zeigt einen aus der Schmelze unter ständigem Drehen kontinuierlich gezogenen KCl-Einkristall. Sein Anfang (auf der Abbildung unten!) ist an einen KCl-Keim angewachsen, der die Kristallorientierung bestimmt. Der Keim, dessen (100)-Spaltflächen deutlich sichtbar sind, ist in einen Vierkant-Ziehkopf aus V2A fest eingespannt; sein unteres Ende war vor dem Ziehvorgang konisch abgedreht worden. Die Schmelze befand sich in einem hoch-

frequent beheizten Graphittiegel; die ganze Anordnung war von einem Quarzrohr luftdicht umschlossen. Während dem Ziehprozeß war der Reaktionsraum mit ruhendem nachgereinigtem Argon von 1,2 at Druck gefüllt<sup>6</sup>. Das Kristallziehen dauerte etwa vier Stunden; der schwankende Kristalldurchmesser ist eine Folge der für die Vorversuche notwendigen Veränderungen der Temperatur der Schmelze.

Nach Beendigung des Ziehvorganges wurde das Argon langsam aus dem Reaktionsraum gepumpt. Mit zunehmendem Unterdruck verdampfte nun die restliche Schmelze aus dem noch immer beheizten Tiegel heraus und schlug sich auf den Innenwänden der Apparatur und auf dem Kristall nieder, dessen unteres Ende sich bei diesem Vorgang etwa 5 cm über der Tiegelöffnung befand. Während der etwa 20 min dieses Abdampfens der Restschmelze entstanden die langen Nadelkristalle.

<sup>1</sup> S. AMELINCKX, in *Growth and Perfection of Crystals*, Wiley, New York 1958, p. 139 ff.

<sup>2</sup> G. TURCHANYI u. I. TARJAN, *Nature, Lond.* **190**, 79 [1961].

<sup>3</sup> G. TURCHANYI, T. HORVATH u. I. TARJAN, *Nature, Lond.* **193**, 867 [1962].

<sup>4</sup> E. G. BYLANDER, *J. Appl. Phys.* **35**, 1988 [1964].

<sup>5</sup> W.-U. WAGNER u. N. RIEHL, *Z. Phys.* **181**, 125 [1964].

\* Abb. 1, 2 und 5 bis 17 auf Tafel S. 1494 a—d.

<sup>6</sup> Der von WAGNER und RIEHL<sup>5</sup> beschriebene Schwimmedeckel war damals noch nicht eingebaut.



Wie Abb. 1 zeigt, wuchsen sie im wesentlichen nur auf dem neugebildeten Kristallstück. Auf den Oberflächen des Keimes entstanden auch bei weiteren Versuchen höchstens einige ganz kurze Whiskers; das Kristallende war wahrscheinlich noch zu heiß zur Ausbildung der Nadelkristalle. An den Wänden des Quarzrohres wurden niemals Whiskers bemerkt. Frischgebildete Einkristalloberflächen geeigneter Temperatur erscheinen somit besonders günstig für das Aufwachsen der KCl-Nadelkristalle aus dem Dampf.

Die Nadeln erreichten bis zu 2 cm Länge; ihre Dicke lag zwischen einigen  $\mu$  und  $150 \mu$  mit einer deutlichen Häufung bei etwa  $90 \mu$ . Aus Abb. 1 läßt sich erkennen, daß die Whisker-Achsen im allgemeinen mit den  $[100]$ -Richtungen des Einkristalles übereinstimmen: sie sind parallel zu den Spaltflächen des Keimes. Besonders deutlich sieht man dies an dem mit einem  $90^\circ$ -Knick gewachsenen Whisker links oben in Abb. 1. Abb. 2 zeigt eine Ausschnittvergrößerung dieser Stelle. Man bemerkt, daß auch die kurzen Nadeln i. a. in  $[100]$ -Richtungen gewachsen sind. (Wegen der Perspektive erscheinen  $90^\circ$ -Knicke mit stumpfem bzw. spitzem Winkel.) Die Begrenzungsflächen der einzelnen Whiskers waren  $(100)$ -Flächen und nicht  $(110)$ -Flächen<sup>7</sup>. — Weitere Aufschlüsse bringen die folgenden mikroskopischen Aufnahmen.

## 2. Wachstumshypothesen

Der von AMELINCKX<sup>1</sup> für die Entstehung von Whiskers aus verunreinigten Salzlösungen vor-

geschlagene Wachstumsmechanismus kann sinngemäß übertragen und soll hier in den Einzelheiten weiter ausgeführt werden. Insbesondere soll eine genauere Vorstellung über den Mechanismus der „Vergiftung“ der Wachstumsstufen durch Verunreinigungen entwickelt werden, mit der die experimentellen Ergebnisse weitgehend gedeutet werden können.

Bei der Züchtung von Nadelkristallen aus der Lösung ist Polyvinylalkohol eine geeignete Verunreinigung<sup>1</sup>. Polyvinylalkohol besteht aus langen kettenförmigen oder geknäuelten Molekülen, also gegenüber den Gitterbausteinen der Alkalihalogenidkristalle sehr groben Gebilden. Bei den hier beschriebenen Nadelkristallen aus der Dampfphase kommen höhere Kohlenwasserstoffe oder Silikone als Verunreinigung in Frage, die z. B. im Argon-Schutzgas enthalten waren oder aus den gefetteten Dichtungen der Apparatur bzw. vor allem aus der mit einem wassergekühlten Baffle betriebenen Öl-Diffusionspumpe stammten. Ihr geringer Dampfdruck läßt vermuten, daß sie auch bei höherer Temperatur auf dem Kristall haften bleiben.

Als einfachstes Beispiel sei angenommen, daß sich bis zum Beginn der KCl-Aufdampfung derartige Kohlenwasserstoffmoleküle auf der Einkristalloberfläche in gleichmäßiger Verteilung angesammelt haben. Mit dem Einsetzen der Sublimation bilden sich um die Durchstoßpunkte geeigneter Versetzungen mit (teilweisem) Schraubencharakter in bekannter Weise Wachstumsspiralen auf der Kristalloberfläche. Mit zunehmender Ausdehnung der Spirale sammelt ihre unterste Stufe immer mehr von den Verunrei-

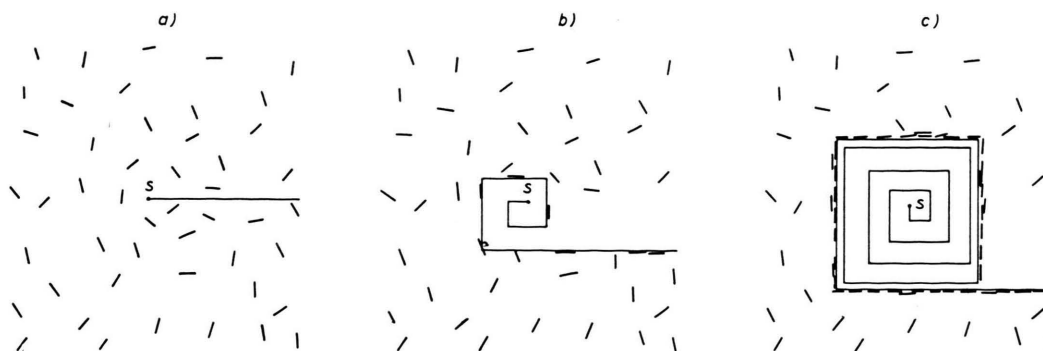


Abb. 3. Festlegung des Whisker-Querschnitts durch Verunreinigungen, die vor dem Aufdampfen des KCl auf der Kristalloberfläche vorhanden waren (schematisch).

- a) Vom Durchstoßpunkt S einer Versetzung mit Schraubencharakter verläuft eine Stufe zum Rand.  $\diagup \diagdown$  sind die auf der Kristalloberfläche statistisch verteilten Verunreinigungen. b) Die Wachstumsspirale beginnt sich auszudehnen und die Verunreinigungen vor ihrer äußersten Windung zu sammeln. c) Die äußerste Windung ist völlig mit Verunreinigungen besetzt und kann nicht weiterwachsen. Die inneren Windungen wachsen weiter bis zum Durchmesser der äußersten.

<sup>7</sup> W. J. SPENCER u. R. D. DRAGSDORF, J. Appl. Phys. **33**, 239 [1962].

gungen ein und schiebt sie vor sich her (Abb. 3). Das Wegschieben von größeren Verunreinigungen vor wachsenden Kristallflächen ist z. B. beim Eis beobachtet worden<sup>8</sup>. Auch bei der Whisker-Züchtung aus „verunreinigter“ Lösung werden bei kleinen Konzentrationen die Polyvinylmoleküle nicht in den Kristall eingebaut<sup>1</sup>. Die Höhe der von einer Versetzung mit dem BURGERS-Vektor  $\frac{a}{2}$  [110] gebildeten Stufe beträgt bei KCl 3,1 Å und ist damit größer als der Querdurchmesser von etwa 2,5 Å eines Alkoholmoleküles.

Hat die unterste Windung der Wachstumsspirale eine gewisse Fläche überstrichen, so hat sich an ihrem Umfang ein mehr oder minder geschlossener Ring von Kohlenwasserstoffmolekülen gebildet, der nun verhindert, daß sich weitere Kristallbausteine an die unterste Stufe anlagern. Nach Abb. 3 ist auch die von der Spirale zum Kristallrand oder einer anderen Versetzung weiterlaufende Stufe blockiert. Die inneren höheren Windungen der Spirale können dagegen ungehindert weiterwachsen bis sie den Durchmesser der äußersten erreicht haben: der Whisker-Durchmesser ist damit festgelegt.

Befanden sich bei Beginn der Verdampfung im Mittel  $n_0$  Kohlenwasserstoffmoleküle der mittleren Länge  $l$  auf 1 cm<sup>2</sup> Kristalloberfläche und werden mit dem Kristallmaterial keine weiteren Verunreinigungen zugeführt, so sind zur vollständigen Blockierung des Umfanges eines quadratischen Whiskers der Dicke  $d$  gerade  $4 d/l$  Moleküle nötig. Diese Anzahl war auf der Querschnittsfläche des Whiskers vorhanden, also

$$4 d/l = n_0 d^2.$$

Daraus folgt

$$d = 4/(n_0 l) \quad (1 a)$$

bzw.

$$n_0 = 4/(d l). \quad (1 b)$$

Nehmen wir eine mittlere Kettenlänge der Kohlenwasserstoff- oder Silikonmoleküle von 100 Å an, so ergibt sich aus der beobachteten mittleren Whisker-Dicke von etwa 90  $\mu$  für  $n_0$  die Größenordnung  $10^8 \dots 10^9$  cm<sup>-2</sup>. Es genügen also minimale Fettspuren zur Erklärung dieser Art von Whisker-Bildung. Daran ändert sich auch dann wenig, wenn sich die von der untersten Windung der Spirale auf-

gesammelten Moleküle nicht gleichmäßig über den Umfang verteilen bzw. mehrere Lagen umfassen.

Die genauere Berücksichtigung der eingangs geschilderten Versuchsbedingungen führt zu einem etwas modifizierten Bild, das noch weitere Schlüsse zuläßt. Die beim Ziehen des Einkristalles aus der Schmelze neugebildete Oberfläche hat eine Temperatur von rund 800 °C und ist zunächst frei von Verunreinigungen. Sie kühlt während der mehrere Stunden dauernden Kristallzüchtung allmählich ab. Schon vor der Evakuierung des Reaktionsraumes verdampft fortwährend aber langsam KCl aus der Schmelze und schlägt sich auf den etwas abgekühlten Stellen der Oberfläche nieder, zusammen mit den gleichzeitig zugeführten organischen Verunreinigungen, die ständig in der Atmosphäre des Reaktionsraumes vorhanden sind. Sämtliche Moleküle sind auf der noch sehr warmen Oberfläche beweglich<sup>9</sup>. Die Gitterbausteine wandern zu Wachstumsstufen; es bilden sich die Wachstumsspiralen. Die mit den KCl-Molekülen herangeführten Kohlenwasserstoffmoleküle bzw. Silikone werden wiederum vor den Stufen hergeschoben. Ihre seitliche Bindung an die Stufen ist etwa von derselben Stärke wie die an die Oberfläche des Kristalles; ihre Abwanderung von den Stufen ist deshalb unwahrscheinlich.

Die unterste Windung jeder Wachstumsspirale hat ein größeres Einzugsgebiet auf der Kristalloberfläche um sich herum, aus dem die aufgedampften Gitterbausteine und Verunreinigungen zuwandern (Abb 4). Sie wird sich also anfangs schneller ausdehnen als die höheren Windungen. Dafür wird sie aber schneller mit Verunreinigungen besetzt, was ihr Wachstum wieder verlangsamt, so daß sie schließlich von der nächsthöheren eingeholt wird. Hat die letztere gerade den Durchmesser der untersten erreicht, so vereinigen sich die vor der zweituntersten Windung hergeschobenen Kohlenwasserstoffmoleküle mit denen der untersten zu einem geschlossenen Ring: nun ist die weitere seitliche Ausdehnung blockiert und der Whisker-Querschnitt festgelegt<sup>10</sup>. Die bekannte Eigenschaft der höheren Kohlenwasserstoffe oder Silikone, zusammenhängende monomolekulare Schichten auszubilden, läßt ein derartiges Zusammenschließen ihrer Moleküle erwarten. Die Ausbildung

<sup>8</sup> Private Mitteilung von B. BULLEMER und H. ENGELHARDT, denen ich für wertvolle Diskussionsbeiträge zu diesem Abschnitt sehr danke.

<sup>9</sup> H. MAYER, Physik dünner Schichten, 2. Bd., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1955.

<sup>10</sup> Das genaue kinetische Verhalten der einzelnen Windungen der Spirale ergibt sich aus der Lösung des Oberflächen-diffusionsproblems für Gitterbausteine und Verunreinigungen und wird in einer weiteren, theoretischen Arbeit behandelt werden.

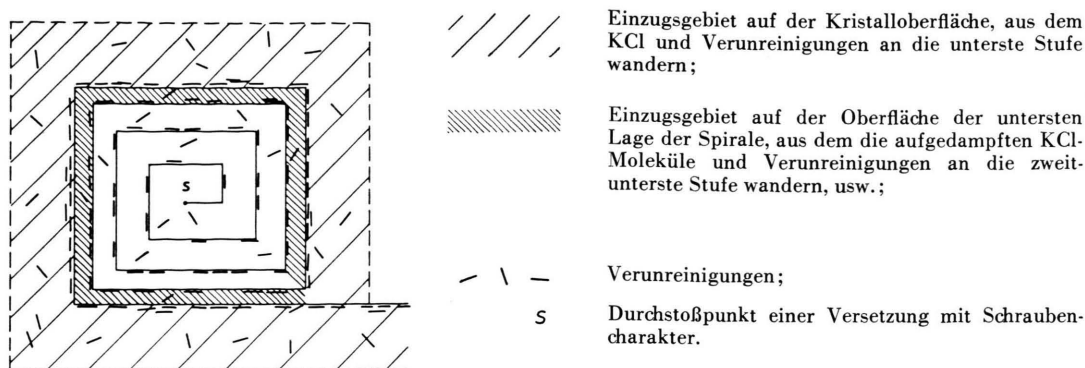


Abb. 4. Festlegung des Whisker-Querschnitts durch Verunreinigungen, die mit dem KCl zusammen aufgedampft werden (schematisch).

der untersten Whisker-Teile erfolgt demnach also während der geringfügigen Verdampfung beim Kristallziehen im Schutzgas bei Atmosphärendruck, das große Längenwachstum dann bei der schnellen Verdampfung des Tiegelrestes mit zunehmendem Abpumpen des Schutzgases.

In diesem Bild waren die zur Blockierung erforderlichen  $4 d/l$  Kohlenwasserstoffmoleküle in dem Baumaterial von zwei atomaren Whisker-Schichten enthalten. Beträgt die Fläche eines Gitterbausteines  $f$  ( $f_{\text{KCl}} \approx 9 \text{ \AA}^2$ ), so sind dies  $2 d^2/f$  Gitterbausteine. Die Konzentration an Verunreinigungen war also

$$c = 2 f / (l d) \quad (2 b)$$

bzw. die Whisker-Dicke

$$d = 2 f / (l c). \quad (2 a)$$

Mit den angegebenen Werten wird  $c$  von der Größenordnung  $10^{-7}$ . Diese niedrige Konzentration ist leicht zu erreichen, zumal wenn bedacht wird, daß die Verdampfung des KCl infolge des Schutzgases sehr langsam erfolgt und deshalb zur Zufuhr der Verunreinigungen bis zur Blockierung des Whisker-Querschnittes eine relativ lange Zeitdauer zur Verfügung steht.

### 3. Kristalloberfläche. Kurze Pyramiden

Mit diesem Mechanismus können die vorliegenden Beobachtungen weitgehend gedeutet werden. Dazu sollen zunächst einige mikroskopische Aufnahmen erklärt werden. Die Abb. 5 und 6 zeigen typische Aufnahmen der Einkristalloberfläche. Man erkennt, daß die meisten Nadelkristalle kurze Pyramiden sind; nur wenige erreichen eine große Länge (Abb.

1, 2, 7 ff.). Abb. 5 zeigt gerade die aus zwei (100)-„Flächen“ gebildete Kante des Einkristalles. Die Whiskers zeigen wiederum alle in [100]-Richtungen (die Abzweigung in eine [110]-Richtung). Die umgebende Kristalloberfläche ist unregelmäßig mit kleinen Kristalliten bewachsen.

Die Oberflächenrauigkeit ist eine Folge der Blockierung aller Wachstumsstufen durch die angelagerten Verunreinigungen. Die aufgedampften Gitterbausteine können sich nur über die Bildung neuer Keime auf der Oberfläche anlagern (soweit sie nicht in den Whiskers untergebracht werden). Es bilden sich viele kleine Kristallite, vor allem während der raschen KCl-Zufuhr beim Verdampfen der Restschmelze. Die Blockierung der Wachstumsstufen erklärt gleichzeitig, warum sich durch Aufdampfen keine kompakten Alkalihalogenideinkristalle züchten lassen.

Die Entstehung der kurzen pyramidenförmigen Nadelkristalle läßt sich folgendermaßen deuten. Die vor den höheren Stufen der Spirale hergeschobenen Kohlenwasserstoffmoleküle werden sich zu Beginn der Whisker-Bildung alle mit den schon an ihrem Fuße angesammelten vereinen. Nach Erreichen einer gewissen Whisker-Länge ist aber der Abstand der am Whisker-Schaft angelieferten Fremdmoleküle von den am Fuße angelagerten so groß, daß diese Vereinigung nicht mehr stattfindet. Die aus mehreren Spiralwindungen gesammelten organischen Moleküle bilden einen neuen geschlossenen Ring, der den Querschnitt des Whiskers erneut einengt. Die wiederholte Bildung von Blockierungsringen führt schließlich zur Pyramidenform<sup>10a</sup>.

<sup>10a</sup> Ein genaueres Bild gibt die demnächst folgende theoretische Arbeit<sup>10</sup>.



Nach Abb. 5 und 6 und den folgenden ist die Dicke aller Nadelkristalle bzw. die Seitenlänge der Pyramidengrundflächen etwa  $90 \mu$ . Dieser gleichbleibende Wert ist bei konstantem  $n_0$  nach Gl. (1 a) bzw. konstantem  $c$  nach Gl. (2 a) zu erwarten: Für die gesamte Kristalloberfläche ist bei einem bestimmten Versuch die Konzentration an Verunreinigungen etwa gleich. Dies ist auch der Grund für den quadratischen Whisker-Querschnitt: Alle vier Seiten der untersten Spiralwindung werden etwa zur gleichen Zeit blockiert. Auch bei solchen Nadelkristallen, die aus benachbarten Versetzungen mit einer Doppel- oder Mehrfachspirale wachsen, ist demnach ein quadratischer Querschnitt zu erwarten. Zunehmende Konzentration an organischen Fremdmolekülen wird dünnere Whiskers zur Folge haben, was auch bei Nadelkristallen aus „vergifteter“ Lösung beobachtet wurde<sup>1</sup>.

#### 4. Lange Nadelkristalle

Die Entstehung langer Nadeln, den Whiskers im engeren Sinne, ist gemäß Abb. 5 und 6 viel seltener als die von kurzen Pyramiden. Sie bilden sich nach Abschnitt 1 während der schnellen Verdampfung der Restschmelze, also während des Abpumpens des Argon-Schutzgases. Mit dem Schutzgas, das etwa vier Stunden lang im Reaktionsraum enthalten war und sich dabei über Konvektion mit Öl- und Fettspuren anreicherte, werden auch die meisten dieser Verunreinigungen entfernt. Das rasch aufgedampfte KCl ist somit viel reiner, weshalb die sukzessive Querschnittsverengung nur noch selten oder nicht mehr auftritt. Die langen Nadeln entstehen dabei aus solchen Whisker-Stümpfen, deren Querschnitt sich bei der langsamen Verdampfungsphase noch nicht oder nur wenig eingeengt hat, beispielsweise weil sich alle von den Spiralen angelieferten Verunreinigungen mit denen am Whisker-Fuß vereinigt haben. Wie die Abbn. 7 und 8 zeigen, trat bei einigen langen Nadeln ab und zu noch eine Querschnittsverengung auf. Oft wurden nur eine oder zwei Seiten des Spiralenvierecks blockiert, wie es bei nur knapp ausreichender Anzahl an Fremdmolekülen zu erwarten ist. Zu dieser Deutung paßt, daß an dem nahe beim Keim liegenden Kristallteil viel weniger lange Nadeln zu finden sind (Abb. 1): dort kam die Zufuhr

des reinen KCl-Dampfes zu spät, um noch viele unvergiftete Wachstumsspiralen vorzufinden.

Bei den aus mit Polyvinylalkohol versetzten KCl-Lösungen gezüchteten Whiskers werden nur lange Nadeln und keine Pyramiden beschrieben<sup>1</sup>. Dies erklärt sich aus dem um viele Größenordnungen kleineren Diffusionskoeffizienten der Alkoholmoleküle in Lösung gegenüber dem auf den warmen KCl-Oberflächen im Schutzgas gültigen. Da die Whiskers erst nach der Bildung kompakter KCl-Kristalle auf diesen entstehen, sind wahrscheinlich bis zum Beginn der Blockierung schon Alkoholmoleküle auf der Oberfläche der KCl-Würfel angereichert, so daß der in Abschnitt 2 zuerst beschriebene Mechanismus (Abb. 3) wesentlich zur Whisker-Erzeugung beiträgt. Die bei wachsendem Nadelkristall dann von seiner Spirale angelieferten Alkoholmoleküle reichen nicht mehr zur Querschnittsverengung nach dem zweiten Mechanismus (Abb. 4) aus, zumal sie sich wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit nicht miteinander zu geschlossenen Linien vereinigen können.

#### 5. Wachstumsbedingungen

Zur Entstehung der Alkalihalogenid-Nadelkristalle aus der Dampfphase sind somit ganz spezielle Bedingungen zu erfüllen. Es sind saubere Einkristalloberflächen notwendig, deren Wachstumsstufen noch nicht durch Verunreinigungen blockiert sind. Ferner muß beim Wachstum gerade die richtige Konzentration an solchen organischen Fremdmolekülen angeboten werden, die von den Stufen weggeschoben werden können. Ist die Konzentration zu groß, so bilden sich nur kurze Pyramiden; ist sie zu klein, tritt die Blockierung nicht ein. Bei völlig reinen Oberflächen wächst das KCl in glatten Schichten auf<sup>11</sup>. Anorganische Verunreinigungen dürfen aber nicht beliebig vorhanden sein, da sie eigene Keime bilden<sup>12</sup>; Wasserdampf würde die Wachstumsstufen anlösen<sup>13</sup>. Bei zu raschem Aufdampfen am Anfang bilden sich ebenfalls kleine Kristallite und keine Whiskers<sup>13</sup>. Wesentlich ist wohl auch die richtige Temperatur der Oberfläche, die eine hohe Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle gewährleistet, aber nicht so hoch ist, daß diese wieder abdampfen.

Ähnliche Wachstumsbedingungen waren auch in der von BYLANDER<sup>4</sup> beschriebenen Anordnung er-

<sup>11</sup> D. SÖNKSEN, Z. Naturforschg. **11 a**, 646 [1956].

<sup>12</sup> W. WILKENS, Z. Naturforschg. **14 a**, 275 [1959].

<sup>13</sup> H. BETHGE, phys. stat. sol. **2**, 3 [1962].

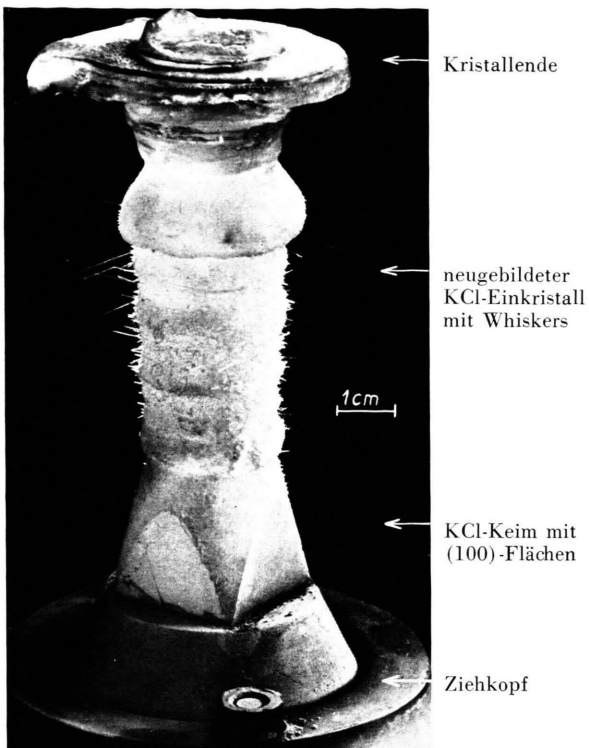


Abb. 1. Einkristall mit aufgewachsenen Nadeln.

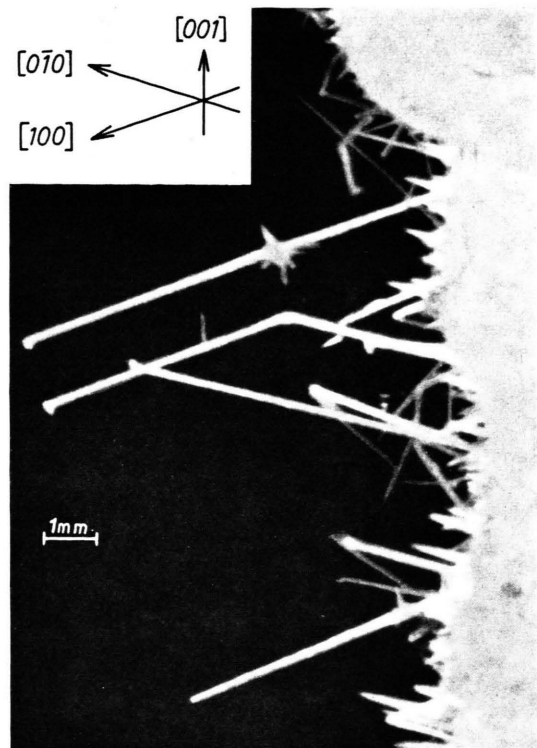


Abb. 2. Ausschnittsvergrößerung von Abb. 1. Die Nadeln wachsen in den [100]-Richtungen.



Abb. 6. Kristalloberfläche mit aufgewachsenen Pyramiden.

←

Abb. 5. Kristalloberfläche mit aufgewachsenen Pyramiden und einer langen Nadel.

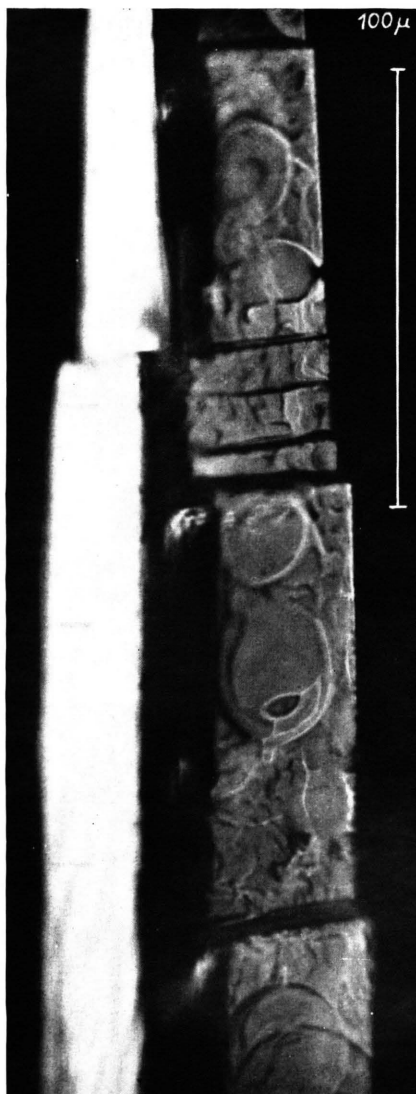


Abb. 7. Bildung von Absätzen beim Wachstum eines Whiskers.

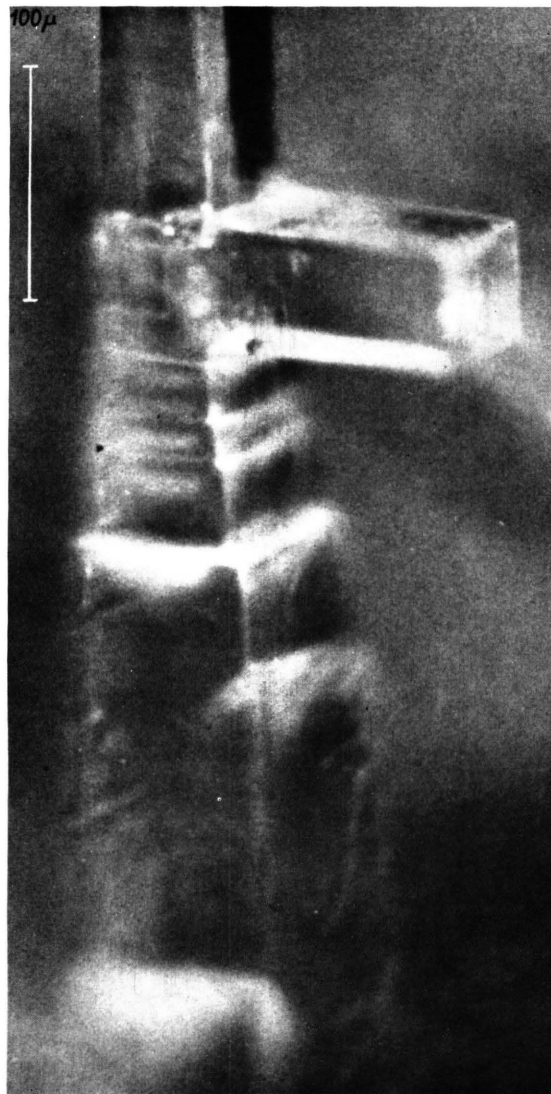


Abb. 8. Bildung von Absätzen. 90°-Verzweigung.

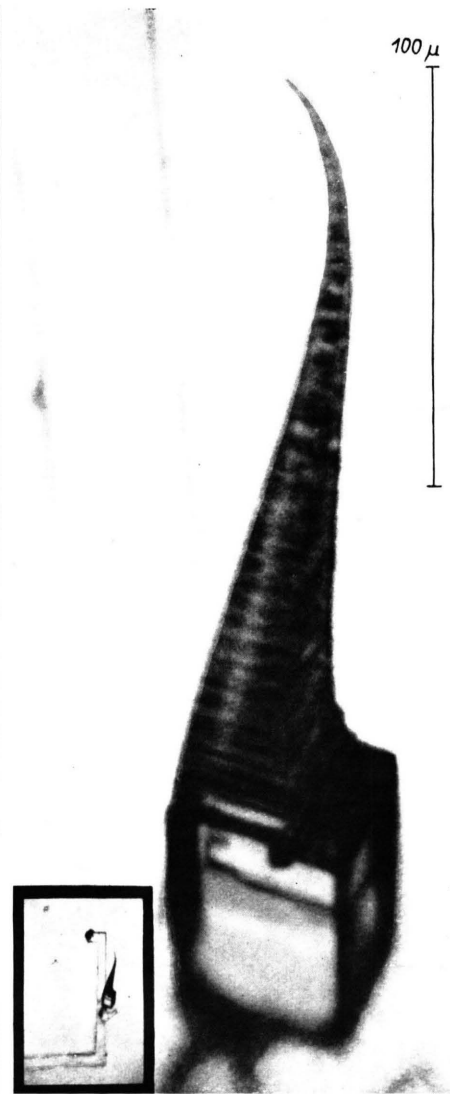


Abb. 9. Whiskerspitze.



Abb. 10. Whisker mit rasch abnehmendem Querschnitt. 90°-Verzweigung.

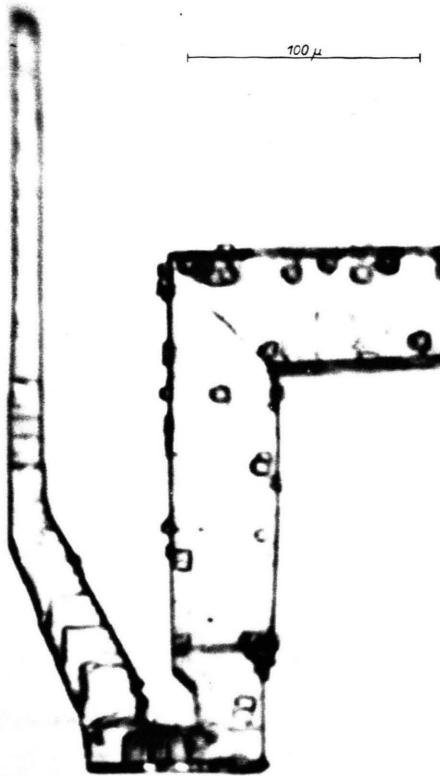


Abb. 11. Knicke. Ausbildung einer „Treppe“.

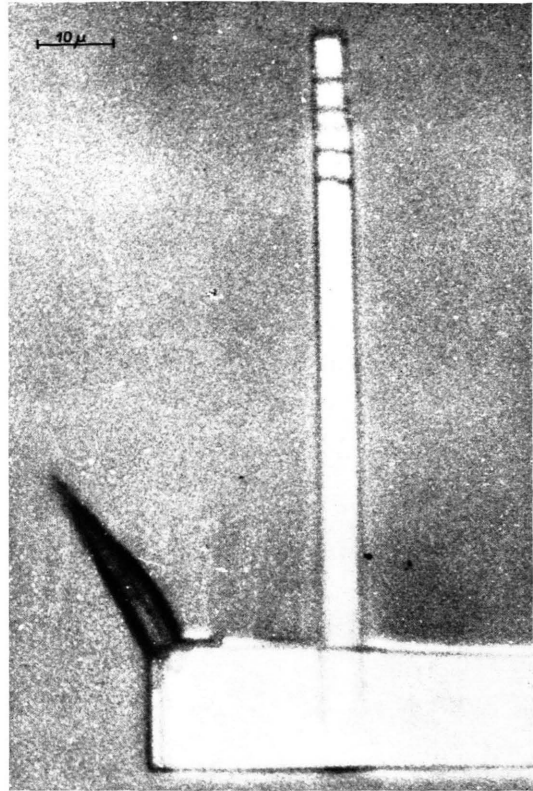


Abb. 12. 90°- und 60°-Abzweigung.

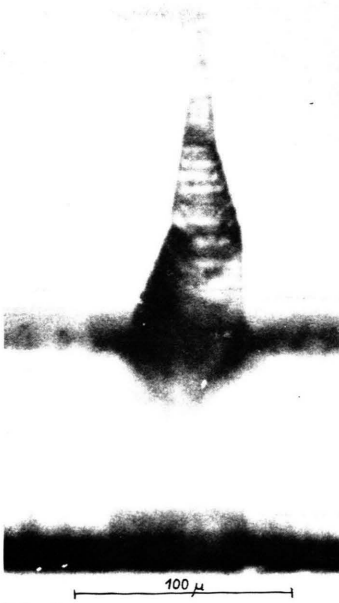


Abb. 13. 90°-Abzweigung.

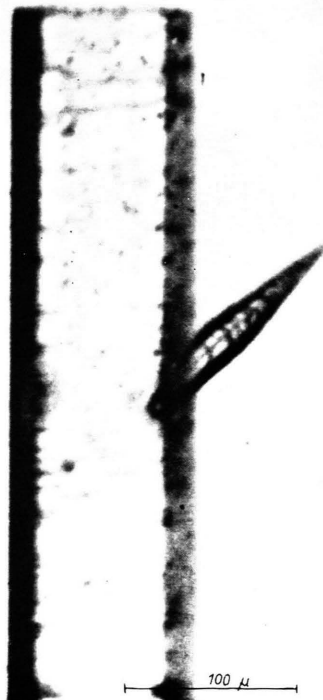


Abb. 14. 45°-Abzweigung.

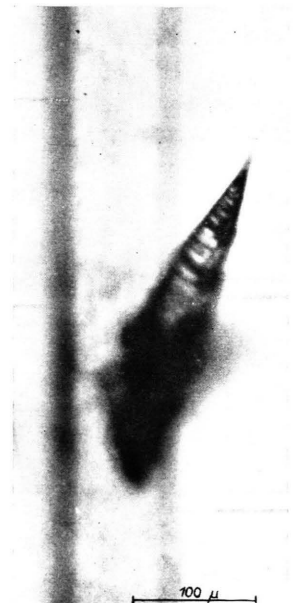


Abb. 15. 45°-Abzweigung in [111]-Richtung.



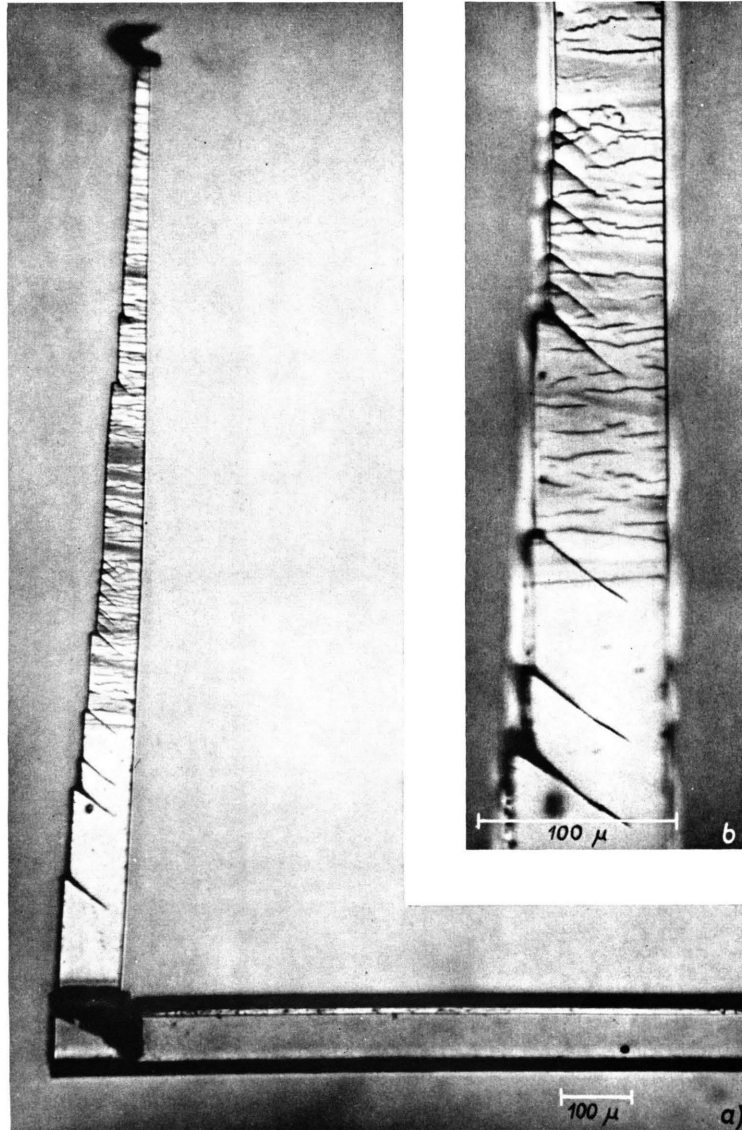


Abb. 16. Ausbildung schräger Absätze nach einem 90°-Knick.

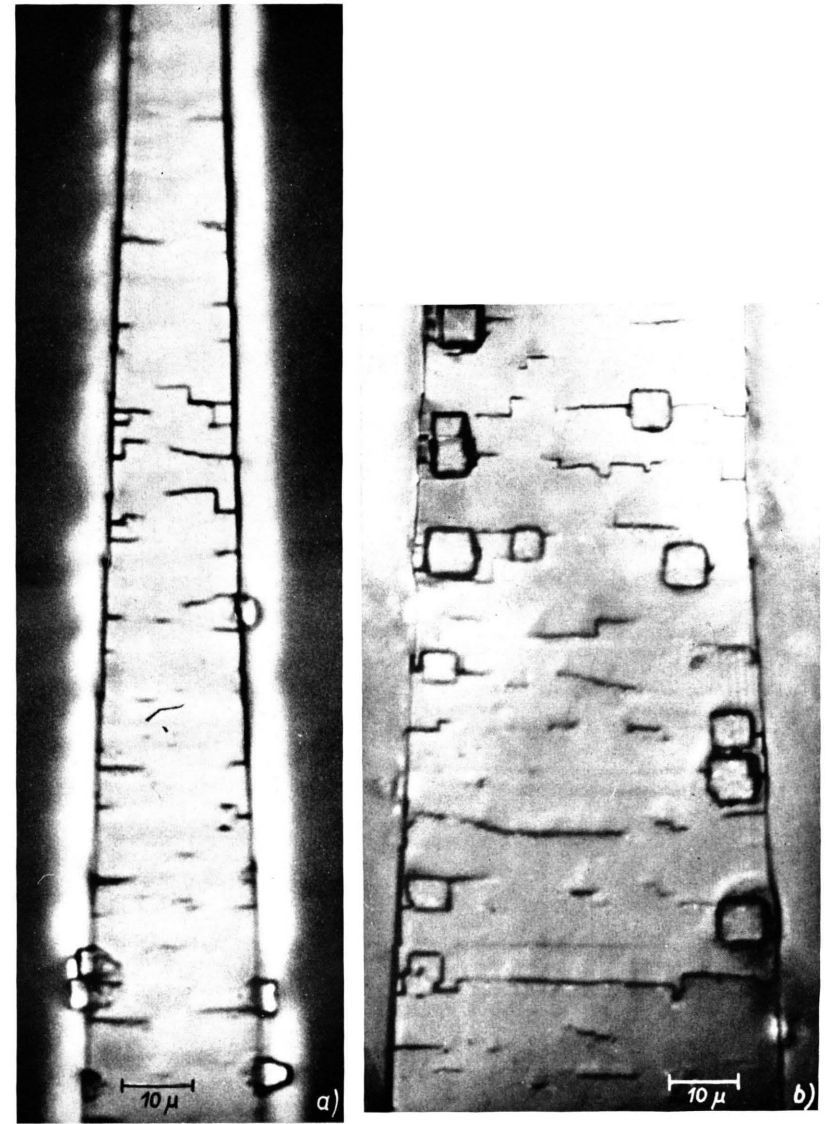


Abb. 17. Aufwachsungen auf eine sich verjüngende Nadel.

füllt: Öldiffusionspumpe, stundenlanges Aufbewahren eines über 470 °C heißen Einkristalles im NaCl-Dampf. Entsprechendes gilt für die von SPENCER<sup>7</sup> mitgeteilte Beobachtung über das Aufwachsen sekundärer Whiskers auf anderweitig erzeugten Nadelkristallen.

Mit diesen speziellen Bedingungen erklärt sich, warum die Whisker-Bildung aus Alkalihalogenid-dämpfen bisher trotz der vielen Aufdampfexperimente kaum beobachtet wurde. Es ist nun verständlich, weshalb sich nach Abb. 1 weder am zu heißen Kristallende noch auf den alten Oberflächen des Keimes Whiskers ausbilden konnten.

Bei den später durchgeführten Einkristallzüchtungen wurde die Oberfläche der Schmelze mit einem Schwimmdeckel abgedeckt, der die Verdampfung beim Ziehprozeß weitgehend verhinderte<sup>5</sup>. Wurde am Ende des Ziehversuches die Restschmelze wieder aus dem Tiegel abgedampft, so trat nun keine Whisker-Bildung auf: das KCl schlug sich als feinkristalline Schicht auf dem Kristall nieder. Das langsame Aufdampfen während der schwachen Verdampfung beim Kristallziehen ohne Deckel scheint also eine wesentliche Vorstufe für die Bildung der Nadelkristalle zu sein.

## 6. Whisker-Spitzen

Abb. 9 a zeigt eine dünne kurze Nadel, die auf einem langen Whisker aufgewachsen ist (Abb. 9 b). Obwohl sie sich demnach sicher am Ende der Verdampfung gebildet hat, kann ihre Spitze kaum als nicht ausgewachsene Spirale gedeutet werden. Ein derart spitzer Kegel würde nämlich bedeuten, daß die Höhe der Spiralwindungen größer als ihr horizontaler Abstand voneinander ist. Dies geht nur, wenn eine Windung mehrere Gitterkonstanten hoch ist. Das bedeutet aber praktisch die Vorstellung von aufeinanderfolgenden Querschnittsverengungen. Damit liegt der oben beschriebene Mechanismus sukzessiver Blockierungen nahe. Für die plötzliche Anhäufung einer größeren Menge von Verunreinigungen spricht auch die deutliche Ausbildung von Terrassen dicht unterhalb der Spitze sowie die horizontale Streifung der Spitze selbst, die als Absätze mit etwa 1  $\mu$  Höhe gedeutet werden können. Die Anhäufung von Verunreinigungen gegen Ende der Verdampfung erklärt sich daraus, daß im Tiegel kein KCl mehr enthalten war und das weitere Baumaterial von den heißen Kristallteilen und den KCl-beschlagenen Wänden

des Quarzrohres sehr langsam, also mit relativ vielen Verunreinigungen zuwanderte. Dieselbe Überlegung gilt für die Nadel der Abb. 10, die ebenfalls auf einen langen Whisker aufgewachsen, also spät entstanden ist.

Die von den Wachstumsspiralen an den Whisker-Spitzen gebildeten Kegel sind wahrscheinlich sehr flach. Die von BETHGE<sup>13</sup> gefundenen Abdampfschrauben um Schraubenversetzungen in NaCl enthalten etwa 10 Windungen auf 1  $\mu$  Seitenausdehnung. Bei Übertragung dieser Verhältnisse auf unsere Aufdampfschrauben würde sich bei 90  $\mu$  Whisker-Dicke eine Höhe des Wachstumskegels von nur 225 bzw. 450 Gitterkonstanten ergeben, d. h. die wachsende Whisker-Spitze ist fast eine ebene Fläche. Solche ebenflächig abgeschnittenen Spitzen findet man erwartungsgemäß bei den langen Nadeln (Abb. 2, 8, 14). Es ist unwahrscheinlich, daß die langen Nadeln gerade vorne abbrechen, was ebenfalls eine eben abgeschnittene Spitze ergeben würde.

## 7. Versetzungsprobleme. Knicke und Verzweigungen

Aus Abb. 5 und 6 erhält man einen mittleren Abstand der Pyramiden der Größenordnung 300  $\mu$ . Dies ergibt eine Flächendichte der aktiven Wachstumsspiralen von  $10^3 \text{ cm}^{-2}$ , ein Wert, der  $10^2$  bis  $10^3$  mal kleiner ist als die übliche Versetzungsdichte von  $10^5$  bis  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  in „ausgeglühten“ Alkalihalogenidkristallen<sup>14</sup>. Beim Vergleich beider Dichten ist einerseits zu bedenken, daß bei dem frischgezogenen, langsam abgekühlten und noch nicht berührten Einkristall an sich eine viel kleinere Versetzungsdichte zu erwarten ist als bei den mechanisch sehr beanspruchten Spaltflächen. Andererseits liegen die meisten Versetzungen in Korngrenzen dicht beisammen und sind dann nicht zur Whisker-Bildung geeignet, weil die nach kurzer Wachstumszeit zwischen ihnen angehäuften Verunreinigungen ein geordnetes Wachstum verhindern. So bleibt nur eine kleine Anzahl einzelner Versetzungen oder einzelne Gruppen aus wenigen Versetzungen übrig, deren seitlicher Abstand voneinander groß genug ist, damit der Blockierungsdurchmesser  $d$  ungestört erreicht werden kann. Der Abstand dieser einzeln vorgefundenen Versetzungen kann sogar auf Spaltflächen 100  $\mu$  überschreiten<sup>15</sup>.

<sup>14</sup> S. AMELINCKX, *Nuovo Cim.*, Suppl. 7, 569 [1958].

<sup>15</sup> Siehe z. B. Fig. 2 in S. AMELINCKX, *Acta Met.* 2, 848 [1954].

Somit sind einige wenige Versetzungen in der Achse eines Whiskers zu erwarten. Das Auftreten sehr vieler Versetzungen bei dickeren Nadeln<sup>1</sup> kann einerseits daraus erklärt werden, daß bei den Whiskers, an deren Spitze mehrere benachbarte Spiralen arbeiten, immer wieder Verunreinigungen eingeschlossen werden, die eine starke Quelle von Versetzungen darstellen<sup>16</sup>. Andererseits können sie durch Oberflächenaufwachsungen erzeugt werden (Abschn. 8).

Die Verzweigungen oder Richtungsänderungen der eingebauten Versetzungen führen zu Verzweigungen und Knicken der Whiskers. Verzweigte Versetzungen können leicht durch den Einbau kleinerer Verunreinigungen entstehen<sup>1</sup>. Stabile Versetzungen mit teilweise oder vollständigem Schraubencharakter haben BURGERS-Vektoren vom Typ  $\frac{a}{2}$  [110] bzw.  $a$  [100], wenn  $a$  die Gitterkonstante ist<sup>17</sup>. Ein unter 45° zur Versetzungsrichtung geneigter BURGERS-Vektor behält seinen teilweisen Schraubencharakter auch nach Durchlaufen von 90°-Knicen, sofern der Whisker in einer Ebene bleibt (Abb. 1, 2, 11). 90°-Verzweigungen (Abb. 2, 8, 10, 12, 13) können mit der Versetzungsreaktion vom Typ  $\frac{a}{2}$  [011] +  $\frac{a}{2}$  [1 $\bar{1}$ 0]  $\rightarrow$   $\frac{a}{2}$  [101] erklärt werden<sup>1</sup> oder mit der Aufspaltung vom Typ  $a$  [100]  $\rightarrow$   $\frac{a}{2}$  [110] +  $\frac{a}{2}$  [1 $\bar{1}$ 0]. Bei der in Abb. 12 gezeigten 90°-Verzweigung ist offensichtlich noch ein 90°-Knick aufgetreten, und zwar sofort nach Austritt der Abzweigung aus dem Haupt-Whisker (der seinerseits wiederum eine 90°-Abzweigung einer 90  $\mu$  dicken Nadel war). Dieselben Reaktionen lassen sich bei 45°-Verzweigungen zugrunde legen (Abb. 5 und 14), wobei dann die um 45° gegen den Haupt-Whisker geneigte Nadel eine reine Schraubenversetzung in ihrer Achse hat. Alle beobachteten 45°-Abzweigungen waren nur kurz. Sie wurden bei anderweitig hergestellten Alkalihalogenuidwhiskers nicht gefunden<sup>1, 7, 18</sup>.

Die in den Abb. 15 und 16 ausgezeichnete [111]-Richtung ist dagegen nur schwer mit den bisher bekannten Versetzungen in KCl erklärbar. Abb. 15 zeigt eine in [111]-Richtung gewachsene Verzweigung. Sehr rätselhaft sind die nach einem 90°-Knick aufgetretenen schrägen Absätze (Abb. 16 a und b), die vor allem in Nähe der Nadelspitze unter 45° gegen den glatten Haupt-Whisker geneigt sind. Un-

glücklicherweise mißlang es, die Nadel um 90° gedreht zu betrachten, so daß nicht gesagt werden kann, ob es sich (angenähert) und (110)- oder (111)-Ebenen handelt. Wahrscheinlich waren die Ebenen auch nach hinten geneigt (Abb. 16 b), also annäherungsweise (111)-Ebenen. Eine derartige Wachstumsform konnte nicht mehr gefunden werden. Fraglich ist auch, ob die Abweichung des Knickwinkels um 3° bis 5° von der Senkrechten eine Folge dieser besonderen Wachstumsverhältnisse ist.

Die schräg verlaufende „Treppe“ von Abb. 11 kann mit einer schraubenförmig gewundenen Versetzung erklärt werden<sup>2, 3</sup>. Die Abstände der einzelnen Windungen liegen in der Größenordnung 10  $\mu$  und stimmen mit den von AMELINCKX et al.<sup>19</sup> bei schraubenförmigen Versetzungen in NaCl beobachteten überein. Die Schraubenachse liegt ebenfalls annäherungsweise in [110]-Richtung. — Abb. 12 zeigt schließlich eine Spitze, deren Wachstumsrichtung etwa 60° mit dem Haupt-Whisker einschließt.

## 8. Dickenwachstum. Oberflächenerscheinungen

Die Nadelkristalle können saubere glatte Oberflächen haben (Abb. 8, 9, 10, 12, waagrechte Nadel in 16 a). Dies ist für die Nadeln zu erwarten, bei denen kein Anwachsen der Gitterbausteine auf den Seitenflächen erfolgt. Andererseits können sich KCl-Moleküle an der am Fuße des Whiskers befindlichen Stufe anlagern. Von dort her schieben sich dann neue Wachstumsebenen über die Seitenflächen des Whiskers nach vorne. Darüber bauen sich weitere Ebenen auf, die wegen ihrer späteren Entstehung kürzer sind, usw., wodurch der Whisker sich nach hinten verdickt. Dies kann man vor allem für kältere Nadeln erwarten, auf denen die Gitterbausteine nicht mehr ausreichend beweglich sind, um von der kräftigen Senke an der Nadelspitze abgesaugt zu werden bzw. zu verdampfen. Abb. 17 a und 17 b zeigen Teile einer derartigen langen sich verjüngenden Nadel. Die querverlaufenden Linien könnten dabei durch die Blockierung der am Schaft vorwärtswachsenden Schichten durch Verunreinigungen erklärt werden. Ihr Aussehen unterscheidet sich deutlich von den in den Abschnitten 3, 4 und 6 beschriebenen Absätzen. Aus Abb. 16 b läßt sich entnehmen, daß die Quer-

<sup>16</sup> J. J. GILMAN u. W. G. JOHNSTON, *Solid State Phys.* **13**, p. 148 ff. [1962].

<sup>17</sup> H. B. HUNTINGTON, J. E. DICKEY u. R. THOMSON, *Phys. Rev.* **100**, 1117 [1955].

<sup>18</sup> B. JESZENSKI u. E. HARTMANN, *Kristallografiya* **7**, 433 [1962].

<sup>19</sup> S. AMELINCKX, W. BOTINCK u. W. MAENHOUT-VAN DER VORST, *Physica* **23**, 270 [1957].

streifen erwartungsgemäß nach den Absätzen entstanden sind. Bemerkenswerterweise sind sie auf dem waagrechten Haupt-Whisker nicht zu finden. Die mit zunehmender Dicke immer größere Zahl von Aufwachsungen (Abb. 17 a und 17 b) entstehen dann wohl um Versetzungen, die sich in der nun stark gestörten Oberfläche leicht bilden können. Sie sind vor allem nahe den Whisker-Kanten zu finden.

Die lamellenförmigen Aufwachsungen von Abb. 7 wurden durch mehrfaches Behauchen der Nadel, also durch die Einwirkung feuchter Luft erzeugt. Derartige Aufwachsungen können auch als Auf- oder Abdampfstrukturen auftreten<sup>20</sup>.

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL danke ich sehr für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>20</sup> E. KERN u. H. PICK, Z. Phys. **134**, 610 [1953].

## Die Orientierung von Silberaufdampfschichten auf im Vakuum gespaltenen Steinsalz

Von M. HARSORFF und H. RAETHER

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1497—1502 [1964]; eingegangen am 3. Oktober 1964)

In the present paper the epitaxial growth of silver on rocksalt crystals cleaved in vacuum has been investigated. If one presumes, that the orientation of the metal foils is strongly influenced by gas layers growing on the crystal surface after cleavage, it is possible to predict the dependence of the crystal-orientation on the deposition conditions. Systematical investigations of silverfoils demonstrated the validity of this presumption. Beyond this it was possible to observe the gradual deposition of gas layers by varying the time between cleavage of the substrate and the beginning of silver-deposition.

In zwei vorangegangenen Arbeiten wurde die Abhängigkeit der Kristallorientierung epitaktisch auf Einkristallspaltflächen gewachsener Metallfolien von den Herstellungsparametern bei der Hochvakuumbedampfung untersucht. Zur Beurteilung der Orientierung wurde ein Winkel  $\varphi$  verwendet, der die Verdrehung der Schichtkristallite um eine in der Schichtebene liegende Achse angibt. Die Versuchsergebnisse, wie z. B. die oszillierende Abhängigkeit der mittleren Kristallitverdrehung  $\varphi$  von der Temperatur der Unterlage, konnten durch Annahme von Gas-Adsorptionsschichten auf den Einkristallspaltflächen gedeutet werden<sup>1, 2</sup>. Die Spaltung der Unterlagekristalle erfolgte in Luft bzw. in definierten Gasatmosphären. Vor der Bedampfung wurden die Spaltflächen den betreffenden Gasen bzw. Dämpfen solange ausgesetzt, bis sich sicher ein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hatte.

Im folgenden werden Versuche an Silber beschrieben, bei denen vor Beginn der Bedampfung das Belegungsgleichgewicht mit adsorbierten Gasschichten noch nicht erreicht ist. Die Spaltflächen wurden da-

her im Vakuum erzeugt und nach definierten Wartezeiten dem Metaldampfstrahl ausgesetzt. Da die beiden Prozesse des Schichtwachstums und der Bildung von Adsorptionsschichten konkurrieren und das Schichtwachstum von der Aufdampfgeschwindigkeit, die Aufbauzeit der Belegung vom Restgasdruck im Rezipienten und von der Spaltflächentemperatur abhängen, ist eine charakteristische Beeinflussung der Orientierung durch alle diese Aufdampfparameter zu erwarten.

Zur Beurteilung der Schichtorientierung wurde in der vorliegenden Arbeit die von INO, WATANABE und OGAWA angegebene Methode verwendet<sup>3</sup>. Dazu wurden die Folien von der Unterlage abgelöst und in einer Elektronenbeugungsanlage in Durchstrahlung untersucht. Erhält man ein reines LAUE-Punktdiagramm, so sei der Orientierungsgrad  $R$  gleich 100%. Bei reinen Ringdiagrammen sei  $R = 0\%$ . Zwischenwerte für  $R$  werden bei diesem empirischen Verfahren durch Abschätzen des Verhältnisses von Punkt- zu Ringintensität im Interferenzdiagramm ermittelt.

<sup>1</sup> M. HARSORFF, Solid State Comm. **1**, 218 [1963].

<sup>2</sup> M. HARSORFF, Solid State Comm. **2**, 133 [1964].

<sup>3</sup> S. INO, D. WATANABE u. S. OGAWA, J. Phys. Soc., Japan **17**, 1074 [1962].