

Neuere Untersuchungen zur Kinetik des Kristallwachstums

VON DR. H. HEYER

FRITZ-HABER-INSTITUT DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT, BERLIN

Grundlage der Theorie des Kristallwachstums sind die Vorstellungen eines Wachstums über zweidimensionale Keime und eines Wachstums mit Hilfe von Versetzungen. Für eine experimentelle Prüfung der theoretischen Aussagen sind vor allem Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Übersättigung geeignet. Für das Wachstum aus dem Dampf, der Lösung und der Schmelze werden die experimentellen Resultate den theoretischen Aussagen gegenübergestellt. Unabhängig von der Art der Mutterphase findet man je nach den Versuchsbedingungen Beispiele für beide Wachstumsarten.

I. Einleitung

Jede Neubildung einer kristallinen Phase aus einer übersättigten Mutterphase (übersättigter Dampf, übersättigte Lösung, unterkühlte Schmelze) erfordert zunächst die Bildung eines Keims. Dazu ist eine Schwankung der Freien Enthalpie, die „Keimbildungsarbeit“, notwendig. Der Keim steht hinsichtlich seiner Größe und seiner Form im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung. Erst wenn der Kristall die Größe des Keimes überschritten hat, kann er spontan weiterwachsen. Dabei können jedoch weitere Energieschwellen für die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmend werden.

Hinsichtlich der Bildungskinetik lassen sich also zwei Etappen unterscheiden: Keimbildung und weiteres Wachstum des Keimes. Entstehen bei einem Kristallisationsvorgang sehr viele kleine Einzelkristalle (rasches Erstarren von Schmelzen, Abscheidung feinkristalliner Niederschläge), so sind beide Schritte für die kinetische Behandlung wichtig. Bei der Bildung einzelner größerer Kristalle steht jedoch das Auswachsen der Keime im Vordergrund. Über diesen Vorgang soll in diesem Referat berichtet werden.

Detaillierte Vorstellungen über den Wachstumsmechanismus sind seit etwa 1920 entwickelt worden. Vorher wurde im wesentlichen eine Deutung der Wachstumsformen versucht, wobei rein geometrische Überlegungen (kinematische Theorie des Kristallwachstums [1]), Symmetrie- und Struktureigenschaften des Kristalls (Netzebenenendichte [2], Hauptbindungsrichtungen [3]) und thermodynamisch abgeleitete Beziehungen (Gibbssche Bedingung [4], Wulffscher Satz [5]) herangezogen wurden.

Die Grundlagen für eine molekularkinetische Behandlung des Kristallwachstums wurden gegeben, als Kossel [6] und Stranski [7] die molekularen Anlagerungs-

schritte betrachteten und Volmer [8] einen Ansatz für die Wachstumsgeschwindigkeit aufstellte. Auf Vorstellungen von Gibbs [9] fußend, nahm Volmer an, daß auch für die Anlagerung jeder neuen Netzebene ein Keimbildungsvorgang erforderlich ist. Die Häufigkeit der Bildung dieser zweidimensionalen Keime (vgl. Abb. 1) bestimmt die Wachstumsgeschwindigkeit. Später ergab sich allerdings, daß zweidimensionale Keime nur für das Wachstum einiger Flächenarten notwendig sind [7]. Gerade diese sind aber für die Wachstumsform

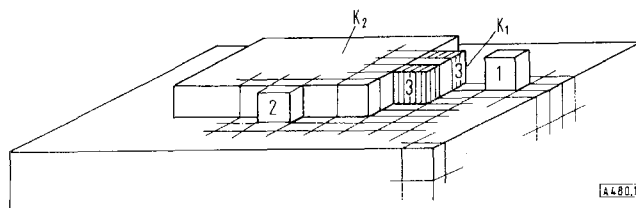


Abb. 1. Kristallfläche mit zweidimensionalem Keim (K_2), eindimensionalem Keim (K_1), Adsorptionslage auf der Fläche (1) und an der Kante (2) sowie Halbkristalllagen (3). Nachdruck aus: B. Honigmann: Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen. Steinkopff, Darmstadt 1958. Wiedergabe mit Genehmigung des Copyright-Inhabers [22].

maßgebend. Durch die Einführung der mittleren Abtrennarbeiten [10] konnte die thermodynamische Betrachtungsweise mit einer statistischen Behandlung verbunden werden.

Die aus den Keimbildungshäufigkeiten berechnete Reihenfolge der Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener Flächenarten stimmte weitgehend mit den experimentellen Ergebnissen überein. Bei den Absolutwerten ergaben sich jedoch oft beträchtliche Abweichungen, die darauf hindeuteten, daß die vereinfachenden Annahmen wie ideales Gitter und zentralsymmetrische Bindungskräfte sowie die Vernachlässigung von Ad-

[1] A. Johnsen: Wachstum und Auflösung der Kristalle. W. Engelmann, Leipzig 1910.

[2] A. Bravais: Etudes Cristallographiques. Gauthier-Villars, Paris 1866.

[3] P. Niggli: Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Borntraeger, Leipzig 1919.

[4] P. Curie, Bull. Soc. minéralog. France 8, 145 (1885).

[5] G. Wulff, Z. Kristallogr. 30, 309 (1898); 34, 449 (1901).

[6] W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1927, 135; Leipziger Vorträge 1928, 1.

[7] I. N. Stranski, Z. physik. Chem. 136, 259 (1928).

[8] M. Volmer u. A. Weber, Z. physik. Chem. 119, 277 (1926); M. Volmer: Kinetik der Phasenbildung. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939.

[9] J. W. Gibbs, Trans. Connecticut Acad. 3 (1875–1878); wieder abgedruckt in: The Collected Works of J. W. Gibbs. Yale University Press, Newhaven 1948.

[10] I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. physik. Chem. B 26, 100, 114, 312 (1934).

sorption, Oberflächendiffusion und thermischer Aufrauhung in vielen Fällen unzulässig sind.

Die Einflüsse der Struktur realer Kristalle wurden zunächst durch verminderte Keimbildungsarbeiten an Hohlkanten einer Mosaikstruktur berücksichtigt [11]. *Burton, Cabrera* und *Frank* [12, 13] entwickelten auf Grund der von *Burgers* in die Theorie der Plastizität eingeführten Schraubenversetzungen eine neue Modellvorstellung für das Wachstum eines Realkristalls. Durch direkte Sichtbarmachung von Versetzungslinien und Systemen von Wachstumsstufen sowie durch die Ermittlung der theoretisch geforderten Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung konnten diese Überlegungen an vielen Beispielen bestätigt werden, jedoch lassen sich durch ein Wachstum über Versetzungen keineswegs alle Beobachtungen erklären. Vor allem bei hohen Übersättigungen und beim Wachstum aus kondensierten oder fremdstoffhaltigen Mutterphasen können Keimbildungsvorgänge geschwindigkeitsbestimmend werden.

In den letzten Jahren gelang es, weitere Faktoren, wie Adsorption und Diffusion, näher zu berücksichtigen [14–20] und kinetisch kompliziertere Wachstumsvorgänge (Wachstum aus Lösung und Schmelze, Haar- und Nadelkristallwachstum, elektrolytisches Wachstum, Wachstum bei Rekristallisation und chemischen Reaktionen) eingehender zu behandeln. Auf diese Wachstumsarten kann hier jedoch nur teilweise eingegangen werden.

II. Wachstum aus dem Dampf

1. Gleichgewichts- und Wachstumsform

Als Gleichgewichtsform wird die Form eines Kristalles bezeichnet, der sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet. So ist die Form eines Keimes stets eine Gleichgewichtsform. Die an der Gleichgewichtsform auftretenden Flächenarten und deren Größenverhältnis werden aus der Gibbsschen Bedingung erhalten, nach der die Freie Oberflächenenergie bei konstanter Bausteinzahl ein Minimum annehmen muß.

Die Wachstumsform wird durch die Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Flächenarten bestimmt. Je geringer die Wachstumsgeschwindigkeit einer Fläche ist, um so größer wird ihre Ausdehnung an der Wachstumsform sein.

[11] *I. N. Stranski* u. *B. Honigmann*, *Naturwissenschaften* 35, 156 (1948); *Z. physik. Chem.* 194, 180 (1950).

[12] *F. C. Frank*, *Discuss. Faraday Soc.* 5, 48 (1949); *Philos. Mag. Suppl.* 1, 91 (1952); *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 56, 429 (1952).

[13] *W. K. Burton*, *N. Cabrera* u. *F. C. Frank*, *Nature (London)* 163, 398 (1949); *Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A* 243, 299 (1951).

[14] *J. P. Hirth* u. *G. M. Pound*: *Condensation and Evaporation*. Pergamon Press Oxford 1963.

[15] *A. A. Chernov*, *Fortschr. physik. Wiss. (russ.; engl. Übers.)* 4, 116 (1961).

[16] *R. Laemann*, *Z. Kristallogr.* 112, 169 (1959).

[17] *I. N. Stranski*, *W. Gans* u. *H. Rau*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67, 965 (1963).

[18] *G. W. Sears*, *J. chem. Physics* 24, 1045 (1955); 25, 154 (1956).

[19] *I. N. Stranski*, *Bull. Soc. franc. Minéralog. Cristallogr.* 79, 359 (1956).

[20] *O. Knacke* u. *I. N. Stranski*, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 60, 816 (1956).

Bei einem Idealkristall unterscheidet man zwischen Flächen, bei denen sich zur Anlage neuer Netzebenen zweidimensionale Keime bilden müssen und solchen, die lediglich die Bildung eindimensionaler Keime erfordern oder ohne Energieschwellen wachsen können. Nur die Flächen der ersten Art, die in einem weiten Übersättigungsbereich viel langsamer wachsen als die übrigen, treten an der Wachstumsform auf.

Bei realen Kristallen sind infolge von Gitterfehlern, z. B. Schraubenversetzungen, auf der Fläche stets wachstumsfähige Stufen vorhanden. Eine Bildung zweidimensionaler Keime ist deshalb auch auf den Flächen der ersten Art nicht erforderlich. Dadurch wird deren Wachstumsgeschwindigkeit zwar größer als die entsprechender Flächen beim Idealkristall, bleibt aber immer geringer als die durch die Stoßzahl gegebene maximale Geschwindigkeit, da die Bausteine durch Oberflächendiffusion zu den Wachstumsstellen gelangen müssen. Auf die Wachstumsgeschwindigkeit von Flächen, die beim Idealkristall ohne Bildung zweidimensionaler Keime wachsen können, sind Kristallfehler ohne Einfluß, da hier die Abstände der Halbkristallagen oder der wachstumsfähigen Stufen ohnehin in der Größenordnung der Bausteinabstände liegen. Es treten also auch beim Realkristall an der Wachstumsform nur die Flächen auf, die beim Idealkristall über zweidimensionale Keime wachsen.

Es konnte nun gezeigt werden, daß die Flächen, die am Idealkristall über zweidimensionale Keime wachsen, mit den an der Gleichgewichtsform auftretenden übereinstimmen [10]. Dieser Zusammenhang gilt auch, wenn durch hohe Übersättigung oder zusätzliche Einflüsse, z. B. Adsorption, die Gleichgewichtsform geändert wird [10, 16]. Somit ermöglicht die Bestimmung der Gleichgewichtsform eine theoretische Ermittlung der am wachsenden Kristall auftretenden Flächen.

2. Zur Theorie der Wachstumsgeschwindigkeit

Auf den Flächen der Gleichgewichtsform eines Idealkristalls muß für die Bildung jeder neuen Netzebene eine Keimbildungsarbeit aufgebracht werden (Abb. 1) [*]. Für die Ermittlung der Wachstumsgeschwindigkeit dieser Flächen ist zunächst eine Gleichgewichtsbetrachtung nötig, denn zur Bestimmung der Keimbildungsarbeit müssen die Form und die Größe des zweidimensionalen Keimes bekannt sein. Die Form ergibt sich aus der Gibbsschen Bedingung, wobei hier die Freie Randenergie ein Minimum haben muß. Die Größe erhält man aus der Thomson-Gibbsschen Gleichung für den zweidimensionalen Fall (vgl. Gleichung (5)), die einen Zusammenhang zwischen Keimgröße und Über-

[*] Beim Wachstum der Keime muß für die Anlagerung jeder neuen Reihe noch eine Keimbildungsarbeit für einen eindimensionalen Keim aufgebracht werden. Diese Arbeit stellt jedoch bei den im allgemeinen zum Wachstum benutzten Temperaturen keine wesentliche Energieschwelle dar.

[21] *O. Knacke* u. *I. N. Stranski*, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 26, 383 (1952).

[22] *B. Honigmann*: *Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen*. Steinkopff, Darmstadt 1958.

sättigung herstellt. Unter der Voraussetzung, daß das Auswachsen der zweidimensionalen Keime hinreichend rasch erfolgt, erhält man für die Wachstumsgeschwindigkeit [8, 14, 23–25]:

$$WG = d I = d H e^{-\Delta G'_{Kb}/kT} \quad (1)$$

Hierbei ist d die Stufenhöhe des Keims, I die Keimbildungshäufigkeit, H ein Häufigkeitsfaktor und $\Delta G'_{Kb}$ die Keimbildungsarbeit oder genauer die Änderung der Freien Enthalpie bei der Bildung eines zweidimensionalen Keims. Für $\Delta G'_{Kb}$ gilt dabei

$$\Delta G'_{Kb} = (\sum p_i r_i A_i)^2 / 4kT \ln(p_h/p_\infty) \quad (2)$$

worin ρ die spezifische Freie Randenergie, r den Abstand der Bausteine, A einen geometrischen Faktor, i einen Index für die betreffende Flächenart, p_h den Dampfdruck eines kleinen Kriställchens mit der Zentralsdistanz h und p_∞ den der hinreichend ausgedehnten kristallinen Phase bedeuten. Das Übersättigungsverhältnis ist durch p_h/p_∞ , die relative Übersättigung durch $\Omega = (p_h - p_\infty)/p_\infty$ gegeben.

Für Gleichung (1) existieren mehrere Ableitungen (vgl. hierzu [8, 14]), die speziell für den Faktor H verschiedene Ausdrücke liefern. H hat danach Werte zwischen 10^{20} und 10^{28} [12, 14, 26].

Nach den Gleichungen (1) und (2) ergibt sich für WG eine exponentielle Abhängigkeit von der Übersättigung (siehe Abb. 4). Die Gleichung (1) zeigt ferner, daß WG bereits bei endlicher Übersättigung praktisch Null werden muß. Für die kritische Übersättigung $\Omega_{kr} = (\Delta p/p)_{kr}$, bei der das Wachstum beginnt, wurden für Molekül-Kristalle Werte zwischen 0,2 und 0,5 berechnet [13, 21, 27]. Bei Metallkristallen kann Ω_{kr} wesentlich größer sein [14].

Für das Wachstum realer Kristalle sind vor allem Gitterfehler wichtig, die bewirken, daß vorhandene Wachstumsstufen erhalten bleiben oder fortlaufend neue gebildet werden. Besondere Bedeutung haben die Schraubenversetzungen. Dagegen spielt die atomare Fehlordnung für die Kinetik des Wachstums eine nur indirekte Rolle, insofern als durch Fremdstoff- oder Leerstellenanhäufungen die Bildung oder Vermehrung von Versetzungen beeinflusst werden kann. Das Wachstum bei Anwesenheit von Schraubenversetzungen soll im folgenden kurz behandelt werden. (Eine mathematisch strengere Darstellung findet man in [13–15].)

Stößt eine einzelne Schraubenversetzung durch eine Fläche, so kann der Kristall an der entstandenen Stufe ohne Bildung zweidimensionaler Keime wachsen. Bei weiterer Anlagerung von Bausteinen bildet sich aus der Stufe eine runde oder polygonale Spirale (siehe Abb. 2).

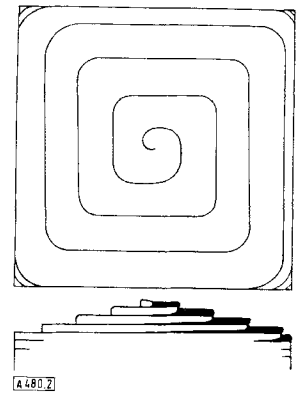


Abb. 2. Fläche mit Wachstumsspirale. Nachdruck aus Discuss. Faraday Soc. 5, 48 (1949) mit Genehmigung des Copyright-Inhabers [12].

Die Wachstumsgeschwindigkeit WG einer solchen Fläche wird durch die Stufenhöhe der Wachstumsfront d_0 , den Abstand der Stufen s und die Fortschreitgeschwindigkeit der Stufen in lateraler Richtung, w , bestimmt:

$$WG = d_0 w / s \quad (3)$$

Im allgemeinen Fall einer runden Spirale dreht diese sich mit konstanter Winkelgeschwindigkeit um den Durchstoßpunkt der Schraubenversetzung. Wenn die Fortschreitgeschwindigkeit w der Stufe unabhängig vom Abstand vom Zentrum ist, erfüllt die Archimedische Spirale die Bedingung einer vom Radius unabhängigen Winkelgeschwindigkeit. Der Stufenabstand hängt von der Kantenlänge des zu der betreffenden Übersättigung gehörenden zweidimensionalen Keimes ab. Setzt man für die Anfangskrümmung der Spirale den Radius eines als kreisförmig angenommenen Keims r_K ein (eine stärkere Krümmung der Stufe kann nicht stabil sein), erhält man für den Abstand s der Stufen:

$$s = 4 \pi r_K [*] \quad (4)$$

r_K ergibt sich aus der Thomson-Gibbschen Gleichung für den zweidimensionalen Fall [8]:

$$kT \ln(p_h/p_\infty) = \rho f_0 / r_K \quad (5)$$

Hier bedeutet ρ die spezifische Freie Randenergie und f_0 den Flächenbedarf eines Bausteins.

Für die Fortschreitgeschwindigkeit der Stufe, w , die im wesentlichen durch den mittleren Diffusionsweg x_s der Moleküle auf der Oberfläche und die Differenz $\Delta \dot{N}$ der gaskinetischen Stoßzahlen für die Temperatur des Bodenkörpers und die Temperatur des Kristalls bestimmt wird, gilt

$$w_I = 2 x_s \alpha_K \alpha_H f_0 \Delta \dot{N} \quad (6)$$

wobei α_K und α_H zwei partielle Kondensationskoeffizienten sind (siehe Gl. (12)). Mit den Gleichungen (3), (4), (5) und (6) und den Näherungen $\ln(p_h/p_\infty) \approx \Omega$

[*] Bei Verwendung einer mathematisch komplizierten Spirale erhält man den Wert $s = 19 r_K$ [28].

[28] N. Cabrera u. M. M. Levine, Philos. Mag. 8. Ser. 1, 450 (1956).

[23] I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. physik. Chem. B 26, 317 (1934).

[24] R. Becker u. W. Döring, Ann. Physik 24, 732 (1935).

[25] R. Kaischew, Acta physica Acad. Sci. hung. 8, 75 (1958).

[26] I. N. Stranski u. L. Krastanow, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb, 146, 797 (1938).

[27] M. Volmer u. W. Schultze, Z. physik. Chem. A 156, 1 (1931).

und $\Delta \dot{N} \approx N \Omega$, wobei $\Omega = \Delta p/p$ ist, erhält man für die Wachstumsgeschwindigkeit WG_I :

$$WG_I = d_0 x_s \dot{N} \alpha_K \alpha_H kT \Omega^2 / 2\pi p \quad (7)$$

Danach ist WG_I dem Quadrat der Übersättigung proportional. An Abbildung 3 kann dieser Zusammenhang

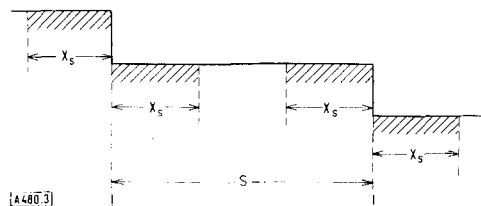


Abb. 3. Querschnitt einer wachsenden Fläche.
 x_s : mittlerer Diffusionsweg; s : Stufenabstand.

anschaulich erläutert werden. Die schraffierten Bereiche zu beiden Seiten der Stufen stellen die Einzugsgebiete für die Moleküle dar, die die Stufen erreichen können. Nur dieser Teil der Gesamtfläche trägt zum Wachstum bei. Moleküle, die auf das weiße Gebiet auftreffen, verdampfen im Durchschnitt wieder, bevor sie an eine Stufe gelangen. Gleichung (7) gilt jedoch nur bei kleinen Übersättigungen, d.h. solange sich die schraffierten Bereiche in Abbildung 3 nicht überschneiden.

Bei größerer Übersättigung Ω wird dagegen s nach den Gleichungen (4) und (5) sehr klein. Die Zahl der an die Stufe gelangenden Bausteine hängt nicht mehr von x_s ab, da alle auftreffenden Bausteine die Stufe erreichen. Aus den Gleichungen (6) und (7) werden

$$w_{II} = s f_0 \alpha_K \alpha_H \Delta \dot{N} / 2 \quad (8)$$

und

$$WG_{II} = d_0 f_0 \dot{N} \alpha_K \alpha_H \Omega \quad (9)$$

Bei höheren Übersättigungen ist WG der Übersättigung Ω proportional.

Die Gleichungen (7) und (9) sind die Grenzfälle für kleine und größere Übersättigungen der von *Burton, Cabrera* und *Frank* [13] angegebenen Gleichung

$$WG_{I,II} = d_0 f_0 \dot{N} \alpha_K \alpha_H (\Omega^2 / \Omega_*) \tanh(\Omega_* / \Omega) [*] \quad (10)$$

Ω_* ist die charakteristische Übersättigung, bei der die quadratische Beziehung in die lineare übergeht:

$$\Omega_* = 2\pi p f_0 / x_s kT \quad (11)$$

Für einen Realkristall läßt sich WG formal auch durch

$$WG = \alpha_G WG_{\max} = \alpha_F \alpha_K \alpha_H WG_{\max} \quad (12)$$

darstellen. Darin ist α_G der Gesamtkondensationskoeffizient, der durch das Verhältnis der experimentell oder theoretisch ermittelten WG zur gaskinetisch maximal

[*] Hier wird der Faktor $f_0 \dot{N}$ für den in [13] verwendeten Ausdruck $\nu_0 e^{-W/kT}$ gesetzt (ν = Schwingungsfrequenz, W = molekulare Verdampfungswärme).

möglichen Geschwindigkeit $WG_{\max} = f_0 d_0 \Delta \dot{N}$ gegeben ist. α_G läßt sich in partielle Kondensationskoeffizienten aufspalten, welche die verschiedenen Hemmungen beim Wachstum berücksichtigen [*]: α_F die Oberflächendiffusion, α_K die Diffusion an der Wachstumsstufe und α_H etwaige Hemmungen beim Einbau in die Halbkristallage. α_F ergibt sich aus den Gleichungen (10) und (12) zu $(\Omega / \Omega_*) \tanh(\Omega_* / \Omega)$. Für $\Omega < \Omega_*$ gilt:

$$\alpha_F = \Omega / \Omega_* = 2 x_s / s \quad (13)$$

Für $\Omega > \Omega_*$ erreicht α_F den Wert 1. α_K ist für einfache Metall- und Molekülgeritter ≈ 1 [13, 29]. Für α_H kann angesetzt werden [13]:

$$\alpha_H = (1 + x_s \tau / r \tau_F)^{-1} \quad (14)$$

Hierin bedeutet τ_F die Verweilzeit eines Bausteins auf der Fläche bis zur Wiederverdampfung, r den Abstand der Bausteine in der Kante und τ die Relaxationszeit. τ ist die Zeit, die notwendig ist, um an der Halbkristallage nach dem Einbau eines Bausteins die Übersättigung Null wieder herzustellen. α_H wird < 1 , wenn die Rotationsentropie der adsorbierten Moleküle viel größer ist als die der Moleküle im Festkörper.

Der in den Gleichungen (6) bis (14) auftretende mittlere Diffusionsweg x_s läßt sich mit dem Oberflächendiffusionskoeffizienten D_F und mit τ_F nach der Einsteinischen Gleichung

$$x_s^2 = D_F \tau_F \quad (15)$$

in Beziehung setzen, wobei für D_F und τ_F folgende Ansätze gelten [13, 15]:

$$D_F = r^2 \nu e^{-(\varphi_{ad} - \varphi_{Sattel})/kT} \quad (16)$$

$$\tau_F = \frac{1}{\nu'} e^{\varphi_{ad}/kT} \quad (17)$$

ν und ν' sind zwei Frequenzfaktoren von der Größenordnung $10^{-13} \text{ sec}^{-1}$, die näherungsweise gleichgesetzt werden können; φ_{ad} und φ_{Sattel} bedeuten die Abtrennarbeit eines Bausteins aus der Adsorptionslage auf der Fläche bzw. aus einer Sattellage zwischen zwei Adsorptionslagen. Für x_s gilt dann:

$$x_s = r e^{\varphi_{Sattel}/2kT} \quad (18)$$

Abschätzungen für dichtgepackte Flächen einfacher Gitter geben für den mittleren Diffusionsweg x_s Werte von 10^2 bis $10^3 r$ [13, 15].

3. Berücksichtigung weiterer Faktoren beim Wachstum realer Kristalle

Die im vorigen Abschnitt gegebenen Ansätze für WG enthalten mehrere vereinfachende Annahmen. Zum Vergleich mit den experimentellen Gegebenheiten müssen sie modifiziert werden. Die wichtigsten Gesichtspunkte sind:

[*] Treten nicht alle auf die Fläche auftreffenden Moleküle in die Adsorptionsschicht ein, muß ein weiterer partieller Kondensationskoeffizient eingeführt werden.

- a) Wenn der Stufenabstand s kleiner als der mittlere Diffusionsweg x_s auf der Oberfläche ist, kann die Spirale instabil werden.
- b) Im allgemeinen werden viele Versetzungen vorhanden sein.
- c) Die umgebende Gasphase wird meistens Fremdgase enthalten.
- d) Es können sich hohe Wachstumsstufen bilden.

Zu a): Bei $\Omega > \Omega_*$, wenn nach den Gleichungen (4), (5) und (11) $s < x_s$ wird, haben nach *Hirth* und *Pound* [14, 30, 31] die Wachstumsstufen die Tendenz, ihr Fortschreiten zu beschleunigen. Da die äußeren Spiralwindungen vorausseilen, wird sich s vergrößern, bis asymptotisch der Wert $6x_s$ erreicht wird. Damit ergibt sich nach Gleichung (13) $\alpha_F \approx 1/3$. In einem begrenzten Gebiet um den Durchstoßpunkt der Versetzung wird jedoch der durch Gleichung (4) gegebene geringere Abstand erhalten bleiben. Mit steigender Versetzungsdichte wird der Anteil dieser Gebiete zunehmen, so daß α_F Werte zwischen $1/3$ und 1 annimmt [14].

Zu b): Für den Einfluß der Zahl der Versetzungen ist der Abstand d_V zwischen ihnen im Vergleich zum Keimradius r_K wichtig. Bereits bei zwei Schraubenversetzungen ergeben sich vier Möglichkeiten [13, 14]:

- α) Versetzungen entgegengesetzten Drehsinns, $d_V > 2r_K$: die beiden Spiralsysteme vereinigen sich zu Kreisterrassen, deren Abstand dem der einzelnen Spiralen entspricht.
- β) Versetzungen entgegengesetzten Drehsinns, jedoch $d_V < 2r_K$: die die beiden Zentren verbindende Stufe kann nicht wachsen, weil sie kürzer ist als der Keim. Beide Versetzungen heben sich auf.
- γ) Gleichsinnige Versetzungen, $d_V > s/2 = 2\pi r_K$: durch Vereinigung von Teilen beider Spiralen entsteht eine resultierende Spirale, deren Windungsabstand dem der Einzelspirale entspricht.
- δ) Gleichsinnige Versetzungen, jedoch $d_V < 2\pi r_K$: beide Spiralen laufen, ohne sich zu schneiden, ineinander. Da s nur noch halb so groß ist, wird WG verdoppelt.

Im allgemeinen Fall zahlreicher Versetzungen wird die Wachstumsgeschwindigkeit WG gegenüber der bei Anwesenheit einer einzelnen Schraubenversetzung geändert, wenn auf der Fläche nicht kompensierte Schraubenversetzungen gleichen Drehsinns vorhanden sind, deren Abstand $< 2\pi r_K$ ist. Die Anordnung mit der größten Anzahl solcher Versetzungen wird dabei WG bestimmen. Ist ϵ die Zahl solcher Versetzungen, wird WG annähernd ϵ -mal so groß. Die Vergrößerung von WG ist nur möglich, solange der Abstand der Wachstumsstufen groß genug gegenüber x_s ist. Geeignete Versetzungsgruppen bewirken daher, daß das quadratische Gesetz (7) schon bei Übersättigungen $< \Omega_*$ (vgl. Gl. (11)) in das lineare (9) übergeht. Die Bildung von Versetzungsgruppen ist entsprechend den oben angegebenen Kriterien von der Übersättigung Ω abhängig. Bei größer werdender Übersättigung tritt eine Aufspaltung in einzeln wirkende Versetzungen ein.

Zu c): Fremdstoffe in der Mutterphase können das Wachstum in verschiedener Weise beeinflussen. Zunächst werden durch Adsorption die spezifische Freie Oberflächenenergie σ und die spezifische Freie Randenergie ρ erniedrigt [*]. Beim Wachstum über zweidimensionale Keime wird ΔG^*_{KB} und somit der Wert von Ω_{Kr} verringert. Gleichzeitig wird jedoch ein bei der statistischen thermodynamischen Ableitung von ΔG^*_{KB} einzuführender Frequenzfaktor erniedrigt [14]. Dadurch erhöhen sich die Werte von ΔG^*_{KB} und Ω_{Kr} , jedoch wird im allgemeinen der erste Einfluß überwiegen. Beim Wachstum über Versetzungen bewirkt eine Erniedrigung von ρ eine Abnahme des Stufenabstandes und dadurch eine Er-

höhung von WG. Andererseits wird WG aber durch Verringerung von x_s kleiner. Am wichtigsten ist jedoch die Erniedrigung der Konzentration der art eigenen Bausteine in der Adsorptionsschicht [14], wodurch WG abnimmt.

Sind auf einer Fläche relativ unbewegliche Fremdmoleküle oder Aggregate von Fremdmolekülen vorhanden, so werden sie das Fortschreiten der Stufen hemmen, wenn ihr Abstand $< 2r_K$ ist [32]. Die Konzentration dieser Partikel hängt von WG und der Zahl der pro Sekunde und cm^2 neu auftreffenden Fremdmoleküle \dot{N}_F ab. Eine gleichmäßige Verteilung vorausgesetzt, ergibt sich als Grenzübersättigung, unterhalb deren die Stufen nicht mehr fortschreiten:

$$\Omega_{w=0} = \text{const} (\dot{N}_F)^{1/3} \quad (19)$$

Zu d): Ist die Höhe einer Wachstumsstufe ein Mehrfaches der einer einmolekularen Stufe, ist für w anzusetzen

$$w_d = (d_0/d) w_{d0} (1 + d/x_s) \quad (20)$$

wobei d_0 und d die Höhen der ein- bzw. der mehrmolekularen Stufe bezeichnen und w_{d0} durch Gleichung (6) gegeben ist. Der zweite Summand in der Klammer berücksichtigt die direkte Kondensation auf der Stirnfläche der Stufe. Ebenfalls wird sich s ändern. Anstelle von ρ in Gleichung (5) ist jetzt zu setzen:

$$\rho_d = (d/d_0)^a \rho_{d0} \quad (21)$$

ρ_d ist die spezifische Freie Randenergie für eine Stufe der Höhe d , ρ_{d0} die Randenergie für eine einmolekulare Stufe. Der Faktor a ist für einfache unpolare Gitter ≈ 2 [29]. Bei heteropolaren Gittern kann a dagegen < 1 sein [26]. Wenn man noch berücksichtigt, daß f_0 , der Flächenbedarf eines Bausteins, bei hohen Schichten durch d/d_0 dividiert werden muß, erhält man für s bei hohen Stufen entsprechend Gleichung (4):

$$s_d = a s_{d0} \quad (22)$$

Nach *Chernov* [15, 33] wird die Stirnfläche hoher Stufen wegen der bevorzugten Anlagerung am Fuß und an der oberen Kante nicht eben sein.

Für die Bildung hoher Stufen sind verschiedene Ursachen diskutiert worden. Nach *Frank* [34] und *Forty* [35] ist die Stufenhöhe durch die Komponente des Burgersvektors [*] normal zur Fläche bestimmt. Seine Größe kann durch die Unterlage, auf der sich der Kristall gebildet hat, oder durch „Unfälle“ beim Wachstum bestimmt werden [36].

Schreitet die Versetzungslinie schraubenförmig fort, so „rotiert“ beim Wachstum das Zentrum der Spirale. Dadurch bildet sich eine makroskopische Spirale [37] (vgl. auch [38]). Wenn man eine zeitabhängige Fremdstoffadsorption [14, 39] voraussetzt, hängt die Geschwindigkeit einer Stufe vom Abstand zur vorangehenden ab. Dadurch wird eine äquidistante Folge von Stufen leicht instabil. Hat nämlich eine Stufe einen etwas größeren Abstand zu der vorauslaufenden angenommen, so wird ihre Geschwindigkeit weiter verringert, weil die

[32] N. Cabrera u. D. A. Vermilyea in: Growth and Perfection of Crystals (Rep. internat. Conf. on Crystal Growth). Wiley, New York 1958, S. 393.

[33] A. A. Chernov u. E. D. Dukova, Kristallographie (russ.; engl. Übers.) 5, 627 (1960).

[34] F. C. Frank, Philos. Mag. 7. Ser. 42, 1014 (1951).

[35] A. J. Forty, Philos. Mag. 7. Ser. 43, 337 (1952).

[*] Zur Definition des Burgersvektors siehe z. B. [112].

[36] W. T. Read jr.: Dislocations in Crystals. McGraw-Hill, New York 1953.

[37] S. Amelinckx, W. Bontinck u. W. Dekeyser, Philos. Mag. 8. Ser. 2, 1264 (1957).

[38] A. R. Lang, J. appl. Physics 28, 497 (1957).

[39] F. C. Frank in [32], S. 411.

[29] H. Heyer, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1962.

[30] J. P. Hirth u. G. M. Pound, J. physic. Chem. 64, 619 (1960).

[31] J. P. Hirth u. G. M. Pound, Acta metallica 5, 649 (1957).

[*] Ist der Effekt relativ groß, kann es sogar zu einer Änderung der Wachstumsform kommen [16, 17, 19, 20].

Adsorption etwas stärker geworden ist. Sie wird deshalb leicht von der folgenden Stufe eingeholt, deren Geschwindigkeit mit der Abnahme des Abstandes größer wird.

Wegen der in a) bis d) gegebenen Gesichtspunkte wird die Wachstumsgeschwindigkeit realer Kristalle im allgemeinen erniedrigt werden. Für $\Omega < \Omega_*$ läßt sich formal ansetzen

$$WG_I' = (d_0 \varepsilon / d + a) WG_I \quad (23)$$

wobei ε die Erhöhung von WG_I durch Versetzungsgruppen, d/d_0 , a und b die Erniedrigung von WG_I durch hohe Stufen, die Verringerung von ρ und den Einfluß der Adsorption auf w berücksichtigen.

Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung ist in Abbildung 4 schematisch

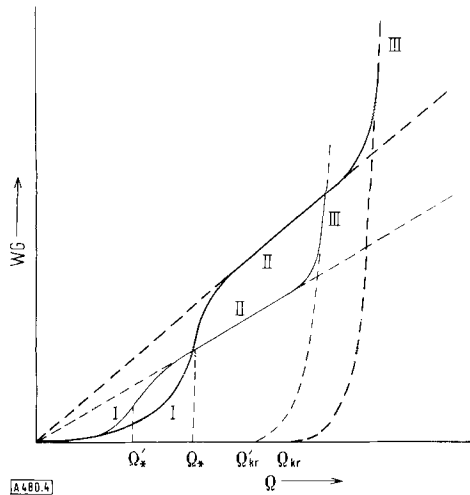


Abb. 4 (vgl. auch [14]). Die Geschwindigkeit des Wachstums aus dem Dampf als Funktion der Übersättigung. Die stark ausgezogene Kurve gibt die Wachstumsgeschwindigkeit WG realer Kristalle nach den Gleichungen (7) (Bereich I), (9) (Bereich II) und (1) (Bereich III) wieder. Sind keine Versetzungen vorhanden, kann das Wachstum erst bei $\Omega_{kr} = (\Delta p/p)_{kr}$ beginnen. Ω_* (siehe Gl. (11)) gibt den Übergang von der quadratischen Beziehung in die lineare an. Durch die dünner gezeichnete Kurve ist ein möglicher Verlauf von $WG_I' = f(\Omega)$ (Gl. (23)) für die drei Bereiche angegeben.

wiedergegeben. Man sieht aus der Abbildung, daß bei Realkristallen je nach der Übersättigung verschiedene Wachstumsmechanismen vorliegen können, deren Grenzen durch Ω_* und Ω_{kr} gegeben sind. Ω_* und Ω_{kr} können bei verschiedenen Substanzen und bei speziellen Wachstumsbedingungen, wie sie oben diskutiert wurden, sehr unterschiedliche Werte haben. Beim Wachstum in weniger reiner Umgebung (z.B. Fremdgase in der Mutterphase) werden sie meist geringere Werte haben (Ω'_* und Ω'_{kr}). Das erklärt, daß bei annähernd gleicher Übersättigung ein Wachstum nach verschiedenen Mechanismen gefunden wird.

4. Experimentelle Untersuchungen

Beim Wachstum aus dem Dampf werden die Werte für Ω_{kr} kaum unter 0,5 liegen. Bei den für das Wachstum von Einkristallen angewendeten niedrigeren Übersättigungen ist deshalb ein Wachstum nach dem quadratischen (Gl. (7)) oder linearen Gesetz (Gl. (9)) zu erwarten. Die dazu notwendige Voraussetzung, daß Verset-

zungen vorhanden sind, wird beim Wachstum aus dem Dampf fast immer gegeben sein (Ausnahmen sind nur beim Haarkristallwachstum beobachtet worden). Hinweise auf einen Keimbildungsmechanismus sind nur beim Wachstum von Dendriten und Haarkristallen bei Übersättigungen oberhalb Ω_{kr} gefunden worden.

Volmer und Schultze [27] untersuchten das Wachstum von Jod, Naphthalin und weißem Phosphor bei 0°C und Übersättigungen zwischen 0,004 und 0,08 [*]. Sie beobachteten bei Naphthalin und Phosphor nur ein lineares Wachstumsgesetz, bei Jod fiel die Wachstumsgeschwindigkeit unterhalb $\Omega = 0,04$ stärker als nach einer linearen Beziehung ab und wurde bei $\Omega = 0,004$ praktisch gleich Null. Die Autoren deuteten das Resultat als Bestätigung für die Keimbildungstheorie, während Burton, Cabrera und Frank [13] später eine Auswertung nach dem quadratischen Ansatz durchführten.

Das Wachstum von Jod und CBr_4 -Kristallen verfolgten Bradley und Drury [40]. Beim Jod wurden Messungen bei 0 und 25°C und Übersättigungen zwischen 0,002 und 0,07 ausgeführt. Die bis zu 47°C stabile monokline Modifikation des CBr_4 wurde bei 40°C in einem Übersättigungsbereich von 0,0004 bis 0,03 und die kubische bei 50; 55 und 59°C bei Ω zwischen 0,0001 und 0,04 untersucht. Beim Jod und beim kubischen CBr_4 ergab sich eine quadratische Abhängigkeit der WG von Ω , während beim monoklinen CBr_4 bis zu der geringsten angewendeten Übersättigung ein linearer Zusammenhang gefunden wurde.

Parker und Kushner [41] beobachteten die Kondensation von Zink bei 390°C und Übersättigungen zwischen 0,009 und 0,09. Die Autoren fanden eine allerdings nur annähernd erfüllte lineare Beziehung mit $\alpha_G \approx 0,1$. Demgegenüber erhielten Rapp, Hirth und Pound [42] bei 70°C und höherer Übersättigung $\alpha_G \approx 1$.

Beim β -Methylnaphthalin und p-Toluidin fanden Chernov und Dukova [33] eine Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von Ω , die etwa den Bereichen I und II in Abbildung 4 entspricht (Abb. 5). Die charakteristische Übersättigung Ω_* (s. Gl. (11)) war bei großen Stufenhöhen ($d=60d_0$) niedriger als bei geringen (einige d_0). Mit zunehmendem Ω verschwanden die Spiralen, und es blieb eine kreisförmige Stufe um den Ursprungspunkt der Versetzung übrig. Dieser Vorgang wurde durch die Annahme gedeutet, daß die ursprüngliche Spirale mit hohem Burgersvektor sich in einzelne Versetzungen aufspaltet.

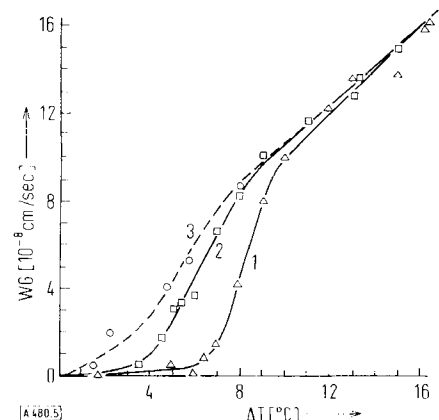


Abb. 5. Wachstumsgeschwindigkeit von β -Methylnaphthalin in Abhängigkeit von der Stufenhöhe. 1: $d = 4d_0$; 2: $d = 40d_0$; 3: $d = 60d_0$ (aus [33]).

[*] Hier und im folgenden ist stets die relative Übersättigung $\Omega = \Delta p/p$ gemeint.

[40] R. S. Bradley u. T. Drury, Trans. Faraday Soc. 55, 1848 (1959).

[41] R. L. Parker u. L. M. Kushner, J. chem. Physics 35, 1345 (1961).

[42] R. A. Rapp, J. P. Hirth u. G. M. Pound, Canad. J. Physics 38, 709 (1960).

Kitchener und Strickland-Constable [43] bestimmten die Wachstums- und Abdampfgeschwindigkeiten von rhombischem Schwefel an (111)- und von rhombischem Benzophenon an (110)- und (111)-Flächen sowie an polykristallinem Benzophenon in Abhängigkeit von Ω zwischen 15 und 60 °C. Ω wurde beim Wachstum zwischen 0,07 und 0,20, beim Abdampfen zwischen -0,05 und -0,15 variiert. Die erhaltenen Kurven (Abb. 6) sind bei größerem Ω linear; α_G ist dabei $< 0,1$. Der gekrümmte Teil ließ sich nach Gleichung (7) auswerten.

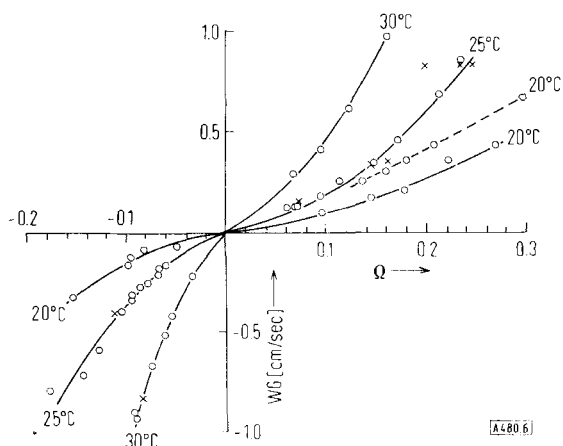


Abb. 6. Wachstumsgeschwindigkeit und Abdampfgeschwindigkeit von (110)-Flächen des Benzophenons bei 20, 25 und 30 °C. Die gestrichelte Kurve gilt für die ersten fünf Messungen bei 20 °C, die nach den Messungen bei 30 °C durchgeführt wurden. Die Kreuze bezeichnen Meßwerte, die bei Kontrollversuchen am Ende der Messungen erhalten wurden (aus [43]).

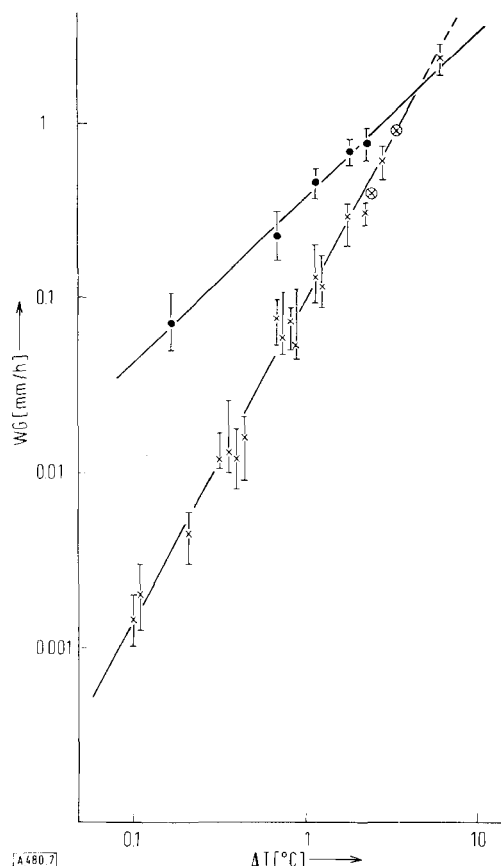


Abb. 7. Wachstumsgeschwindigkeit von (110)-Flächen des Urotropins bei 70 °C. x: mikroskopisch glatte Flächen; •: fehlerhafte Flächen; $\Omega \approx 0,08 \Delta T$. ⊗: Zusammenfassung zahlreicher Werte für glatte Flächen, die mit einer andern Versuchsanordnung gewonnen wurden.

[43] S. A. Kitchener u. R. F. Strickland-Constable, Proc. Roy. Soc. (London) A 245, 93 (1958).

Untersuchungen an Eiskristallen von Shaw und Mason [44] ergaben eine quadratische Ω -Abhängigkeit für WG. Zusätzlich hing WG stark von der Kristallgröße ab. Der Ausdruck $d(2h)^2/dt$ (worin $2h$ den Abstand gegenüberliegender Flächen bedeutet) war bei gegebenem Ω konstant.

Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit einzelner (110)-Flächen von Urotropin- und (111)-Flächen von Arsenolith-Kristallen [29,45] zeigten bei Ω zwischen 0,004 und 0,4 für mikroskopisch glatte Flächen eine annähernd quadratische Abhängigkeit, während für fehlerhafte Flächen im gleichen Übersättigungsbereich eine etwa lineare Beziehung festgestellt wurde (Abb. 7). Der mit dem Übergang zum linearen Wachstumsgesetz verbundene Anstieg von WG wurde auf eine Erhöhung der Versetzungsdichte zurückgeführt.

Die Abhängigkeit der Fortschrittgeschwindigkeit w der Wachstumsstufen vom Verhältnis d/d_0 (d = Stufenhöhe) wurde von Lemmlein, Dukova und Chernov [46,47] beim Wachstum von Naphthalin-, Biphenyl- und p-Toluidin-Kristallen bei $\Omega = 0,01$ gemessen. Die in Abbildung 8 wiedergegebenen Kurven folgen Gleichung (20).

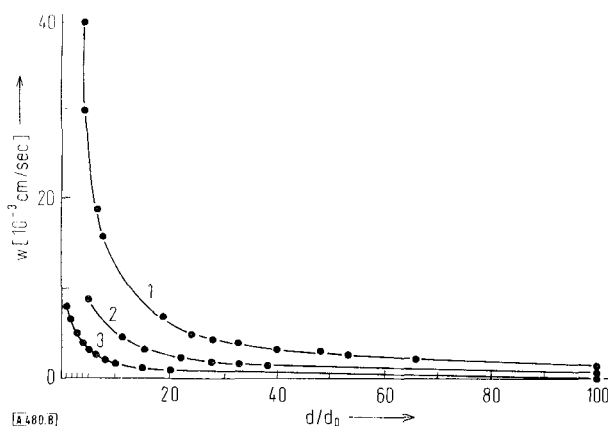


Abb. 8. Abhängigkeit der Fortschrittgeschwindigkeit w der Wachstumsstufen vom Verhältnis d/d_0 (d = Stufenhöhe). 1: p-Toluidin; 2: Biphenyl; 3: Naphthalin (aus [47]).

Hallett [48] untersuchte das Wachstum von Eiskristallen bei Atmosphärendruck in Abhängigkeit von Temperatur und Übersättigung. Die Fortschrittgeschwindigkeit der Stufen auf der Basisfläche erwies sich als umgekehrt proportional zur Stufenhöhe in Übereinstimmung mit Gleichung (20).

Eine große Zahl weiterer Arbeiten liefert ohne direkte Angabe der Wachstumsgeschwindigkeit Aufschlüsse über den Mechanismus des Kristallwachstums. Es sei hier lediglich auf zwei Arbeitsrichtungen hingewiesen, die detaillierte Aussagen über die Oberflächenstruktur in atomaren Dimensionen geben: die Untersuchungen mit dem Feldelektronen- und Feldionenmikroskop [49–51] und die elektronenmikroskopische Beobachtung goldbedampfter NaCl-Oberflächen [52].

[44] D. Shaw u. B. J. Mason, Philos. Mag. 7. Ser. 46, 249 (1955).

[45] B. Honigmann u. H. Heyer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 74 (1957).

[46] G. G. Lemmlein u. E. D. Dukova, Kristallographie (russ., engl. Übers.) 1, 112 (1956).

[47] G. G. Lemmlein, E. D. Dukova u. A. A. Chernov, Kristallographie (russ.; engl. Übers.) 2, 426 (1957).

[48] J. Hallett, Philos. Mag. 8. Ser. 6, 1073 (1961).

[49] E. W. Müller, Ergebn. exakt. Naturwiss. 27, 290 (1953).

[50] E. W. Müller, Adv. Electronics Electron Physics 13, 87 (1960).

[51] R. Gomer: Field Emission and Field Ionization. Harvard University Press, Cambridge 1961.

[52] H. Bethge, Physica Status solidi 2, 775 (1962).

Bereits durch die Anwesenheit des reinen Lösungsmittels werden die Werte für die spezifische Freie Randenergie ρ erheblich verringert. Damit wird die Bildungsarbeit zweidimensionaler Keime erniedrigt und Ω_{kr} zu kleinen Werten hin verschoben. Weiterhin kann auch die Diffusion in der Lösung geschwindigkeitsbestimmend werden. Da auch die Oberflächendiffusion verlangsamt wird, tritt die direkte Anlagerung an die Stufe oder an die Halbkristallage mit dem Anlagerungsweg Mutterphase \rightarrow Fläche \rightarrow Stufe \rightarrow Halbkristallage in Konkurrenz.

1. Zur Theorie der Wachstumsgeschwindigkeit

Aus der Keimbildungstheorie erhält man für die Wachstumsgeschwindigkeit WG eine Gleichung, die sich von Gleichung (1) durch einen Faktor $e^{-\Psi_L/kT}$ unterscheidet, der die Aktivierungsenergie Ψ_L für den Übergang eines Moleküls aus der Lösung zum Kristall berücksichtigt.

Beim Realkristall wird wieder die durch eine Schraubenversetzung verursachte Folge von Wachstumsstufen zugrunde gelegt [15]. Für die Fortschreitgeschwindigkeit w gilt jetzt:

$$w = \pi v_0 \beta (c_s - c_e) = \pi v_0 \beta c_e \Omega \left(1 + \frac{\beta r}{D} \ln \frac{s}{\pi r} \sinh \frac{\pi \delta}{s}\right)^{-1} \quad (24)$$

Hier bedeuten v_0 das Molekülvolumen, c_s die Konzentration in der Lösung, c_e die Sättigungskonzentration und β einen Faktor, der die Geschwindigkeit des Bausteinaustausches zwischen Stufe und Lösung berücksichtigt. D ist der Diffusionskoeffizient und δ die Dicke der Diffusionsschicht. Der Faktor β wird kleiner, wenn die Zahl der Halbkristallagen in der Stufe abnimmt. Unter Verwendung von Gleichung (3) ergibt sich für WG :

$$WG_I = d w / s = f_0 \beta kT c_e \Omega^2 \left[4 \rho \left(1 + \frac{\beta r}{D} \ln \frac{\delta \Omega_*}{r \Omega} \sinh \frac{\Omega}{\Omega_*}\right)\right]^{-1} \quad (25)$$

In dieser Gleichung stellt der Ausdruck in runden Klammern die Abhängigkeit des Kondensationskoeffizienten von der Übersättigung dar. Ω ist hier $(c_s - c_e)/c_e$; Ω_* ist durch

$$\Omega_* = 4 f_0 \rho / kT \delta \quad (26)$$

gegeben. Für $\Omega \ll \Omega_*$ liegen die Wachstumsstufen so weit auseinander, daß sich die Diffusionsfelder nicht überlappen. Wie beim Wachstum aus dem Dampf ist WG proportional Ω^2 . Mit wachsendem Ω wird $s < \delta$. Dann wird aus Gleichung (25):

$$WG_{II} = \frac{D v_0 c_e}{\delta} \Omega \left(1 + \frac{\beta r}{D} \ln \frac{\Omega_* \delta}{2 \Omega r}\right) \frac{D^2 v_0 c_e \Omega_*}{\beta r \delta} \quad (27)$$

Diese nahezu lineare Funktion schneidet die Ordinate unterhalb des Koordinatenursprungs. Eine Näherungsgleichung, die zwischen $0,01 < \Omega < 0,2$ gilt, ist durch

gegeben. K und L sind zwei Konstanten, deren Werte man erhält, wenn für die in Gleichung (25) und (27) eingehenden Größen geeignete Angaben gemacht werden (vgl. Abb. 9).

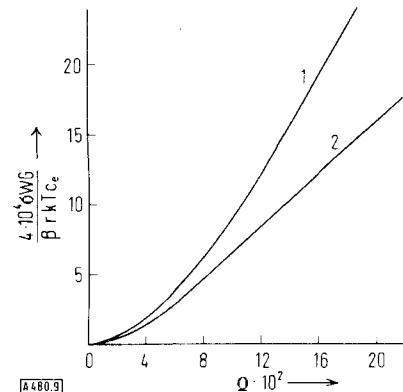


Abb. 9. Die Wachstumsgeschwindigkeit aus der Lösung (normiert) als Funktion der Übersättigung nach Gleichung (28). Kurve 1: $K = 4 \cdot 10^{-2}$; $L = 1,65$ (mit $\delta = 3,5 \cdot 10^{-5}$ cm); Kurve 2: $K = 1,7 \cdot 10^{-2}$; $L = 1,42$ (mit $\delta = 7 \cdot 10^{-5}$ cm). Außerdem wurden folgende Werte angenommen: $\beta \cdot r \approx D = 10^{-5}$ cm²/sec, $v_0 \approx 3 \cdot 10^{-23}$ cm³, $\rho = 9,3 \cdot 10^{-6}$ erg/cm, $c_e = 10^{21}$ cm⁻³ und $kT = 5 \cdot 10^{-14}$ erg (aus [15]).

2. Experimentelle Untersuchungen

Booth und Buckley [53] bestimmten WG für einzelne Flächen von Äthylendiamin-L-tartrat-Kristallen. Sie erhielten die in Abbildung 10 wiedergegebene Abhängigkeit. Die Kurven entsprechen den in Abbildung 9 gezeigten theoretischen Kurven. Durch Fremdstoffe (Kurve c) wird WG herabgesetzt und Ω^* zu kleinen Werten verschoben.

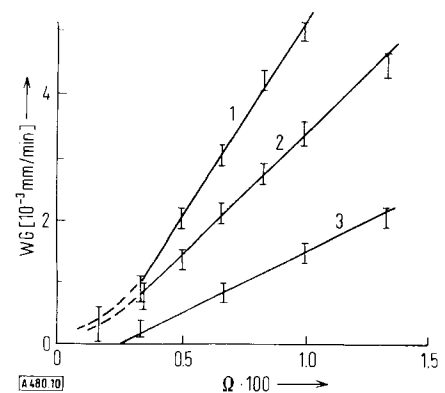


Abb. 10. Wachstumsgeschwindigkeit von Äthylendiamin-L-tartrat-Kristallen aus Lösungen. 1: bei 52 °C; 2: bei 42 °C; 3: bei 42 °C unter Zusatz von 0,5 g/l Borsäure (aus [53]).

Bennema [54] beobachtete beim Wachstum von Kalium-Alaun aus wässriger Lösung zwischen $\Omega = 0,0001$ und $0,01$ eine lineare Abhängigkeit der WG von der Übersättigung Ω . Untersuchungen von Kozlovskii und Lemlein [55] über das Schichtwachstum von β -Methylnaphthalin-Kristallen aus alkoholischer Lösung bestätigen den durch Gleichung (20) gegebenen Zusammenhang.

[53] A. H. Booth u. H. E. Buckley, Nature (London) 169, 367 (1952).

[54] P. Bennema, Dissertation, Universität Groningen 1965.

[55] M. I. Kozlovskii u. G. G. Lemlein, Kristallographie (russ.; engl. Übers.) 3, 352 (1958).

Dagegen können mehrere Beobachtungen durch einen Keimbildungsmechanismus gedeutet werden. So fanden *Spangenberg* und *Nitschmann* [56], daß NaCl-Kristalle aus wäßriger Lösung erst von $\Omega_{kr} = 0,00045$ an wachsen. Ein für das Wachstum unwirksamer Übersättigungsbereich wird aber nur gefunden, wenn der Kristall lediglich von Würfflächen begrenzt ist. Kristalle mit künstlich erzeugten (011)- oder (111)-Flächen wachsen vom Sättigungspunkt an. Diese Tatsache ist deshalb wichtig, weil damit eine Erklärung des Wachstumsstillstandes durch Adsorptionseffekte sehr unwahrscheinlich wird. In ähnlicher Weise fand *A. Neuhaus* [57] beim $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine kritische Übersättigung Ω_{kr} von 0,0028. Der von ihm im anschließenden Übersättigungsbereich von 0,0028 bis 0,007 beobachtete lineare Anstieg von WG mit der Übersättigung steht jedoch mit einem Wachstum über zweidimensionale Keime im Widerspruch.

Michaels und *Colville* [58] untersuchten das Wachstum von Adipinsäure-Kristallen bei 25–45 °C aus reinen wäßrigen Lösungen und nach Zusatz von anionischen und kationischen oberflächenaktiven Stoffen. Sie fanden für die WG der (110)-, (010)- und (001)-Flächen der rhombischen Kristalle bei Ω zwischen 0,16 und 1,20 eine exponentielle Abhängigkeit. Durch anionische Zusätze wurde WG stark, durch kationische schwach herabgesetzt.

IV. Wachstum aus der Schmelze

Für das Wachstum aus der Schmelze gelten in verstärktem Maße die Bemerkungen, die bereits für das Wachstum aus der Lösung gemacht wurden. Zusätzlich fällt der Einfluß der Wärmeleitung ins Gewicht, da sich die Wärmeleitungskoeffizienten des Kristalls und der Schmelze weit weniger unterscheiden als die des Kristalls und der Lösung. Dadurch ergeben sich neue Gesichtspunkte für die Wachstumsform. Wird die Wärme wie bei den meisten Zieh- und Erstarrungsverfahren durch den Kristall entzogen, so werden meist gerundete Kristallformen entstehen, da die Wachstumsfront jetzt nicht mehr durch kinetische Prozesse, sondern durch die Lage der Isothermenfläche für die Schmelztemperatur bestimmt wird [27]. Nur wenn durch stärkere Unterkühlung oder größere Unterschiede im Wärmeleitvermögen soviel Wärme durch den Kristall hindurch entzogen wird, daß sich vor ihm ein Hof unterkühlter Schmelze bildet, spielt die Konkurrenz der kinetischen Vorgänge wieder eine Rolle, und es können polyedrische Formen entstehen. Bei einem Wärmeentzug durch die Schmelze werden sich nur polyedrische Formen bilden. Die experimentelle Untersuchung der Wachstumskinetik wird vor allem dadurch erschwert, daß die Temperatur der Schmelze unmittelbar an der Phasengrenze und damit die wirksame Unterkühlung meistens nur ungenau bekannt sind.

1. Zur Theorie der Wachstumsgeschwindigkeit

Die Keimbildungstheorie liefert wiederum einen Gleichung (1) analogen Ausdruck mit einem zusätzlichen Glied $e^{-\Psi_s/kT}$. Ψ_s ist die Aktivierungsenergie für den

[56] *K. Spangenberg* u. *G. Nitschmann*, Z. Kristallogr. A 102, 285 (1940).

[57] *A. Neuhaus*, Angew. Chem. 71, 678 (1959).

[58] *A. S. Michaels* u. *A. R. Colville jr.*, J. phys. Chem. 64, 13 (1960).

Übergang eines Moleküls aus der Schmelze zum Kristall [8, 23, 59–61]. Mit

$$\Delta G'_{kb} = A M \rho^2 T_s / 2 d_0 \gamma \Lambda_s \Delta T \quad (29)$$

wobei A einen geometrischen Faktor, M das Molekulargewicht, T_s die Schmelztemperatur, γ die Dichte, Λ_s die molare Schmelzwärme und $\Delta T = T_s - T$ die Unterkühlung darstellen, erhält man für WG:

$$WG = d \text{ He}^{-\Psi_s/kT_e} - \Delta G'_{kb}/kT \quad (30)$$

Obwohl unsere Kenntnis der Grenzfläche Schmelze-Kristall bis jetzt sehr unvollkommen ist – für die wachsende Fläche wurde sowohl eine Stufenstruktur als auch eine mehr oder weniger gleichförmige Verteilung der Halbkristallagen diskutiert [15] – lassen direkte Beobachtungen eines Spiralwachstums beim Salol (Phenylsalicylat) [62] und beim β -Methylnaphthalin [63] sowie Beobachtungen von Wachstumsstufen nach dem Entfernen der Schmelze [64–66] eine Behandlung nach der Versetzungstheorie gerechtfertigt erscheinen. Für WG erhält man analog Gleichung (25) [15]:

$$WG = f_0 \beta_T \lambda_s T_s \Omega^2 \left[4 \rho \left(1 + \frac{\beta_T r \lambda_s}{\alpha} \ln \frac{\delta \Omega^*}{r \Omega} \sinh \frac{\Omega}{\Omega^*} \right) \right]^{-1} \quad (31)$$

Ω ist hier die relative Unterkühlung $(T_s - T)/T_s$, λ_s ist die molekulare Schmelzwärme und α der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient. β_T gibt ähnlich wie β in Gleichung (25) die Geschwindigkeit des Teilchenaustausches zwischen Schmelze und Stufe an und kann näherungsweise durch

$$\beta_T = D \lambda_s / v_0 r k T_s^2 \quad (32)$$

wiedergegeben werden, worin D den Diffusionskoeffizienten für die Diffusion durch die Schmelze bedeutet.

Ob für die Abhängigkeit der WG von der Übersättigung eine quadratische oder lineare Beziehung resultiert, hängt nicht nur vom Verhältnis Ω/Ω^* , sondern auch von α ab. Hohe Wärmeleitfähigkeit bewirkt, daß der Faktor $r \beta_T \lambda_s / \alpha$ nach Null geht und begünstigt eine quadratische Abhängigkeit. Wie bei Lösungen läßt sich im Bereich geringerer Übersättigungen $WG = f(\Omega)$ annähern durch

$$WG = (f_0 \beta_T \lambda_s T_s / 4 \rho) K \Omega^L \quad (33)$$

beschreiben. Wenn man plausible Werte für r, v_0, ρ, β_T, D und T_s einführt, erhält man $K \approx 0,1$ und $L \approx 1,7$. Dabei ist L schwach, K jedoch stark von den angenommenen Werten abhängig.

[59] *M. Volmer* u. *M. Marder*, Z. physik. Chem. A 154, 97 (1931).

[60] *W. I. Danilov* u. *W. I. Malkin*, J. physik. Chem. (russ.) 28, 1837 (1954).

[61] *D. Turnbull*, Solid State Physics 3, 225 (1956).

[62] *W. I. Malkin*, Dissertation, Moskau 1952.

[63] *M. I. Kozlovskii*, Dissertation, Universität Moskau 1958.

[64] *L. Graf*, Z. Metallkunde 42, 336 (1951).

[65] *C. Elbaum* u. *B. Chalmers*, Canad. J. Physics 33, 196 (1955).

[66] *W. A. Tiller*, J. Metals 9, 847 (1957).

2. Experimentelle Untersuchungen

Mehrere experimentelle Arbeiten bestätigen die durch Gleichung (33) gegebene Abhängigkeit. Die für die Wachstumsgeschwindigkeit erhaltenen Beziehungen sind in Tabelle 1 in der Form $WG = K' (\Delta T)^L$ wiedergegeben.

Tabelle 1. Wachstumsgeschwindigkeit aus der Schmelze; experimentelle Werte (vgl. [15, 61]). ($WG = K'(\Delta T)^L$).

Substanz	WG
Wasser [67]	$1,6 \cdot 10^{-1} (\Delta T)^{1,7}$
Wasser [68] von -2 bis $-3,1^\circ\text{C}$	$1,3 \cdot 10^{-2} (\Delta T)^{2,9}$
von -3 bis $-6,5^\circ\text{C}$	$7,55 \cdot 10^{-2} (\Delta T)^{2,32}$
Glycerin [59]	$8 \cdot 10^{-6} (\Delta T)^{1,7}$
Salol [69] ($\Delta T < 6^\circ$)	$4 \cdot 10^{-4} (\Delta T)^{1,7}$
Salol [69] ($\Delta T > 6^\circ$)	$1,56 \cdot 10^{-5} (\Delta T)^{2,3}$
Zinn [70]	$7 \cdot 10^{-1} (\Delta T)^{1,8}$
Phosphor [71, 72]	$1,0 (\Delta T)^{1,7}$

Andere Arbeiten weisen auf ein Wachstum über zweidimensionale Keime hin. Das gilt auch für einen Teil der in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen, für die Gleichung (33) nur im Anfangsbereich angewendet werden darf, so daß diese Arbeiten nicht nur als Bestätigung eines Wachstums über Versetzungen angesehen werden können.

So entspricht die von *Volmer* und *Marder* [59] beim Glycerin für den gesamten gemessenen Übersättigungsbereich erhaltene Kurve Gleichung (30).

Hillig [67] fand für das Wachstum mikroskopisch glatter Basisflächen von Eis eine exponentielle Abhängigkeit der WG von der Unterkühlung entsprechend der Beziehung

$$WG = 0,03 e^{-0,35/\Delta T} \text{ cm/sec} \quad (34)$$

Fehlerhafte Flächen hatten dagegen eine höhere WG (bei $\Delta T = 0,03^\circ\text{C} \approx 300$ -mal so groß) und folgten einer Potenzfunktion mit dem Exponenten $\approx 1,3$.

Ebenso beobachteten *Danilov* und *Malkin* [60] beim Salol eine exponentielle Abhängigkeit bis zu einer Unterkühlung von $2,6^\circ\text{C}$. Besonders bemerkenswert ist das bis zu einer Unterkühlung von $1,6^\circ\text{C}$ reichende Latenzgebiet (vgl. Abb. 11).

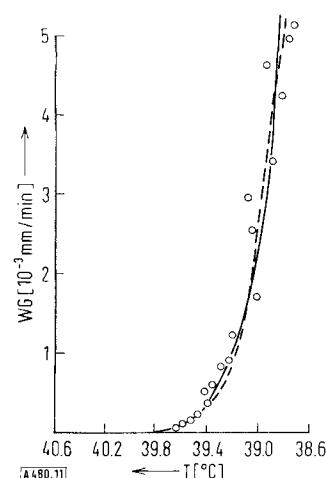


Abb. 11. Wachstumsgeschwindigkeit von Salol aus der Schmelze. ---: berechnete Kurve (aus [60]).

[67] *W. B. Hillig* u. *D. Turnbull*, J. chem. Physics 24, 914 (1956).

[68] *B. Chalmers* in [73], S. 291.

[69] *H. Pollatschek*, Z. physik. Chem. 142, 289 (1929).

[70] *A. Rosenberg* u. *W. C. Winegrad*, Acta metallica 2, 342 (1954).

[71] *D. Gernez*, C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. 95, 1278 (1882).

[72] *R. E. Powell*, *T. S. Gilman* u. *J. H. Hildebrand*, J. Amer. chem. Soc. 73, 2525 (1951).

V. Wachstum von Blättchen, Nadeln und Haarkristallen

Eine Sonderform des Wachstums ist die Bildung von blättchen- oder nadelartigen Kristallen, die bei einem bevorzugten Wachstum in zwei bzw. nur in einer Richtung entstehen. Bei den nadelartigen Formen unterscheidet man dabei zweckmäßig Nadel- und Haarkristalle, je nachdem ob das Wachstum an der Spitze oder an der Basis erfolgt. (Im angelsächsischen Schrifttum wird für beide Formen der Begriff „whisker“ benutzt. Gelegentlich werden Haarkristalle als „proper“ oder „squeezed whiskers“ bezeichnet.) Literaturübersichten bieten u.a. [73–75].

1. Nadelkristallwachstum

Der typische Wachstumsverlauf bei der Bildung von Nadelkristallen ist durch eine anfänglich sehr hohe Geschwindigkeit in der Längsrichtung bei gleichzeitigem Wachstumsstillstand der Seitenflächen gekennzeichnet. Bei einer kritischen Länge hört das schnelle Wachstum plötzlich auf. Stirn- und Seitenflächen wachsen jetzt mit normaler Geschwindigkeit, oder das Wachstum hört vollständig auf. Die Richtung der Nadeln entspricht stets niedrig indizierten kristallographischen Richtungen. Gelegentlich werden auch Änderungen der Wachstumsrichtung beobachtet, so daß geknickte Whisker entstehen [76, 77]; seltener sind spiralförmige Formen [77].

Für das Wachstum von Blättchen und Nadeln sind Adsorptionsvorgänge offenbar wesentlich. Ein Wachstum von Nadeln aus dem Dampf wird stets bei Anwesenheit von Fremdgasen beobachtet. So bildeten sich Zn-Whisker aus dem Dampf [78] bei Partialdrücken von 10 bis 600 Torr He oder H₂. Mit zunehmendem Partialdruck wurden die Nadeln länger und dünner. Sehr hohe Fremdgasdrucke, vor allem nicht inerte Gase, führen dagegen zu büschelartigen Strukturen und kürzeren Nadeln oder zu dendritischen Formen. Die Bildungsbedingungen für Nadeln liegen also in der Mitte zwischen denen für isometrische Kristalle und für Dendriten.

Zur Erklärung des Wachstumsvorgangs wurde von *Sears* [79] eine bevorzugte Orientierung der Schraubenversetzungen im Kristall angenommen. Nadeln sollen danach eine oder mehrere Versetzungen parallel zur Nadelachse erhalten, Kristallblättchen ein zweidimensionales Netzwerk von Versetzungen. Danach wachsen die Stirnflächen über einen Versetzungsmechanismus, während die versetzungsfreien Seitenflächen die Bildung zweidimensionaler Keime benötigen.

Die auf die Seitenflächen auftreffenden Bausteine gelangen durch Oberflächendiffusion zur Spitze, wo sie in das Gitter eingebaut werden. Dadurch wird verständ-

[73] *R. H. Doremus*, *B. W. Roberts* u. *D. Turnbull*: Growth and Perfection of Crystals (Rep. internat. Conf. on Crystal Growth). Wiley, New York 1958.

[74] *H. K. Hardy*, Research 8, 57 (1955); Progr. Metal Physics 6, 45 (1956).

[75] *S. S. Brenner*, Science (Washington) 128, 569 (1958).

[76] *G. S. Baker*, Acta metallica 5, 353 (1957).

[77] *S. S. Brenner*, Acta metallica 4, 62 (1956).

[78] *R. V. Coleman* u. *G. W. Sears*, Acta metallica 5, 131 (1957).

[79] *G. W. Sears*, Acta metallica 3, 361, 367 (1955).

lich, daß die Nadeln wesentlich schneller wachsen können, als sich nach der gaskinetischen Stoßzahl ergibt. Eine theoretische Behandlung des Diffusionsansatzes für das Nadelwachstum aus dem Dampf wird in den Arbeiten [80–83] angegeben. Danach gilt für die Wachstumsgeschwindigkeit eines Nadelkristalles

$$WG = \Delta \dot{N} x_s (2 m_0 / r_N \gamma) \tanh(l/x_s), \quad (35)$$

worin l und r_N die Länge und den Radius der Nadel, m_0 die Masse eines Bausteins und γ die Dichte bedeuten. Für $1 < x_s$ ergibt sich dann

$$WG = \Delta \dot{N} l (2 m_0 / r_N \gamma), \quad (36)$$

für $1 > x_s$

$$WG = \Delta \dot{N} x_s (2 m_0 / r_N \gamma). \quad (37)$$

Für kürzere Nadeln gilt danach ein exponentielles, für längere Nadeln ein lineares Wachstumsgesetz. x_s wurde für Kalium zu 65μ (bei 53°C), für Quecksilber zu 50 bis 120μ (bei -51 bis -68°C) bestimmt.

Ein Nadel- oder Blättchenwachstum aus dem Dampf wurde vor allem beim Quecksilber [79, 82, 84, 85, 90] und Kalium [80–82, 86–88, 91] untersucht. Eine lineare Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung fanden *Dittmar* und *Neumann* [80] beim Kalium und *Sears* [79] beim Quecksilber. Eine exponen-

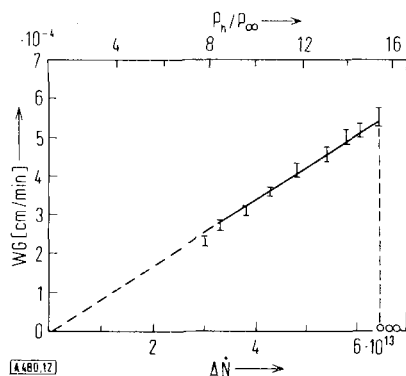


Abb. 12. Wachstumsgeschwindigkeit von Kaliumnadeln in der Längsrichtung bei $55,8^\circ\text{C}$. $\Delta \dot{N}$ ist die Differenz der gaskinetischen Stoßzahlen für die Temperatur des Bodenkörpers und die Temperatur des Kristalls; p_v/p_∞ bedeutet das Übersättigungsverhältnis. WG fällt stark ab, wenn die kritische Übersättigung für die Seitenflächen erreicht wird (aus [89]).

- [80] W. Dittmar u. K. Neumann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 70 (1957); 64, 297 (1960).
- [81] S. J. Hruska u. J. P. Hirth, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 479 (1961).
- [82] R. L. Parker, R. L. Anderson u. S. C. Hardy, Appl. Physics Letters 3, 93 (1963).
- [83] J. A. Simmons, R. L. Parker u. R. E. Howard, J. appl. Physics 35, 2271 (1964).
- [84] M. Volmer u. I. Estermann, Z. Physik 7, 1 (1921).
- [85] G. W. Sears, Acta metallica 1, 457 (1953).
- [86] W. Friemel u. I. N. Stranski, Naturwissenschaften 43, 79 (1956).
- [87] K. Neumann u. W. Dittmar, Naturwissenschaften 42, 510 (1955).
- [88] K. Neumann u. F. Hock, Chem. Ber. 86, 1141 (1953).
- [89] W. Dittmar, H. D. Meissner u. A. Köhler, Z. physik. Chem. N.F. 40, 336 (1964).

tielle Abhängigkeit erhielten *Gomer* [90] sowie *Parker* und *Hardy* [91] bei Untersuchungen an Quecksilber und Kalium mit dem Feldelektronenmikroskop. *Parker*, *Anderson* und *Hardy* [82] konnten bei Quecksilber und Kalium sowohl das lineare als auch das exponentielle Wachstumsgesetz beobachten. Abbildung 12 zeigt die Wachstumsgeschwindigkeit von Kaliumnadeln in der Längsrichtung [89].

Einwände gegen den geschilderten Wachstumsvorgang ergeben sich aus dem Versetzungsgehalt von Haarkristallen [92], denn es wurden sowohl Haarkristalle mit als auch ohne Versetzungen in axialer Richtung gefunden.

Nadelkristalle entstehen ebenfalls beim Wachstum aus der Lösung, aus der Schmelze und beim Wachstum aus festen Phasen [73].

2. Haarkristallwachstum

Ein spontanes Wachstum von Haarkristallen wird beim Tempern dünner Metallschichten beobachtet, die auf Metall- oder Glasunterlagen aufgebracht wurden. Beispiele dafür sind Schichten ($\approx 1 \mu$ stark) von Sn, Sb, Bi, Zn, Cd sowie von Sn–Al- und Pb–Cu-Legierungen auf Unterlagen aus Cu, Tombak, Stahl und Glas [93–99]. Die umgebende Dampfphase ist für den Wachstumsablauf unwesentlich. Die gebildeten Haarkristalle besitzen meist einen der Schichtdicke vergleichbaren Durchmesser und erreichen eine Länge bis zu einigen mm. Sie bestehen aus dem Material der jeweiligen Schicht, bei Legierungen meist aus einer der Komponenten. Sie wachsen durch Anlagerung am Fuß des Haarkristalls, so daß der oft unregelmäßig geformte Kopf unverändert bleibt. Die Längsachse entspricht einer niedrig indizierten Richtung.

Es wird angenommen, daß das Haarkristallwachstum eine spezielle Art der Rekristallisation ist [73, 100]. Die bei der Temperung nach dem Aufdampfen zunächst einsetzende normale Rekristallisation wird durch unbewegliche Korngrenzen gehemmt, wenn die Korngröße die Größenordnung der Schichtdicke erreicht [101]. Es wachsen jetzt Haarkristalle mit einem Durchmesser, der dieser Korngröße entspricht, aus der Schicht heraus. Die treibende Kraft sind Spannungen, die in der Schicht durch eine stark anisotrope thermische Ausdehnung der Kristalle entstehen [96]. Dazu genügen Temperaturänderungen von wenigen Graden. Der Materietransport er-

- [90] R. Gomer, J. chem. Physics 28, 457 (1958); 38, 273 (1963).
- [91] R. L. Parker u. S. C. Hardy, J. chem. Physics 37, 1606 (1962).
- [92] S. Amelinckx, J. appl. Physics 29, 1610 (1958).
- [93] H. L. Cobb, Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 33, 28 (1946).
- [94] H.-U. Hopp, Dissertation, Technische Universität Berlin 1961.
- [95] H. Glamann, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin 1964.
- [96] K. Seifert, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin 1963.
- [97] H.-P. Mundt, Dissertation, Technische Universität Berlin 1958.
- [98] C. Herring u. J. K. Galt, Physic. Rev. 85, 1060 (1952).
- [99] K. G. Compton, A. Mendizza u. S. M. Arnold, Corrosion (Houston) 7, 327 (1951).
- [100] S. M. Arnold, Tech. Proc. 43. annu. Convention Amer. Electro-Platers' Soc. 1956, 2635.
- [101] Beck, Kremer, Demer u. Holzworth, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 175, 372 (1948).

folgt vermutlich durch Korngrenzendiffusion. Sind alle Spannungen abgebaut, so hören Längenwachstum und Neubildung der Haarkristalle ziemlich unvermittelt und gleichzeitig auf. Bei höheren Temperaturen (ab ca. 200 °C) kann auch die Aktivierungsenergie für die Bewegung der gehemmten Korngrenzen aufgebracht werden. Damit wird eine normale Rekristallisation möglich.

Ein Haarkristallwachstum kann auch durch mechanische Verformung ausgelöst werden. Ein Beispiel dafür ist die Bildung von Zinn-Haarkristallen auf verzinnemten Stahl [99]. Durch Druckanwendung konnte die Wachstumsgeschwindigkeit auf das 10⁴-fache gesteigert werden [102]. Man nimmt an, daß sich beim Wachstum Versetzungsringe aus der Unterlage heraus bewegen [103 bis 107].

VI. Dendritisches Wachstum

Bei schnellerem Wachstum entstehen oft Kristallformen, die wegen ihres Aussehens als Dendriten bezeichnet werden. Die Dendritenäste stellen bevorzugte Wachstumsrichtungen dar, die niedrig indizierten kristallographischen Richtungen des jeweiligen Gitters entsprechen. Ein dendritisches Wachstum tritt auf, wenn $\Omega \gg \Omega_{kr}$ ist und das Auswachsen der Keime durch Diffusions- oder Wärmeleitungsvorgänge gehemmt wird.

Aufschlüsse über den Wachstumsvorgang liefern Beobachtungen der Änderung der Dendritenachsen mit steigender Übersättigung bei Kristallisationsversuchen mit NaCl aus reinen und fremdstoffhaltigen Lösungen

[102] R. M. Fisher, L. S. Darken u. K. G. Carroll, *Acta metallica* 2, 368 (1954).

[103] J. Franks, *Acta metallica* 6, 103 (1958).

[104] J. D. Eshelby, *Physic. Rev.* 91, 755 (1953).

[105] F. C. Frank, *Philos. Mag.* 7. Ser. 44, 845 (1953).

[106] R. R. Hasiguti, *Acta metallica* 3, 200 (1955).

[107] S. Amelinckx, W. Bontinck, W. Dekeyser u. F. Seitz, *Philos. Mag.* 8. Ser. 2, 1 (1957).

[108]. Mit steigender Übersättigung ändert sich die Dendritenrichtung von [111] über [110] nach [100]. Dieser Übergang konnte auf Grund der Unterschiede der Keimbildungsarbeiten an Ecke, Kante und Fläche von Ionenkristallen [26, 108, 109] gedeutet werden. Sowohl der vorexponentielle Faktor H als auch die Bildungsarbeit zweidimensionaler Keime $\Delta G'_{Kb}$ in Gleichung (1) sind für die Keimbildung auf der Flächenmitte am größten, für die Kante kleiner und für die Ecke am kleinsten. Mit steigender Übersättigung nehmen alle Keimbildungsarbeiten ab, so daß für die Keimbildungshäufigkeiten der Häufigkeitsfaktor H ausschlaggebend wird. Die gleichen Änderungen der Dendritenorientierung mit steigender Übersättigung treten auch auf, wenn die Keimbildungsarbeit durch Adsorption verringert wird. So wurde bei Zugabe von Formamid, Harnstoff und Aminoessigsäure beobachtet, daß mit steigender Konzentration der zugegebenen Fremdstoffe die Dendritenorientierung von [111] nach [100] wechselt [110, 111].

Versuche aus der Schmelze sowie mit anderen Substanzen des NaCl-Typs lieferten das gleiche Ergebnis. Bei analogen Beobachtungen an CsCl, CsJ und TiCl wurde eine Änderung der Dendritenachse von [100] über [111] nach [110] beobachtet [108].

Herrn Professor Dr. I. N. Stranski danke ich für sein Interesse, Frau U. Sobieski für ihre Hilfe und den ERP-Dienststellen des Landes Berlin für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 19. Januar 1965 [A 480]

[108] M. Hille, H. Rau u. J. Schlupf, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 63, 283 (1959); siehe [32], S. 225.

[109] I. N. Stranski u. A. Wurster, *Z. anorg. Chem.* 255, 269 (1948).

[110] M. Hille u. I. N. Stranski, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 65, 798 (1961).

[111] M. Hille, Ch. Jentsch u. I. N. Stranski, *Z. Naturforsch.* 19a, 133 (1964).

[112] A. Seeger in: *Handbuch der Physik*. Springer Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, Band VII/1, S. 383.

ZUSCHRIFTEN

Schwingungsspektroskopische Konformationsanalyse des Bicyclopropyls

Von Prof. Dr. W. Lüttke und Dipl.-Chem. A. de Meijere

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

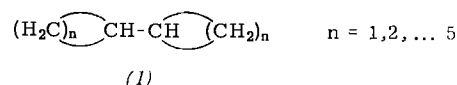
Prof. Dr. H. Wolff und Dr. H. Ludwig

Institut für Physikalische Chemie der Universität Heidelberg und

Dr. H. W. Schrötter

Physikalisches Institut der Universität München

Konformationsuntersuchungen an ketten- und ringförmigen aliphatischen Verbindungen, besonders an Derivaten des Äthans und des Cyclohexans, sind in großer Zahl durchgeführt worden [1]. Dagegen fehlen analoge Untersuchungen an Molekülen, in denen zwei aliphatische Ringe durch eine Einfachbindung verknüpft sind. Wir haben daher eine systematische Untersuchung der homologen Reihe



begonnen, um zu prüfen, wie weit bei diesen Verbindungen Rotationsisomerie um die zentrale C—C-Einfachbindung vorliegt und wie sie von der Spannung und der Raumerfüllung der Ringe sowie vom Hybridisierungsgrad der beiden zentralen Kohlenstoffatome abhängt.

Als erstes wurde das IR-Spektrum des gasförmigen, flüssigen und festen sowie das Raman-Spektrum des flüssigen und kristallinen Bicyclopropyls aufgenommen; dabei ergaben sich folgende Beobachtungen:

1. IR-Gas- und -Flüssigkeitsspektrum zeigen die gleiche Bandenzahl.
2. Beim Übergang von der flüssigen zur kristallinen Phase nimmt die Zahl der Banden im IR- und Raman-Spektrum stark, etwa um die Hälfte, ab.
3. IR- und Raman-Spektren des flüssigen Bicyclopropyls stimmen in ihren Frequenzen zum großen Teil überein. Zwi-