

Abb. 7 zeigt einige Fernfeldaufnahmen des Laserstrahls. Die ausgeprägte Modenstruktur zeigt, daß der untersuchte Resonator auch die transversalen Moden stark selektiert. Der Öffnungswinkel des Laserstrahls ist klein und erreicht den durch die Beugungsgrenze für den angeregten Modentyp gegebenen Wert. Wegen der hohen Streuverluste von Rubin sind die Maxima der Modenbilder diffus.

6. Folgerungen

Mit dem hier untersuchten Resonator ist es möglich, die spektrale Emission in einfacher Weise auf einen kleineren Bereich zu konzentrieren und damit eine höhere Intensität pro Wellenlängenintervall und Raumwinkel zu erzielen als in einfachen Resonatoren. Die erzielte regelmäßige Emission wirft weiteres Licht auf den Mechanismus der Laseremission und kann helfen, die unregelmäßige Emission in gewöhnlichen

FABRY-PEROT-Resonatoren zu verstehen; sie wird zu einem Teil durch das thermische Herauswandern der schwingenden Moden aus dem schwingungsfähigen Frequenzbereich erzeugt. Es zeigt sich, daß es grundsätzlich nicht möglich ist, einen Rubinlaser im Impulsbetrieb wesentlich länger als einige 100 μs in einem Mode schwingen zu lassen. Denkbar ist die Verwendung mehrerer dielektrischer Platten als Ersatz für den hochreflektierenden Spiegel oder eine Kombination von 2 aufeinandergelegten Glasplatten von verschiedenem Brechungsindex als Reflektor, um die Emission weiter einzuengen und zusätzliche Emissionsbänder zu unterdrücken.

Eine praktisch wichtige Eigenschaft dielektrischer Platten ist ihre Resistenz gegen Laserstrahlung hoher Leistung.

Für seine Hilfe bei den experimentellen Arbeiten danken wir Herrn WIEBERGER.

Zur Entstehung von Nadelkristallen beim Aufdampfen

WOLF-UDO WAGNER

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. 20 a, 705—712 [1965]; eingegangen am 24. Dezember 1964)

Calculations are presented of the kinetics of beginning whisker formation from the gaseous phase. This is done for a simple mechanism involving the interaction of spiral growth about a dislocation and impurities. The radius of a whisker is found to be in most cases inversely proportional to the concentration of impurities in the vapour. Formulae are given for the transition from a simple growth spiral to the whisker. The particle density on the surface is computed. Reasons for the assumption of a quasistationary treatment are given. The expressions are modified to include the case of finite dwell periods of the particles.

Von einer ganzen Reihe von Substanzen können durch Aufdampfen Whiskers erzeugt werden¹. Soweit die Nadelkristallbildung nicht mit der Anisotropie der jeweiligen Kristallstruktur einfach gedeutet werden konnte, wurde anderweitig nach Mechanismen gesucht, die das bevorzugte Wachstum in nur einer Richtung erklären sollen. Zur Deutung der Entstehung von KCl-Whiskers aus der Dampfphase wurde unlängst eine relativ einfache Vorstellung entwickelt², welche die Nadelkristallbildung in Anlehnung an einen Vorschlag von AMELINCKX³ aus dem Zusammenwirken von Wachstumsspiralen mit Spuren von

(organischen) Verunreinigungen erklärt. In dieser Arbeit wird nun die Kinetik dieses Prozesses behandelt. Die Ergebnisse werden auf die Beobachtungen bei KCl-Whiskers² angewendet.

Als Ausgangssituation sei eine reine Einkristalloberfläche gegeben, z. B. eine (100)-Ebene bei KCl, die von einer Anzahl solcher Versetzungen mit (teilweisem) Schraubencharakter durchstoßen wird, die zur Ausbildung von Wachstumsspiralen geeignet sind. Zur Zeit $t=0$ wird mit dem Aufdampfen von Gitterbausteinen begonnen. Die Aufdampfgeschwindigkeit v [$\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$] sei konstant, dem Dampf sei

¹ Siehe die Zusammenfassung bei F. R. N. NABARRO u. P. J. JACKSON, in *Growth and Perfection of Crystals*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1958, p. 44 ff.

² W.-U. WAGNER, *Z. Naturforschg.* **19 a**, 1490 [1964].

³ S. AMELINCKX, in *Growth and Perfection of Crystals*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1958, p. 139 ff.



eine kleine Konzentration c von größeren Molekülen der mittleren Länge L beigemischt (Aufdampfgeschwindigkeit $v^* = cv$). Gitterbausteine und Verunreinigungen werden auf der Oberfläche adsorbiert und diffundieren zu den Wachstumsspiralen (Oberflächendiffusionskoeffizienten D und D^*). Die Voraussetzung ihrer Beweglichkeit ist bei dem angeführten Beispiel gegeben². Die Gitterbausteine werden an die Wachstumsspiralen angelagert, die Verunreinigungen dagegen nicht eingebaut, sondern vor den Spiralwindungen hergeschoben⁴. Haben sich vor der untersten Windung genügend Verunreinigungen angesammelt, um ein weiteres Anlagern von Gitterbausteinen zu verhindern, so ist der Whisker-Querschnitt festgelegt; nur die höheren Windungen wachsen dann weiter, bis sie ebenfalls diesen Querschnitt erreicht haben.

Zur Vereinfachung der Rechnung wird der Whisker-Querschnitt als kreisförmig angenommen. Da der seitliche Abstand der einzelnen Spiralwindungen als klein gegenüber ihrem Durchmesser angesehen werden kann^{2,5}, kann die Wachstumsspirale als Stufenkegel aus konzentrischen Kreisscheiben behandelt werden (Abb. 1). Die Kinetik des Spiralenwachstums wird mit der zeitlichen Veränderung der Radien $r_0, r_1, \dots, r_n, \dots$ dieser Scheiben erfaßt.

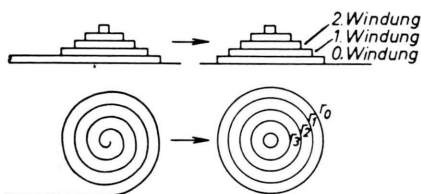


Abb. 1. Die Wachstumsspirale wird zu einem Stufenkegel konzentrischer Kreisscheiben vereinfacht. r_0, r_1 usw. sind die Radien der untersten, zweituntersten usw. Scheibe, deren Höhe jeweils ein Gitterabstand beträgt.

Dazu muß das Diffusionsproblem für alle Schichten gelöst werden. Dies geschieht zunächst für den Fall, daß nur Gitterbausteine aufgedampft werden (keine Nadelkristallbildung). Anschließend wird das Diffusionsproblem bei Berücksichtigung der vorgelagerten Verunreinigungen gelöst⁶. Daraus ergibt sich dann der Radius der Nadelkristalle.

Die Berechnungen erfolgen unter der Voraussetzung von Quasistationarität, also für langsames Aufdampfen. Wie gezeigt werden kann, ist diese

Voraussetzung praktisch erfüllt. Ferner wird angenommen, daß die adsorbierten Moleküle die Oberfläche nicht mehr verlassen. Diese Annahme wird später durch Einführung einer endlichen Verweilzeit wieder aufgehoben, wodurch die anfangs gewonnenen Ergebnisse zum Teil etwas modifiziert werden. Da die Temperatur der bedampften Oberfläche weit unter der der Dampfquelle liegen soll, kann der Dampf als so stark übersättigt angesehen werden, daß der kritische Keimradius stets kleiner als die betrachteten Scheibenradien bleibt.

1. Teilchendichten bei reinem Dampf

In unwesentlicher Vereinfachung sei angenommen, daß die Oberfläche regelmäßig mit gleichen Wachstumsspiralen überdeckt ist, deren unterste Windung jeweils gerade den Radius r_0 hat (Abb. 2). Von den mit der Geschwindigkeit v gleichmäßig auf

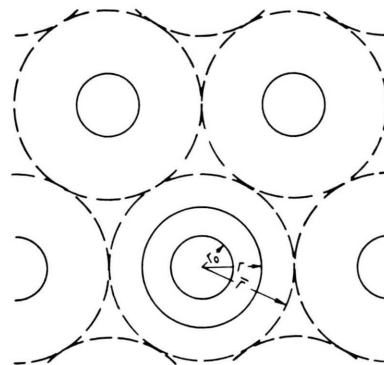


Abb. 2. Aufteilung der Oberfläche in Kreisgebiete.

der Oberfläche auftreffenden Gitterbausteinen fließen im Mittel alle im Kreisgebiet vom Radius \bar{r} auftreffenden zu der zugehörigen untersten Windung und werden dort angelagert. Die außerhalb der Kreisgebiete auftreffenden Teilchen werden später berücksichtigt.

Ist n [cm^{-2}] die Teilchendichte auf der Oberfläche, $j = -D(dn/dr)$ [$\text{cm}^{-1} \text{sec}^{-1}$] der radiale Teilchenstrom im Abstand r und z die Zahl der pro sec und pro cm Umfang bei r_0 verschwindenden (angelagerten) Gitterbausteine, so muß im quasistationären Fall für $r > r_0$ gelten

$$-j 2 \pi r + \pi(r^2 - r_0^2) v = z 2 \pi r_0. \quad (1.1)$$

⁴ Siehe Abb. 4 der früheren Arbeit².

⁵ H. BETHGE, phys. stat. sol. **2**, 3 [1962].

⁶ W.-U. WAGNER, Z. Naturforschg. **20 a**, 712 [1965]; künftig mit II bezeichnet.

Mit der Gleichung für j ergibt sich daraus

$$\frac{dn}{dr} = \frac{2 r_0 z + r_0^2 v}{2 D} \frac{1}{r} - \frac{v}{2 D} r, \quad (1.2)$$

$$n = \frac{2 r_0 z + r_0^2 v}{2 D} \ln r - \frac{v}{4 D} r^2 + C. \quad (1.3)$$

Wegen der Randbedingung $j(\bar{r}) = 0$ erhält man aus (1.2)

$$z = \frac{r_0 v}{2} \left[\left(\frac{\bar{r}}{r_0} \right)^2 - 1 \right]; \quad (1.4)$$

die Randbedingung $n(r_0) = 0$ liefert die Integrationskonstante C . Einsetzen beider Werte gibt nach einfachen Umformungen

$$n = \frac{v}{4 D} \left\{ \bar{r}^2 \ln \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 - r_0^2 \left[\left(\frac{r}{r_0} \right)^2 - 1 \right] \right\}, \quad r_0 \leq r \leq \bar{r}. \quad (1.5)$$

Den Verlauf von n zeigt Abb. 3. Aufgetragen ist die mit $4 D/v$ reduzierte Teilchenzahl

$$n_r \equiv (4 D/v) n, \quad (1.6)$$

die nur von geometrischen Größen abhängt. Zur Berechnung von Abb. 3 wurden die experimentell beobachteten Größen $\bar{r} = 150 \mu, r_0 = 1 \mu, 10 \mu, 45 \mu$ verwendet. (Der Whisker-Durchmesser von 90μ wurde besonders häufig vorgefunden.) Wie man sieht, steigt für $r_0 \rightarrow 0$ die Teilchendichte immer steiler an: eine quasistationäre Lösung ist dann nicht mehr zulässig (s. unten).

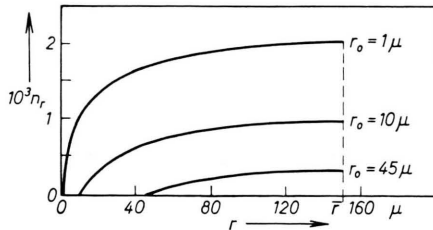


Abb. 3. Radialer Verlauf der mit $4 D/v$ reduzierten Teilchendichte $n_r \equiv (4 D/v) \cdot n$.

Ist d der mittlere Abstand zwischen zwei Wachstumsspiralen, so ist nach Abb. 2 $\bar{r} = d/2$. Die außerhalb der Kreisgebiete auftreffenden Teilchen können durch ein etwas größer angesetztes \bar{r} derart berücksichtigt werden, daß die von den sich nun leicht überschneidenden Kreisgebieten eingeschlossene Fläche genau gleich der gesamten Kristalloberfläche wird. Dies ergibt je nach Anordnung der Spiralen auf der Oberfläche für

$$\text{quadratische Anordnung } \bar{r} = (1/\sqrt{\pi}) d = 0,564 d, \quad (1.7a)$$

$$\text{hexagonale Anordnung } \bar{r} = (\sqrt{3}/2 \pi)^{1/2} d = 0,525 d. \quad (1.7b)$$

Das Einzugsgebiet der nächsthöheren Spiralwindung (Radius r_1) erstreckt sich auf der untersten bis zu deren Rand bei r_0 , über den keine Teilchen fließen sollen: $j(r_0) = 0$. Damit gilt wieder Gl. (1.5), wobei r_0 durch r_1 und \bar{r} durch r_0 zu ersetzen sind. Für die ν -te Windung über der untersten gilt demnach

$$n = \frac{v}{4 D} \left\{ r_{\nu-1}^2 \ln \left(\frac{r}{r_\nu} \right)^2 - r_\nu^2 \left[\left(\frac{r}{r_\nu} \right)^2 - 1 \right] \right\}, \quad r_\nu \leq r \leq r_{\nu-1}. \quad (1.8)$$

2. Teilchendichten bei verunreinigtem Dampf

Den aufgedampften Gitterbausteinen sind nun größere (organische) Moleküle beigemischt, die sich in beschriebener Weise vor den wachsenden Windungen anlagern. Der Teilchenstrom muß sich durch die verbleibenden Zwischenräume drängen. Die Lösung dieses Diffusionsproblems wird in der nachfolgenden Arbeit gegeben⁶. Wie dort gezeigt wird, bleibt bei unvollständiger Blockierung der Teilchenstrom derselbe wie bei ungestörter Diffusion, während sich der Teilchendichte ein von der relativen Belegung des Umfanges abhängiger konstanter Term n_0 überlagert.

Sind pro Längeneinheit des Umfanges $2 \pi r_0$ im Mittel T Moleküle der mittleren Länge L angelagert⁷, so ergibt sich⁶

$$n = n_0 + \frac{v}{4 D} \left\{ \bar{r}^2 \ln \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 - r_0^2 \left[\left(\frac{r}{r_0} \right)^2 - 1 \right] \right\},$$

$$\text{wo } n_0 = \frac{v \bar{r}^2 L}{4 D \pi r_0} (-0,158 - 2 \ln[1 - LT]) \quad (2.1)$$

$$\text{für } LT \geq 0,85, \quad L \ll r_0, \quad r_0 \leq r \leq \bar{r}.$$

Wie weiter gezeigt wird⁸, bringt für die hier vorliegenden Werte von \bar{r}, r_0 und L für $LT < 1$ n_0 nur eine kleine Anhebung der Teilchendichte nach (1.5). Erst bei vollständiger Belegung, d. h.

$$LT = 1, \quad (2.2)$$

steigt n_0 beliebig an, also hoch genug, um zweidimensionale Keimbildung auf der Oberfläche einzuleiten.

Mit dem in Abschnitt 5 abgeschätzten Wert

$$v/D \approx 10^{16} \text{ cm}^{-4} \quad \text{und} \quad n_r \leq 2 \cdot 10^{-3} \quad (\text{Abb. 3})$$

⁷ Siehe Abb. 1 von II.

⁸ Siehe die Tabelle am Schluß der Arbeit II.

wird $n \leq 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Bei 10^{15} Gitterplätzen pro cm^2 ist also maximal nur jeder zweihundertste von einem diffundierenden Atom besetzt. Bis zur Erreichung von $LT=1$ wächst somit der Querschnitt der untersten Spiralwindung wegen der unbeeinflussten von $LT=1$ wächst somit der Querschnitt der untersten Spiralwindung wegen der unbeeinflussten Stromdichte trotz teilweiser Belegung des Umfangs mit Verunreinigungen ungehindert weiter. Es genügen dann einige wenige Moleküle, um von beispielsweise $LT=0,9999$ zu $LT=1$ zu gelangen; der Übergang zum völligen Stillstand des Wachstums erfolgt also plötzlich.

Gl. (2.2) bestimmt somit den Whisker-Querschnitt. Die zur Herleitung von (2.1) getroffene Voraussetzung regelmäßiger Anordnung der Verunreinigungen⁶ ist unwesentlich. Sind nämlich stellenweise mehrere zusammengelagert, so wird L dort entsprechend größer. Dennoch bleibt dort immer noch $n_0 \ll n(\bar{r})$ und damit (2.2) gültig.

Die höheren Windungen wachsen ebenfalls ungehindert bis zum selben Durchmesser, bei dem sie gleichfalls $LT=1$ erreichen. Wird dagegen die Konzentration der Verunreinigungen im Dampf später erhöht, so erreichen sie $LT=1$ früher: der Whisker-Querschnitt wird sprunghaft kleiner. Dies erklärt zwanglos die beobachteten Einschnürungen².

Für die Oberflächendichte n^* der mit den Gitterbausteinen aufgedampften Verunreinigungen gelten stets die Verhältnisse für ungehinderte Diffusion, also analog zu (1.5)

$$n^* = \frac{v^*}{4D^*} \left[\bar{r}^2 \ln \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 - r_0^2 \left[\left(\frac{r}{r_0} \right)^2 - 1 \right] \right]. \quad (2.3)$$

Mit $v^* = cv$ wird daraus

$$n^*(r) = (D/D^*) cn(r). \quad (2.4)$$

3. Spiralenprofil; Übergang zum Whisker

Das zeitliche Verhalten der untersten Spiralwindung vom Radius r_0 vor der Blockierung ergibt sich demnach aus den Diffusionsgleichungen von Abschnitt 1. Werden pro cm und pro sec z Gitterbausteine der Fläche f an den Umfang $2\pi r_0$ angelagert, so wächst r_0 gemäß

$$2\pi r_0 z f dt = 2\pi r_0 dr_0, \\ z = (1/f) (dr_0/dt). \quad (3.1)$$

Einsetzen von (3.1) in (1.4) ergibt nach einfacher Umrechnung

$$\frac{r_0 dr_0}{\bar{r}^2 - r_0^2} = \frac{fv}{2} dt, \quad t \leq \tau. \quad (3.2)$$

(Dieselbe Differentialgleichung erhält man aus dem Ansatz, daß bei Quasistationarität die in dt aufgedampfte Fläche

$$\pi(\bar{r}^2 - r_0^2) v f dt$$

dem Dickenzuwachs $2\pi r_0 dr_0$ gleichgesetzt wird.) Die Lösung von (3.2) mit der Anfangsbedingung $r_0=0$ für $t=0$ ist

$$r_0 = \bar{r}(1 - e^{-fv t})^{1/2}, \quad t \leq \tau. \quad (3.3)$$

Abb. 5 zeigt $r_0(t)$ für $\tau = \infty$ (Kurve mit „ $\lambda = \infty$ “).

Wird als Einzugsgebiet für die nächste Windung vom Radius r_1 der Radius $r_0(t)$ angesetzt, als Einzugsgebiet für die übernächste vom Radius r_2 die darunterliegende Fläche vom Radius r_1 , und so fort, so erhält man durch Induktion für die n -te Windung (s. Abb. 1)

$$\frac{dr_n}{dt} = \frac{fv}{2} \frac{r_{n-1}^2 - r_n^2}{r_n}. \quad (3.4)$$

Die Lösungen lassen sich entsprechend aufbauen. Es ergibt sich

$$r_n = \bar{r} \left[1 - e^{-fv t} \sum_{v=0}^n \frac{(fv t)^v}{v!} \right]^{1/2}, \quad (3.5) \\ t \leq \tau, \quad n=0, 1, 2, \dots$$

Dabei ist $(fv)^{-1}$ die Zeit, nach der die Anzahl der aufgedampften Gitterbausteine ausreicht, um die Oberfläche einfach zu überdecken.

Die Gln. (3.2), (3.3) und (3.5) gelten vor und bis zur Blockierung ($t \leq \tau$). Nun wird zur Zeit

$$\tau = -[1/(fv)] \ln(1 - r_0^2/\bar{r}^2) \quad (3.3a)$$

die unterste Windung in ihrem Wachstum aufgehalten (Abschnitt 2) und ihr Radius zu \bar{r}_0 fortan festgelegt. Mit der Abkürzung

$$\xi = fv\tau \quad (3.6)$$

gilt zum Zeitpunkt τ

$$r_n = \bar{r} \left[1 - e^{-\xi} \sum_{v=0}^n \frac{\xi^v}{v!} \right]. \quad (3.7)$$

Werden für $t > \tau$ die Differentialgleichungen (3.4) mit den Anfangsbedingungen $r_n = \bar{r}_n$ für $t = \tau$ gelöst, so erhält man wiederum durch Induktion

$$r_n = \bar{r} \left[(1 - e^{-\xi}) - e^{-fv t} \sum_{v=0}^{n-1} \sum_{\mu=1}^{n-v} (-1)^{\mu+1} \frac{\xi^\mu}{\mu!} \frac{(fv t)^\mu}{\mu!} \right]^{1/2}, \quad t > \tau, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (3.8)$$

Die Gl. (3.3), (3.5) und (3.8) beschreiben das zeitliche Verhalten aller Spiralwindungen. Sie gelten solange, bis die Zufuhr von Gitterbausteinen über die Seitenflächen der Nadelkristalle merklich wird, also für den Beginn der Whisker-Bildung. Die daran anschließende Nadelentwicklung ist schon ausgiebig behandelt worden⁹. Abb. 4 zeigt das aus (3.3) bis (3.8) berechnete Spiralenprofil zu verschiedenen Zeiten. Dabei wurde $\xi = 0,1$ gesetzt. Dies entspricht weitgehend den beobachteten Werten², bei denen mit $\bar{r}_0 = 45 \mu$ und $\bar{r} = 150 \mu$ nach (3.3a) $\xi = 0,094$ wird.

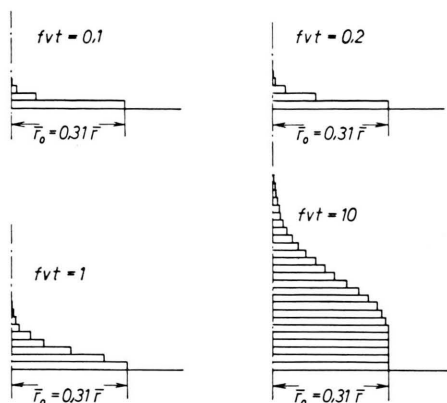


Abb. 4. Nadelkristallbildung zu vier verschiedenen Zeiten $fvt = 0,1; 0,2; 1$ und 10 . Blockierung bei $fvt = 0,1$. Ordinate etwa 10^4 -fach überhöht.

Wird bei der Lösung der Differentialgleichungen (3.4) berücksichtigt, daß zur Vollendung einer Umdrehung der jeweils innersten und obersten Windung der Spirale stets dieselbe kurze Zeit ϑ nötig ist, in der also der Keim vom Radius ϱ der zugehörigen Kreisscheibe gebildet wird, so erhält man an Stelle von (3.5)

$$r_n = \bar{r} \left[1 - \left(1 - \frac{\varrho^2}{\bar{r}^2} \right) e^{-fvt} \cdot \sum_{v=0}^n \alpha_{n-v} \frac{(fvt)^v}{v!} \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$(n+1)\vartheta \leq t \leq \tau, \quad n=0, 1, 2, \dots, \quad (3.9)$$

wobei sich die α_{n-v} als ineinandergeschachtelte Reihen darstellen lassen. Für $\varrho \ll \bar{r}$ ergibt sich

$$\alpha_0 = 1 + 2 \frac{\varrho}{\bar{r}} + 4 \left(\frac{\varrho}{\bar{r}} \right)^2,$$

$$\alpha_p = 1 + \frac{p+1}{(p+2)!} \left(\frac{\varrho}{\bar{r}} \right)^{p+2}. \quad (3.9a)$$

Wie man sieht, ist der Unterschied dieser Lösung zu (3.5) vernachlässigbar. Dies gilt ebenso für die Einführung von ϑ und ϱ in (3.8).

⁹ Siehe hierzu z. B. W. DITTMAR u. K. NEUMANN, Z. Elektrochem. **64**, 297 [1960].

4. Whisker-Querschnitt

Der Whisker-Radius \bar{r}_0 sowie die daraus abgeleiteten Größen τ und ξ ergeben sich nach Abschnitt 2 aus der Bedingung $LT = 1$. Bei Quasistationarität muß die Zunahme dN der Gesamtzahl $N = 2\pi r_0 T$ der vor der wachsenden untersten Windung jeweils angehäuften (organischen) Moleküle stets gleich der zwischen r_0 und \bar{r} aufgedampften Zahl dieser Moleküle sein:

$$dN = \pi(\bar{r}^2 - r_0^2) v^* dt. \quad (4.1)$$

Mit (3.3) und der Anfangsbedingung $N = 0$ für $t = 0$ erhält man

$$N(t) = \frac{\pi}{f} \frac{v^*}{v} \bar{r}^2 (1 - e^{-fvt}) \quad (4.2)$$

und daraus mit (3.3) und $c = v^*/v$

$$T(t) = (c/2f) r_0(t). \quad (4.3)$$

Der Whisker-Radius \bar{r}_0 ist erreicht, sobald $LT = 1$. Somit wird

$$\bar{r}_0 = 2f/cL. \quad (4.4)$$

(4.3) kann auch direkt daraus gewonnen werden, daß die Gesamtzahl $2\pi r_0 T$ der Verunreinigungen immer aus der schon vorhandenen Scheibenfläche stammen muß, also gleich $\pi r_0^2 \cdot c/f$ ist.

Die Dickenformel (4.4) ergibt für den meistens beobachteten Radius von etwa $\bar{r}_0 = 45 \mu$ und für $L = 100 \text{ \AA}$, $f = 10^{-15} \text{ cm}^2$ eine Konzentration c der Größenordnung 10^{-7} .

5. Quasistationarität

Die Gleichung des zeitabhängigen Diffusionsproblems lautet

$$v + D \Delta n = \partial n / \partial t. \quad (5.1)$$

Voraussetzung für die getroffene Annahme der Quasistationarität ($\partial n / \partial t \approx 0$) ist also

$$\partial n / \partial t \ll v. \quad (5.2)$$

Die Lösung des quasistationären Problems nach (1.5) bzw. (2.1) hängt über $r_0(t)$ von der Zeit ab. Unter Berücksichtigung von (3.3) erhält man durch Differentiation von (1.5)

$$-\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{fv^2 \bar{r}^2}{4D} \frac{\exp\{-2fvt\}}{1 - \exp\{-fvt\}}. \quad (5.3)$$

Für $t = 0$ wird (5.3) erwartungsgemäß unendlich groß. Nun interessiert uns der Beginn jeder Spiralwindung wenig; schon nach kurzer Zeit mit nicht-

stationärem Wachstum hat sie ja einen gewissen Radius erreicht, der nun immer langsamer und dann quasistationär weiterwächst. Vernachlässigen wir das erste Zehntel der gesamten Wachstumszeit τ , so gibt $t = 0,1 \tau$ in (5.3) den Maximalwert. Wegen $f v \tau = 0,1$ wird dann $f v t = 0,01$. Dieser Wert liefert mit $\bar{r} = 150 \mu$ und $f = 10^{-15} \text{ cm}^2$

$$-\frac{\partial n}{\partial t} \leq 5,6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^4 \cdot \frac{v^2}{D} \text{ für } f v t \geq 10^{-2}. \quad (5.4)$$

Mit (5.2) lautet dann die Bedingung für Quasistationarität

$$v/D \ll 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-4}. \quad (5.5)$$

Die Aufdampfgeschwindigkeit v für die früher beschriebene erste Phase der Whisker-Entstehung² läßt sich aus der Dicke des KCl-Niederschlag auf den Wänden der Apparatur abschätzen. Nach einstündiger Versuchsdauer war er etwa 0,01 mm, also $v \approx 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$.

Die Abschätzung der Oberflächendiffusionskonstanten ist sehr schwierig. Sie ist auf den atomar ebenen Oberflächen wesentlich größer als auf makroskopisch ebenen Oberflächen. Aus dem schnellen Längenwachstum von Nadelkristallen erhält man Werte der Größenordnung¹⁰ $1 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Damit wird $v/D \approx 10^{16} \text{ cm}^{-4}$ und (5.5) ist erfüllt, eine quasistationäre Behandlung der Whisker-Entstehung also erlaubt. Bei Berücksichtigung einer endlichen Verweilzeit der Gitterbausteine auf der Oberfläche verändern sich die Radien entsprechend langsamer (s. unten), und die Abschätzung wird noch besser zugunsten der Quasistationarität.

6. Endliche Verweilzeit

Bisher wurde angenommen, daß die einmal adsorbierten Gitterbausteine und Verunreinigungen die Oberfläche nicht mehr verlassen. Bleiben die Teilchen dagegen nur während einer endlichen Verweilzeit σ auf den Oberflächen und dampfen dann wieder ab, so können sie in dieser Zeit höchstens den mittleren Weg

$$\lambda = \sqrt{D \cdot \sigma} \quad (6.1)$$

durch Diffusion zurücklegen.

Das Einzugsgebiet um die wachsende unterste Windung hat also den Radius $r_0 + \lambda$. Wie in Ab-

schnitt 3 gibt die Gleichsetzung des Dickenwachses $2 \pi r_0 dr_0$ mit der in dt aufgedampften Fläche $\pi [(r_0 + \lambda)^2 - r_0^2] v f dt$ eine Differentialgleichung für r_0 :

$$\frac{r_0 dr_0}{2 r_0 + \lambda} = \frac{f v \lambda}{2} dt \quad (6.2)$$

mit der Lösung

$$r_0 - \frac{\lambda}{2} \ln \left(1 + \frac{2 r_0}{\lambda} \right) = v f \lambda t, \quad 0 \leq r_0 \leq \bar{r} - \lambda. \quad (6.3)$$

Bei kleinem λ wird nach kurzer Wachstumszeit $r_0 \gg \lambda$. Dann läßt sich (6.3) entwickeln und man erhält

$$r_0 \approx \frac{\lambda}{2} \ln \frac{\bar{r}}{\lambda} + v f \lambda t, \quad \lambda \ll r_0 \leq \bar{r} - \lambda. \quad (6.4)$$

Sobald $r_0 > \bar{r} - \lambda$ geworden ist, gilt wieder (3.2) mit der Anfangsbedingung $r = \bar{r} - \lambda$ für $t = \vartheta_0$. Man erhält als Lösung

$$r_0 = \sqrt{\bar{r}^2 - \lambda(2\bar{r} - \lambda) e^{-f v(t - \vartheta_0)}}, \quad \bar{r} - \lambda \leq r_0 \leq \bar{r}, \quad (6.5)$$

$$\vartheta_0 = \frac{1}{f v} \left[\frac{\bar{r}}{\lambda} - 1 - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{2\bar{r}}{\lambda} - 1 \right) \right], \quad (6.6)$$

wobei ϑ_0 aus (6.3) berechnet wurde.

Abb. 5 zeigt $r_0(t)$ mit den experimentell gegebenen Größen für den früher behandelten Fall (λ vergleichbar mit \bar{r} , d. h. $\lambda = \infty$) nach Gl. (3.3) und für den Fall eines durch endliches σ begrenzten Einzugsgebietes ($\lambda = 10 \mu$) nach (6.3), (6.5) und (6.6). Wie man sieht, wächst bei endlicher Verweilzeit der Radius viel langsamer, nach (6.4) im mittleren Teil

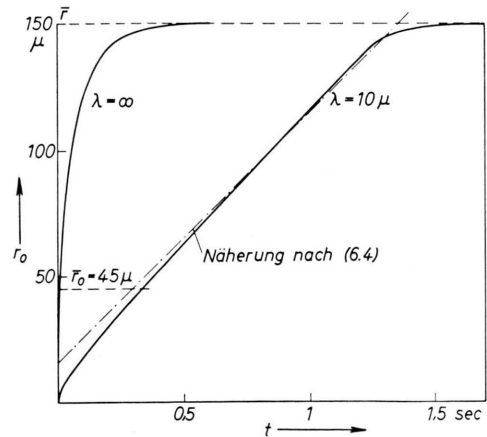


Abb. 5. Zeitverlauf des Radius r_0 der untersten Spiralwindung ohne Blockierung für $\bar{r} = 150 \mu$, $f = 10^{-15} \text{ cm}^2$, $v = 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ für $\lambda = \infty$ und für $\lambda = 10 \mu$. Beobachtet wurde Blockierung bei $\bar{r}_0 \approx 45 \mu$.

¹⁰ W. DITTMAR u. K. NEUMANN, in Growth and Perfection of Crystals, John Wiley & Sons, Inc., New York 1958, p. 121. Eine eigene Abschätzung aus dem beobachteten Längenwachstum der KCl-Nadeln ergab $D \approx 10^0 \dots 10^2 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

etwa proportional zu $v f \lambda$. Die quasistationäre Lösung (1.4) und (1.5) der Diffusionsgleichung bleibt natürlich erhalten, dabei ist allerdings \bar{r} (= const) durch $r_0 + \lambda$ zu ersetzen. Falls die mittlere Diffusionslänge $\lambda^* = \sqrt{D^* \sigma^*}$ der Verunreinigungen mit der der Gitterbausteine übereinstimmt, also $\lambda^* = \lambda$, gelten mit $\bar{r} = r_0 + \lambda$ auch alle Gleichungen des 2. Abschnittes. Die Blockierung tritt zeitlich später, aber bei demselben Radius \bar{r}_0 nach (4.4) ein wie bisher.

Das Spiralen- und Whisker-Profil stimmt dagegen nicht mehr mit den Gleichungen des 3. Abschnittes und Abb. 4 überein. Die Berechnung aller $r_n(t)$ läßt sich nicht mehr geschlossen durchführen. Wie hier nicht gezeigt werden soll, ergibt sich im wesentlichen

$$r_n = r_{n-1} - \lambda \quad \text{für} \quad \lambda \ll r_n \leq \bar{r}_0 - n \lambda, \quad (6.7)$$

die Radien verlaufen also im mittleren Teil des Profils äquidistant mit dem gegenseitigen Abstand λ . In der Nähe der blockierten untersten Windung \bar{r}_0 verlaufen die nächsthöheren Radien dagegen wie in Abb. 4.

Auch der Fall ungleicher mittlerer Diffusionslängen für Verunreinigungen und Gitterbausteine, $\lambda^* \neq \lambda$, bringt keine prinzipiellen Veränderungen, sofern auch $\lambda^* \ll \bar{r}$. Aus der zu (4.1) analogen Gleichung

$$dN = \pi [(r_0 + \lambda^*)^2 - r_0^2] v^* dt \quad (6.8)$$

und der differenzierten Gl. (6.3) ergibt sich nach einfachen Integrationen und mit (2.2)

$$\bar{r}_0 + (\lambda^* - 2\lambda) - \frac{\lambda(\lambda^* - \lambda)}{\bar{r}_0} \ln \frac{2\bar{r}_0 + \lambda}{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda^*} \frac{2f}{cL}, \quad (6.9)$$

was für $\lambda, \lambda^* \ll \bar{r}_0$ in

$$\bar{r}_0 = (\lambda/\lambda^*) (2f/cL) \quad (6.10)$$

übergeht. Die Dickenformel ist demnach gegenüber (4.4) mit dem Faktor λ/λ^* behaftet. In (2.3) ist \bar{r} durch $r_0 + \lambda^*$ zu ersetzen, (2.4) gilt nicht mehr. Für das Whisker-Profil gilt mit dem modifizierten \bar{r}_0 das im letzten Abschnitt Gesagte.

Wesentlich anders wird die Dickenformel, falls λ^* vergleichbar mit \bar{r} wird, d. h. $\lambda^* = \infty, \lambda \ll \bar{r}$. Dann ergibt sich aus (4.1) und (6.3) mit (2.2)

$$\bar{r}^2 \left[1 + \frac{\lambda}{2\bar{r}_0} \ln \frac{2\bar{r}_0 + \lambda}{\lambda} \right] - \frac{1}{3} \bar{r}_0^2 = \frac{2f\lambda}{cL}. \quad (6.11)$$

Die zur Blockierung erforderliche Konzentration an Verunreinigungen hängt also nur noch wenig von \bar{r}_0 ab und wird (für $\bar{r}_0 \ll \bar{r}$) im wesentlichen durch \bar{r}

und λ , dem mittleren Abstand der Wachstumsspiralen und der Diffusionslänge der Gitterbausteine bestimmt:

$$c \approx 2f\lambda / (L\bar{r}^2). \quad (6.12)$$

Liegt λ zwischen 0,1 und 10 μ , so ergibt sich mit den angegebenen Werten c zwischen 10^{-10} und 10^{-8} . Da die Größen λ, \bar{r}, L und c nur selten nach (6.12) zueinander passen werden, und die Voraussetzung $\lambda^* = \infty, \lambda \ll \bar{r}$ nur in einem engen Temperaturbereich des bedampften Kristalles erfüllt ist, ist Whisker-Bildung nach (6.11) und (6.12) sehr unwahrscheinlich.

7. Schlußbemerkung

Die vorliegenden Formeln erlauben die quantitative Erfassung der Kinetik der Whisker-Entstehung nach dem beschriebenen Mechanismus. Die beobachteten Einschnürungen des Nadelquerschnittes² können zwanglos erklärt werden (Abschnitt 2), ebenso die unregelmäßigen Aufwachsungen zwischen den Nadeln durch die notwendige zweidimensionale Keimbildung nach erfolgter Blockierung. Die früher vermutete Verlangsamung der untersten Windung vor der Blockierung² tritt nicht ein. Die Dickenformel (4.4) stimmt bis auf einen kleinen Faktor mit einer früher abgeschätzten² überein.

Da für jede vollendete Lage der Spirale $LT = 1$ erreicht wird, sollte die ganze Oberfläche der Nadel mit einer monomolekularen Schicht aus Verunreinigungen belegt sein. Ist dies der Fall, so kann kein nachträgliches Dickenwachstum mehr auftreten; der Nadelquerschnitt bleibt konstant oder verändert sich durch Einschnürungen sprunghaft¹¹. Verschwindet diese Schicht dagegen nach einiger Zeit, so kann der Whisker-Schaft von unten her langsam dicker werden¹².

Eine gewisse unerhebliche Ungenauigkeit der Formeln ergibt sich aus

- a) der Annahme kreisförmiger Querschnitte (statt der beobachteten quadratischen),
- b) dem Ersatz der Wachstumsspirale durch eine Folge von Kreisscheiben,
- c) der Vernachlässigung der geradlinigen Stufe, in die die unterste Windung der Spirale ausläuft und
- d) der quasistationären Behandlung der Vorgänge bei $t = 0$.

¹¹ Siehe die Abb. 7 bis 10, 12 und 14 sowie die waagrechte Nadel in Abb. 16 der früheren Arbeit².

¹² Siehe Abschnitt 8 der früheren Arbeit².

Zur experimentellen Nachprüfung dieser Theorie sind besonders die Dickenformeln (4.4), (6.10) und (6.11) geeignet. Den Einfluß der stark temperaturabhängigen mittleren Diffusionslängen λ und λ^* kann man durch genau festgelegte und variierte Temperatur des bedampften Einkristalles erfassen. Eine Erhöhung der Konzentration an Verunreinigungen muß zu Einschnürungen des Querschnittes führen. Auch die Formeln über das Whisker-Profil von Abschnitt 3 (bzw. 6) können durch geeignete elektronenmikroskopische Verfahren nachgeprüft werden¹³. Besondere Schwierigkeiten sind aller-

dings mit dem definierten Aufdampfen der äußerst geringen Konzentrationen von Verunreinigungen zu erwarten. Wie früher beschrieben², muß die Temperatur ausreichend hoch sein, damit alle Teilchen auf der Oberfläche beweglich bleiben und der Blockierungsmechanismus möglich ist. Ist sie zu niedrig, so werden die Verunreinigungen unwachsend, und es ergeben sich völlig andere Verhältnisse¹⁴.

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL danke ich sehr für die stete Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. EICHER für klärende Diskussionen.

¹³ Siehe beispielsweise die von BETHGE⁵ benutzte Methode zur Bestimmung von Abdampfspiralen.

¹⁴ Siehe hierzu die Theorie von P. B. PRICE, D. A. VERMILYEA u. M. B. WEBB, Acta Met. **6**, 524 [1958].

Anwendung der Betz-Petersohn-Methode auf ein Oberflächen-Diffusionsproblem

WOLF-UDO WAGNER

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **20 a**, 712—718 [1965]; eingegangen am 24. Dezember 1964)

Considered are particles which are condensed homogeneously on a plane surface from the vapour phase. They are removed in circular or straight sinks. The edges of the sinks are partially masked by an array of small obstacles. The problem of surface diffusion is solved by a method of conformal mapping following BETZ and PETERSOHN¹. The obstacles cause an increase of particle density in a step-like fashion. The amplitude of the step depends on the degree of masking. As long as the sinks are not completely masked the density step is comparatively small and superimposed on the density function of unmasked sinks. The particle flux remains unchanged up to complete masking of the sinks.

Das in der vorstehenden Arbeit² aufgeworfene Diffusionsproblem läßt sich folgendermaßen allgemein formulieren. Auf einer ebenen Oberfläche sind in regelmäßiger Anordnung kreisförmige Senken vom Radius r_0 angeordnet³. Auf die Oberfläche werden mit konstanter Geschwindigkeit v Teilchen pro Flächen- und Zeiteinheit aufgedampft. Sobald ein Teilchen, das mit der Diffusionskonstanten D auf der Oberfläche beweglich ist, die Senke erreicht, verschwindet es. Der stationäre Zustand der Teilchendichte n und des Teilchenstromes $j = -D(dn/dr)$ ist für völlig offene Senken durch die Gl. (1.5) von I beschrieben. Gesucht sind nun Teilchendichte und -strom für den Fall, daß die Senken von einer regelmäßigen Anordnung von linearen undurchdringli-

chen Hindernissen der Länge L umschlossen sind (Abb. 1). Pro cm Senkenumfang seien T derartige Barrieren angebracht.

Diese Aufgabe wird für den praktisch wichtigen Fall gelöst, daß die Hindernisse klein gegenüber der Senke sind ($L \ll r_0$). Die zwischen den Barrieren freibleibenden Öffnungen sollen wiederum klein gegenüber diesen Barrieren sein ($LT > 0,8$), denn nur dann wird sich der stationäre Zustand wesentlich von dem offener Senken unterscheiden. Die Einschränkung regelmäßiger Anordnung wird sich später als unwesentlich erweisen; die Länge L kann dann als mittlere Länge von verschiedenen großen Hindernissen aufgefaßt werden, T als mittlere Belegungsichte.

Die Randbedingung bei der Senke schreibt vor, daß stellenweise die Teilchenzahl verschwindet (Öffnungen mit $n = 0$), stellenweise der radiale Strom Null wird [Hindernisse mit $j_r \equiv -D(\partial n/\partial r) = 0$].

¹ A. BETZ u. E. PETERSOHN, Ing. Arch. **2**, 190 [1931].

² W.-U. WAGNER, Z. Naturforschg. **20 a**, 705 [1965], künftig mit I bezeichnet.

³ Siehe Abb. 2 von I. Wegen \bar{r} s. Abschnitt 1 von I.