

with the decrease in viscosity. Paraffin oil mixtures have also higher values of τ but they decrease with the increase in viscosity in agreement to what was found by KLAGES¹⁵ in case of decyl alcohol.

The activation energy ΔH and activation entropy ΔS for the investigated mixtures are given in Table 2. They are lower than that for pure n-butanol and decrease with the decrease in N with the exception of paraffin oil mixtures where they increase with the

decrease in N . The behaviour of paraffin oil is different from the other solvents which is an indication that due to the viscous flow another molecular process takes place other than the orientation of the molecule.

Acknowledgment

We should like to thank Prof. Dr. R. N. SEDRA, Professor of Physics, Cairo University, for his kind interest in this work.

Zum Kornwachstum beim reinen und dotierten polykristallinen Selen

C. WEYRICH

(Z. Naturforsch. 26 a, 1198—1201 [1971]; eingegangen am 24. April 1971)

Grain Growth of Pure and Doped Polycrystalline Selenium

Samples of vitreous high-purity selenium as well as vitreous chlorine- and thallium-doped selenium have been brought into the polycrystalline form by annealing. The dependence of grain size on annealing time t_u was measured. In high-purity selenium and in chlorine-doped selenium the mean grain diameter increases essentially $\sim t_u^{1/2}$, in thallium-doped selenium $\sim t_u^{1/2}$, as is expected from the laws of grain growth. The proportionality between electrical conductivity and specific grain surface reported by other authors could not be verified.

1. Einführung

Trotz zahlreicher Untersuchungen bereitet die Deutung der Eigenschaften des Selens, insbesondere seines Leitungsmechanismus, heute noch große Schwierigkeiten.

Die exponentielle Abhängigkeit der Defektelektronenbeweglichkeit von der reziproken Temperatur im trigonalen einkristallinen Selen — trigonales Selen ist immer p-leitend — deutet STUKE¹ durch einen Hopping-Prozeß: Die Ladungsträger müssen bei ihrer Bewegung im Kristall Potentialschwellen, die durch Sperrsichten an den Versetzungen zu stehen kommen, überwinden. Die Ladungsträgerkonzentration ist nahezu temperaturunabhängig und läßt sich nur durch plastische Verformung erhöhen.

Trigonales polykristallines Selen erhält man durch Tempern von glasigem Selen unterhalb des Schmelzpunktes. Die elektrische Leitfähigkeit durchläuft dabei in Abhängigkeit von der Temperdauer ein Maximum, dessen Höhe und Lage von der thermischen Vorgeschichte und der Art und der Stärke der Dotierung abhängt. GOBRECHT, TAUSEND und PLÜMECKE² finden, daß die Kornoberfläche für den Le-

tungsmechanismus eine große Rolle spielt, insbesonders, daß die Leitfähigkeit nach dem Maximum proportional der sich ebenfalls verringerten spezifischen Kornoberfläche (=Kornoberfläche pro Volumeneinheit) abnimmt. Das bedeutet, daß die Kornoberflächen gegenüber dem Korninneren niedrigmögliche Gebiete darstellen, entlang derer der Leitungsmechanismus bevorzugt stattfindet.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Kornwachstum von Reinstselen (99,999%), sowie 123 ppm chlordotiertem und 350 ppm thalliumdotiertem Selen untersucht. Die Messungen erfolgten nicht wie bei² unter Ausnutzung des Reflexionsdichroismus, sondern durch Abbildung von Oberflächen im Durchstrahlungselektronenmikroskop.

2. Kornwachstumsgesetze³

Die Korngröße beim Polykristall nimmt bekanntlich im Laufe der Temperung zu. Größere Körner wachsen stets auf Kosten kleinerer, wobei sich die Korngrenzen auf ihren Krümmungsmittelpunkt hin bewegen, und zwar um so schneller, je größer die

Sonderdruckanforderungen an Dr. C. WEYRICH, D-8035 Gauting bei München, Am Schloßpark 20.

¹ J. STUKE, Halbleiterprobleme XI, Verlag Vieweg, Braunschweig 1966.

² H. GOBRECHT, A. TAUSEND u. M. PLÜMECKE, Z. Angew. Phys. 15, 496 [1963].

³ J. P. NIELSEN, „Recrystallisation, Grain Growth and Textures“, American Society of Metals 1966.



Krümmung ist. Unter der Annahme, daß der mittlere Korndurchmesser \bar{D} proportional dem mittleren Krümmungsradius ist, kann man für die Kornwachstumsgeschwindigkeit folgenden Ansatz machen (t_u ist die Temperdauer):

$$d\bar{D}/dt_u \sim 1/\bar{D}, \text{ d. h. } \bar{D} \sim t_u^{1/2}.$$

Verunreinigungen bzw. Dotierungen beeinträchtigen die Beweglichkeit der Korngrenzen, da sie sich bevorzugt an diesen anlagern, wodurch die Verschiebungsgeschwindigkeit der Korngrenze durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Verunreinigungsatome bestimmt wird. Vorausgesetzt, daß sich deren Konzentration nicht ändert, wächst die an Verunreinigungsatomen reiche Schicht an den Korngrenzen proportional \bar{D} , weshalb für diese Komponente der Kornwachstumsgeschwindigkeit ebenfalls der Ansatz

$$d\bar{D}/dt_u \sim 1/\bar{D}$$

gemacht wird.

Im Endeffekt multiplizieren sich die Kornwachstumsgeschwindigkeiten. Für einen dotierten Polykristall erhält man dann ein Kornwachstumsgesetz der Form

$$d\bar{D}/dt_u \sim 1/\bar{D}^2, \text{ d. h. } \bar{D} \sim t_u^{1/3}.$$

3. Experimentelles

Zur Probenherstellung eignete sich folgendes Verfahren: Flüssiges Selen wurde in eine vorgewärmte (70°C) zerlegbare Form aus Aluminium und Glas gegossen und anschließend auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Die Temperung erfolgte wegen der bei der Umwandlung glasig-kristallin auftretenden Dichtezunahme unter leichtem Druck. Die Tempertemperatur betrug 212°C . Ein Teil der Proben wurde vor der 212°C -Temperung 20 Minuten lang bei 142°C vorgeheizt, um den Einfluß einer unterschiedlichen Keimbildung (die Keimbildungsgeschwindigkeit ist am größten bei 110°C ⁴) auf das Kornwachstum messen zu können. Die maximale Temperdauer betrug über 10^4 Minuten.

Bei kurzen Temperzeiten können die Aufheiz- und Abkühlvorgänge nicht mehr vernachlässigt werden. Sie werden nach EGGERT⁵ berücksichtigt: Einer Temperzeit t_1 bei der Temperatur T_1 [$^\circ\text{K}$] entspricht eine Zeit t_2 bei der Temperatur T_2 , die gegeben ist durch

$$t_2 = t_1 \exp\{E_a/k(T_2 - E_a/kT_1)\} \text{ mit } E_a = 1,9 \text{ eV.}$$

Dieser Zusammenhang gilt allerdings nur für kristalline Proben und nicht etwa für den Kristallisierungsvorgang⁶, was diese Korrektur bei nicht vorgetemperten Proben problematisch macht.

Nach der Temperung wurden zwei streifenförmige Goldkontakte aufgedampft und die Leitfähigkeit gemessen.

An Oberflächen, die während der Temperung mit Glas oder Luft in Berührung standen, kann man bezüglich Kornwachstum sicherlich nicht dieselben Verhältnisse erwarten wie im Probeninneren. Über das unterschiedliche Sphärolithwachstum an solchen Oberflächen berichten FITTON und GRIFFITH⁷. Für Korngrößenbestimmungen sollten diese Oberflächen nicht herangezogen werden, was sich auf Grund der Messungen auch als richtig erwies. Zur Ausschaltung von Oberflächeneffekten wurden von den Proben $500 \mu\text{m}$ mit in Wasser gelöstem Natriumsulfid abgeätzt. Die Korngrößen wurden durch thermisches Ätzen besser sichtbar gemacht².

Die Abbildung der Oberflächen im Elektronenmikroskop erfolgte mit Hilfe solvoplastischer Abdrücke (Triafo; Au-Pd-Kontrastierung, C-Verstärkung). Die so erhaltenen Aufnahmen zeigen die für das polykristalline Selen typische Pflastersteinstruktur (Abb. 1 *) und gestatten die Bestimmung der Korngröße und der spezifischen Kornoberfläche nach der Nadel- und Treffermethode⁸, die bezüglich der Gestalt der Körner vorteilhafterweise keine vereinfachenden Annahmen macht.

4. Ergebnisse

Typisch für die Kristallisation von Reinstselen und chlordotiertem Selen sind Sphärolithstrukturen, die bis zu Temperzeiten von 40 Minuten beobachtet werden konnten und sich dann gänzlich auflösen (Abb. 2). Ihr Entstehen wird auf die Oberflächenspannung des glasigen Selens zurückgeführt⁹; diese wirkt der Kristallisation entgegen und erzwingt dadurch ein kugelförmiges Wachstum. Beim thallium-dotierten Selen konnten hingegen selbst bei ganz kurzen Temperzeiten keine Sphärolithstrukturen beobachtet werden, die Körner sind hier vielmehr bereits vollkommen regellos angeordnet (Abb. 3).

Abb. 4 und 5 zeigen die Abhängigkeit des mittleren Korndurchmessers von der Temperdauer beim Reinstselen und beim chlordotierten Selen. Bei kurzen Temperzeiten ändert sich die Korngröße nur wenig. Die zugeführte Wärmeenergie dürfte in erster Linie zur Auflösung der Sphärolithe und zur

* Abb. 1–3 auf Tafel S. 1200 a, b.

⁵ H. EGGERT, Dissertation, Techn. Universität Berlin 1965.

⁶ H. KIPPENBERG, Dissertation, Universität Innsbruck 1970, wird veröffentlicht.

⁷ B. FITTON u. C. GRIFFITH, J. Appl. Phys. **39**, 3663 [1968].

Umordnung der Körner verwendet werden. Ab etwa 10 Minuten Temperdauer nimmt der mittlere Korn durchmesser proportional $t_u^{1/2}$ zu und nähert sich bei hohen Temperzeiten einem Grenzwert. Dies äußert sich auch in einer zunehmenden Begradi gung der Korngrenzen. Die Vortemperung beeinflußt vor allem die anfängliche Korngröße.

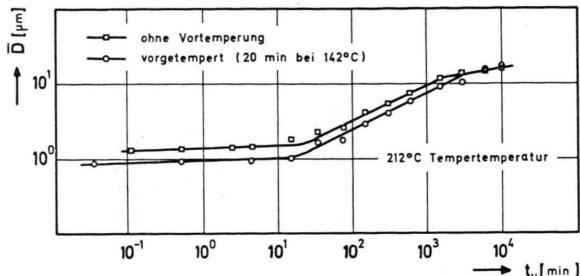


Abb. 4. Abhängigkeit des mittleren Korndurchmessers \bar{D} von der (korrigierten) Temperzeit t_u beim Reinstselen (99,999%).

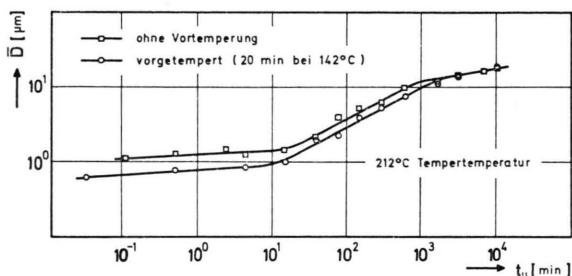


Abb. 5. Abhängigkeit des mittleren Korndurchmessers \bar{D} von der (korrigierten) Temperzeit t_u bei 123 ppm chlordotiertem Selen.

Einen Vergleich von elektrischer Leitfähigkeit und Korngröße beim chlordotierten Selen zeigt Abb. 6. Im Gegensatz zu GOBRECHT, TAUSEND und PLÜMECKE² bleibt die Leitfähigkeit pro Kornoberflächeneinheit nach dem Leitfähigkeitsmaximum nicht konstant, sondern durchläuft ihrerseits ein Maximum, das mit dem der Leitfähigkeit nicht zusammenfällt. Dasselbe Verhalten zeigte sich auch beim Reinstselen.

Abb. 7 zeigt die Abhängigkeit der Korngröße von der Temperdauer beim thalliumdotierten Selen. Hier steigt die Korngröße ab 40 Minuten Temperdauer proportional $t_u^{1/3}$ an. Da die Lage des Leitfähigkeitsmaximums beim thalliumdotierten Selen temperaturabhängig ist¹⁰, wurde hier auf einen Vergleich mit der Kornoberfläche verzichtet.

¹⁰ H. GOBRECHT, A. TAUSEND u. K. SIEMSEN, Z. Naturforsch. 18a, 745 [1963].

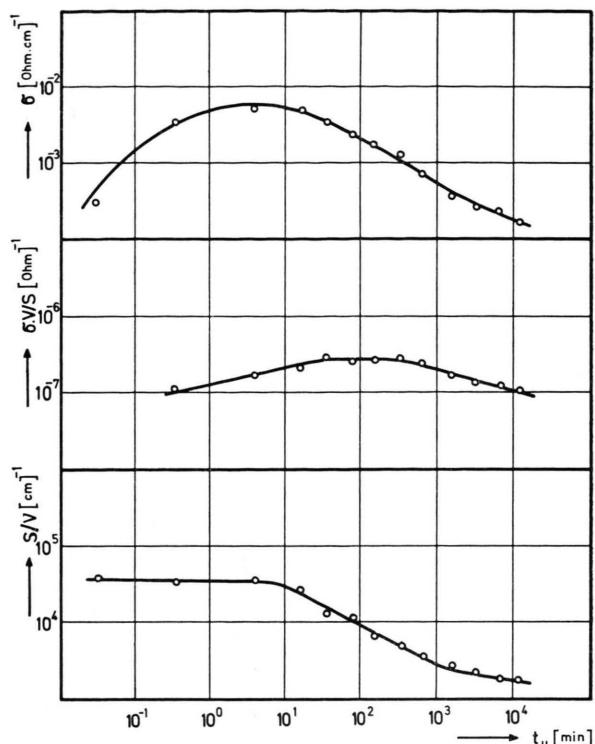


Abb. 6. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, der Leitfähigkeit pro Kornoberflächeneinheit und der spezifischen Kornoberfläche von der (korrigierten) Temperzeit t_u bei 123 ppm chlordotiertem Selen (20 min lang bei 142 °C vorge-tempert).

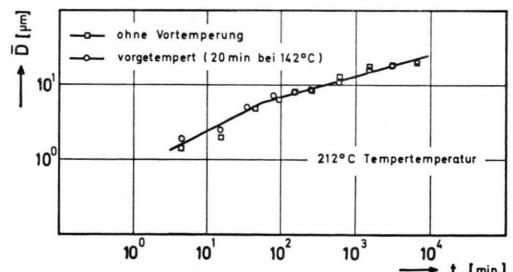


Abb. 7. Abhängigkeit des mittleren Korndurchmessers \bar{D} von der korrigierten Temperzeit t_u bei 350 ppm thalliumdotiertem Selen.

5. Diskussion

Die beim Reinstselen und beim thalliumdotierten Selen gemessenen Kornwachstumsexponenten $1/2$ bzw. $1/3$ passen gut zu den Vorstellungen über das Kornwachstum, die in Abschn. 2 entwickelt wurden. Das Chlor als Selenkettenabschluß lagert sich zwar auch wie das Thallium an den Korngrenzen an, wird aber mit zunehmender Temperdauer von den Korn-



Abb. 1. Pflastersteinstruktur beim polykristallinen Selen. Oberfläche einer 1500 min lang bei 212 °C getemperten Probe aus Reinstselen.



Abb. 2. Bruchfläche einer 20 min lang bei 142 °C und 5 min lang bei 212 °C getemperten Probe aus chlordotiertem Selen.



Abb. 3. Bruchfläche einer 20 min lang bei 142 °C und 5 min lang bei 212 °C getemperten Probe aus thalliumdotiertem Selen.

grenzen abgestoßen und verläßt den Polykristall. Der Chlorausbau dürfte proportional der spezifischen Kornoberfläche erfolgen, was auf Grund des Übereinstimmens von Kurven über den analysierten Chlorgehalt (s. ⁵, S. 57) und der spezifischen Kornoberfläche in Abhängigkeit von der Temperdauer angenommen werden kann. Infolge dieses Chlorausbaus nimmt die Dicke der an Chloratomen reichen Schicht an den Korngrenzen im Verlaufe der Temperung auch nicht zu, und der gemessene Kornwachstumsexponent ist derselbe wie beim Reinstselein.

Die von GOBRECHT, TAUSEND und PLÜMECKE ² gemessene Proportionalität zwischen elektrischer Leitfähigkeit und spezifischer Kornoberfläche konnte nicht reproduziert werden. Auf Grund der vorliegen-

den Messungen wird eher vermutet, daß eine Proportionalität zwischen der Ladungsträgerkonzentration und der spezifischen Kornoberfläche besteht. Von der Ladungsträgerkonzentration weiß man, daß sie bei kurzen Temperzeiten konstant bleibt und dann abnimmt (vgl. ⁵, S. 178). Die Proportionalität von Ladungsträgerkonzentration und spezifischer Kornoberfläche wird auch vom Eggertschen Leitfähigkeitsmodell ⁵, bei dem die freien Selenkettenenden an den Kornoberflächen die Akzeptoren darstellen, gefordert.

Anerkennung

Herrn Dr. HANS-PETER HEMPEL, Nürnberg, sowie den Mitarbeitern des Selenkreises am Physikalischen Institut der Universität Innsbruck möchte ich an dieser Stelle für die vielen hilfreichen Diskussionen danken.

Instabilitäten in der Emissionsverteilung farbstoffgeschalteter Rubinlaser

F. AUSSENEGG

Physikalisches Institut der Universität Graz

P. MÖCKEL

Forschungslaboratorium der Siemens AG München

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1201—1205 [1971]; eingegangen am 24. März 1971)

Theoretische Überlegungen zeigen, daß die Emission eines Riesenimpulsasers mit Farbstoffschalter bei einem kurzen Resonator in einzelne „Filament-Moden“ transversal nullter Ordnung zerfallen kann. Dies kommt dadurch zustande, daß die einzelnen Volumenelemente des Farbstoffschalters unabhängig voneinander den Resonator auf hohe Güte schalten können. Bei langen Resonatoren und beim Schalten mit aktiven Schaltern sollte dieser Effekt nicht auftreten. Es werden Experimente an einem Rubinlaser beschrieben, die diese Überlegungen bestätigen. Filament-Moden bedingen lokal hohe Strahlungsintensitäten und können dadurch zur Zerstörung optischer Bauteile im Resonator führen.

1. Einleitung

Die Möglichkeit, einen Rubinlaser durch Einbringen eines Farbstoffschalters in den Resonator zur Abgabe von Riesenimpulsen zu veranlassen, ist seit langem bekannt ¹⁻³. Der Farbstoff wird durch Absorption von Laserlicht ausgebleicht, wodurch die Verluste im Resonator abnehmen und die Intensität der Strahlung weiter zunimmt. Schließlich wird der Farbstoff für die Laserfrequenz völlig transparent (Maximum des Emissionsimpulses), um nach Abbau der Inversion im aktiven Material wieder in den ursprünglichen Zustand zurückzukehren.

Dieser Mechanismus funktioniert unabhängig für jedes Volumenelement der Farbstofflösung. Es ist daher a priori nicht erforderlich, daß der Farbstoffschalter über den gesamten Strahlquerschnitt öffnet, wenn schon ein lokales Ausbleichen genügen würde, den Laser mit geringer Dämpfung anschwingen zu lassen. Namentlich bei kurzen Resonatoren wird dies leicht möglich sein. In diesem Fall wird nicht mehr der gesamte zur Verfügung stehende Strahlquerschnitt zum Aufbau einer beugungsverlustarmen und daher stabilen Schwingungsform benötigt. Im folgenden wird rechnerisch und experimentell untersucht, unter welchen Bedingungen zahlreiche von-

¹ P. SOROKIN, I. J. LUZZI, J. R. LANKARD u. G. D. PETTIT, IBM J. Res. and Dev. **8**, 182 [1964].

² G. BRET u. F. GIRES, Appl. Phys. Letters **4**, 175 [1964].

³ P. SCHÄFER u. W. SCHMIDT, Z. Naturforsch. **19 a**, 1019 [1964].