

Entsprechend wird Gl. (8 a) und (8 b) bei ungetriebener oxydationsseitiger Durchtrittsreaktion  $i_{0,o} = \infty$  bzw. reduktionsseitiger Durchtrittsreaktion  $i_{0,r} = \infty$  zu

$$i = 2 i_{0,r} \left[ \exp \left( \frac{\alpha_r F}{RT} \eta \right) - \exp \left( - \frac{(2 - \alpha_r) F}{RT} \eta \right) \right] \quad (8a')$$

bzw.

$$i = 2 i_{0,o} \left[ \exp \left( \frac{(1 + \alpha_o) F}{RT} \eta \right) - \exp \left( - \frac{(1 - \alpha_o) F}{RT} \eta \right) \right]. \quad (8b')$$

Der stationäre Durchtrittswiderstand  $R_D$  wird demzufolge

$$R_D = \left( \frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i=0} = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial i} \right)_{i=0} = \frac{RT}{4F} \cdot \left( \frac{1}{i_{0,o}} + \frac{1}{i_{0,r}} \right) \quad (10')$$

an Stelle des um den Faktor 2 größeren Ausdruckes Gl. (10).

Im allgemeinen Fall 3 bei mehreren ( $n$ ) hintereinander geschalteten Durchtrittsreaktionen ändert sich die Gl. (12) für den Durchtrittswiderstand zu

$$R_D = \left( \frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i=0} = \frac{RT}{n^2 F} \sum_{i=1}^n \frac{1}{i_{0,v}}. \quad (12')$$

Die Bestätigung der Gl. (12') beim Chinhydronredoxsystem<sup>5</sup> ist auch jetzt noch erfüllt, da die dort ermittelten Zahlenwerte bereits die Größen  $n i_{0,v}$  sind.

<sup>5</sup> Siehe l. c. <sup>4</sup>, Tab. 2, Gln. (9) und (10).

### Zum Wachstumsvorgang der Kristalle fern vom Phasengleichgewicht

Von Ludwig Graf

Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut  
für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforsch. 8a, 824—826 [1953]; eingeg. am 29. Oktober 1953)

Das rasche Wachstum der Kristalle, wie es etwa bei der Erstarrung einer Metallschmelze erfolgt, ist noch wenig erforscht. Im allgemeinen nimmt man an, daß auch hier grundsätzlich die Kossel-Stranskische Theorie gilt, obwohl diese nur für extrem langsames Wachstum nahe am Phasengleichgewicht entwickelt worden ist. Gewisse Besonderheiten beim raschen Wachstum, wie z. B. die Dendritenbildung, werden auf sekundäre Effekte (z. B. Wärmeableitungs- bzw. Diffusions-Spitzeneffekt) zurückgeführt, weshalb man den durch sog. „überhastetes“ Wachstum entstandenen Kristallformen keine für die Erkenntnis des Wachstumsvorgangs grundsätzliche Bedeutung beimißt, abgesehen davon, daß die Erfassung aller hierbei mitspielender Faktoren außerordentlich schwierig erscheint. Dabei wurde jedoch bisher ein grundlegend wichtiger Umstand völlig außer acht gelassen, nämlich, daß sich beim raschen Wachstum die statische, durch nieder indizierte Ebenen begrenzte Gleichgewichtsform überhaupt nicht ausbildet, sondern „kinetische“ Gleichgewichtsformen entstehen, die von ersterer grundverschieden sind, bei Verlangsamung des Wachstums jedoch in diese übergehen. Als „kinetische“ Gleichgewichtsformen sind nun nach unseren Untersuchungen eben die Dendriten aufzufassen, deren besonderes Merkmal eine runde, kristallographisch undefinierte Flächenbegrenzung ist (Abb. 1 a\*). Erst nach Verlangsamung der Wachstumsgeschwindigkeit (W. G.) bilden sich an ihnen die kristallographisch definierten Ebenen des statischen Endgleichgewichts-

zustandes aus (Abb. 1 b). Diese Erkenntnis führte unter Berücksichtigung teils bekannter, teils neuer eigener Beobachtungen zu einer Erklärung des Wachstumsvorgangs fern vom Phasengleichgewicht, die in wesentlichen Punkten von der Vorstellung des Wachstums nahe am Phasengleichgewicht abweicht. Im folgenden werden die wichtigsten Grundgedanken dieser Wachstumstheorie aufgeführt\*\*.

Für das Wachstum eines Kristalls bestehen offensichtlich zwei Möglichkeiten:

- „Tangentiales“ Wachstum, dadurch gekennzeichnet, daß sich eine Ebene parallel zu sich selbst verschiebt. Das Wachstum erfolgt hierbei in atomaren (molekularen) Schichten oder in Lamellen von  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  cm Dicke, ausgehend von einem „Keim“, der sich zu Beginn jeder neuen Schicht auf der Ebene aus adsorbierten Atomen bilden muß.
- „Normales“ Wachstum, dadurch gekennzeichnet, daß die am Kristall adsorbierten Atome unmittelbar ins Gitter eingebaut werden. In diesem Fall wächst jeder Punkt einer Ebene unabhängig von seinen Nachbarpunkten in Richtung der Flächennormalen mit einer Geschwindigkeit, die nur von den an diesem Punkt herrschenden Bedingungen abhängt. Eine Ebene bleibt daher nicht eben, sondern es entstehen beliebig gekrümmte, kristallographisch undefinierte Flächen.

Fall a) findet nur auf nieder indizierten Ebenen statt, auf denen infolge ihres geringen Adsorptionspotentials ein unmittelbarer Einbau der Atome ins Gitter nicht möglich ist. Das „tangential“ Wachstum ist daher an die Bildung eines Keims auf der Ebene gebunden, wozu eine bestimmte Dichte adsorbierter Atome (Mindestübersättigung) nötig ist. Die W. G. hängt somit von der Möglichkeit und Häufigkeit der Keimbildung ab und wird schon vor Erreichen des Phasengleichgewichts zu Null, wie z. B. Beobachtung-

\* Abb. 1 bis 5, s. Tafel S. 822 d.

\*\* Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt in der Z. Metallkunde 45, Heft 1 [1954].

gen von Spangenberg<sup>1</sup> gezeigt haben. Gitterbaufehler (Schraubenversetzungen) scheinen demnach ein Wachstum ohne Keimbildung nicht zu ermöglichen.

Fall b) schien bis jetzt nur bei hoch indizierten Ebenen möglich, deren Atome keine dichteste Packung bilden. Adsorbierte Atome werden unmittelbar in die Potentialmulden dieser Ebenen und damit ins Gitter eingebaut. Das Wachstum ist hier völlig unabhängig von der Zahl der pro Zeiteinheit adsorbierten Atome und kann daher beliebig nahe am Phasengleichgewicht erfolgen<sup>1</sup>. Andererseits kann es aber auch mit beliebig hohen Geschwindigkeiten stattfinden, da keine Keimbildung erforderlich ist.

Gründlegend wichtig für das Verständnis des Wachstumsvorgangs fern vom Phasengleichgewicht ist nun die bereits von Papapetrou<sup>2</sup> mitgeteilte, jedoch wenig beachtete Erkenntnis, daß bei hohen Wachstumsgeschwindigkeiten das „normale“ Wachstum auch auf nieder indizierten Ebenen stattfinden kann. Dies läßt sich etwa folgendermaßen erklären: Ist die Zahl der pro Zeiteinheit auf einer nieder indizierten Ebene adsorbierten Atome sehr groß, dann wird die Wahrscheinlichkeit für eine Keimbildung auf dieser Ebene ebenfalls sehr groß, so daß sich an vielen Stellen auf der Ebene *gleichzeitig* Keime bilden. Für diese ist jedoch das „tangential“ Auswachsen, d. h. das Wachstum parallel zur Ebene, nicht bedeutungsvoll, da sie durch weitere adsorbierte Atome viel rascher in „normaler“ Richtung weiterwachsen. Dabei bleibt jedoch die Ebene nicht erhalten, da jeder Punkt auf ihr unabhängig von seinen Nachbarkunkten mit einer Geschwindigkeit wächst, die nur von den an dem betr. Punkt herrschenden Bedingungen abhängt. Der Kristall wird somit bei raschem Wachstum nur von krummen, kristallographisch undefinierten Flächen begrenzt, womit die Entstehung der „kinetischen“ Gleichgewichtsformen im Prinzip geklärt ist.

Die W. G. bezieht man hier zweckmäßigerweise auf die Verschiebungsgeschwindigkeit des Kristalls in bestimmten kristallographischen Richtungen, und die Wachstumsanisotropie auf das Geschwindigkeitsverhältnis in verschiedenen Richtungen. Letztere ist sehr groß, so daß in bestimmten Richtungen der Kristall viel schneller wächst als in den übrigen und es zur Bildung von Dendriten kommt. Dabei ist zu beachten, daß, im Gegensatz zum Wachstum nach Ebenen, die am raschesten wachsenden Richtungen nicht wegwachsen und verschwinden, sondern stets erhalten bleiben, solange die W. G. so groß ist, daß in allen Richtungen des Kristalls „normales“ Wachstum stattfindet. Das Wachstum kann somit unter diesen Bedingungen in jeder Richtung mit beliebig großer Geschwindigkeit fortschreiten, wobei die „kinetische“ Gleichgewichtsform stets erhalten bleibt.

Die „kinetische“ Gleichgewichtsform wird nun außer durch die Wachstumsanisotropie noch durch die Grenzflächenspannung und durch die freiwerdende

Kristallisationswärme (bzw. Diffusionsgeschwindigkeit) bestimmt. Bei der Kristallisation von Metallen aus der Schmelze überwiegt z. B. der Einfluß der Grenzflächenspannung den der beiden andern Faktoren bis zu einem Kristalldurchmesser von etwa  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  cm, so daß die wachstumsfähigen Keime in der Schmelze zuerst Kugelform annehmen und in Kugelform wachsen (Abb. 2 a). Mit zunehmender Größe (Festigkeit) des Kristalls setzt sich der Einfluß der Wachstumsanisotropie mehr und mehr durch, und es bilden sich in den Richtungen größter W. G. Auswüchse an der Kugel, die sich schließlich zu Dendriten-ästen entwickeln (Abb. 2 b u. c.). Der Astdurchmesser  $d$  wird jedoch durch die Grenzflächenspannung  $\zeta$  bestimmt nach der Beziehung:  $d = \zeta / \sigma_k$ , wo  $\sigma_k$  die kritische Schubfestigkeit des Kristalls ist. Dünnere Äste würden unter dem Einfluß der Grenzflächenspannung zusammenschrumpfen. Aus den Hauptästen wachsen in den Richtungen größter W. G. Seitenäste gleicher Form und Dicke wie die Hauptäste und in völlig geschlossener Folge, da ein neuer Seitenast immer dann am Hauptast ansetzt, wenn dieser um einen Astdurchmesser weitergewachsen ist (Abb. 2 d). So entsteht der sog. „Primärdendrit“ mit lauter gleich dicken, zylindrischen Ästen in dichter Folge, die untereinander alsbald zusammenwachsen (Abb. 3 a u. b). Mit zunehmender Größe des Primärdendriten macht sich jedoch der Einfluß der freiwerdenden Schmelzwärme (bzw. Materialmangel) immer mehr geltend, der eine Verkümmern zahlreicher Seitenäste bewirkt, wodurch größere Astlücken entstehen. So entwickelt sich aus dem „Primärdendriten“ schließlich der „vergrößerte“ Dendrit, dessen konische Form, paraboloidförmige Spitze und aufgelockerte Astfolge durch die Geschwindigkeit der Ableitung der freiwerdenden Schmelzwärme bestimmt wird (Abb. 4). Der „vergrößerte“ Dendrit ist die bei Metallen am häufigsten anzutreffende „kinetische“ Gleichgewichtsform.

Mit abnehmender W. G. muß jedoch ein Übergang in die statische Endgleichgewichtsform erfolgen, d. h. es müssen sich an den krummen Dendritenflächen kristallographisch definierte Ebenen entwickeln. Dieser Übergang geschieht einfach dadurch, daß bei Unterschreiten einer bestimmten W. G. das „normale“ Wachstum (Fall b) auf den (zunächst nur virtuell vorhandenen) nieder indizierten Ebenen nicht mehr stattfinden kann. Dadurch bilden sich aber diese Ebenen am „vergrößerten“ Dendrit aus (Abb. 5), und von diesem Augenblick an verschwinden die rascher wachsenden runden Bereiche beim weiteren Wachstum mehr und mehr zugunsten der außerordentlich viel langsamer wachsenden Ebenen, ähnlich wie beim Kugelwachstumsversuch<sup>1</sup>. So entsteht schließlich die nur von nieder indizierten Ebenen begrenzte statische Endgleichgewichtsform des Kristalls.

Auf den nieder indizierten Ebenen kann bei genügender Übersättigung noch „tangential“ Wachs-

<sup>1</sup> K. Spangenberg u. A. Neuhaus, Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Beilage-Bd. [Abh.] Abt. A 57, 1197 [1928], Mügge-Festband; Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 102, 345 [1940].

<sup>2</sup> A. Papapetrou, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 92, 89 [1935].

tum (Fall a) stattfinden. Dies erfolgt nach zahlreichen Beobachtungen<sup>3</sup> vielfach in „Lamellen“ (s. Abb. 5) oder „Spiralen“, deren Dicke von etwa  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  cm mit dem Durchmesser der Äste der „Primärdendriten“ übereinstimmt. Die Annahme liegt daher nahe, daß

<sup>3</sup> L. Graf, Z. Metallkunde **42**, 336, 401 [1951]; C. W. Bunn u. H. Emmett, Discuss. Faraday Soc. **5**,

auch die Lamellendicke durch die Grenzflächenspannung bestimmt wird. Tatsächlich läßt sich hierfür eine plausible Erklärung angeben, bezüglich der jedoch auf die demnächst erscheinende Veröffentlichung hingewiesen werden muß.

119 [1949] u. a.; betr. Spiralen s. z. B. M. Brandstätter, Z. Elektrochem. **57**, 438 [1953].

### Über die elektrischen Eigenschaften von InAs

Von O. G. Folberth, R. Grimm und H. Weiß

Forschungslaboratorium der  
Siemens-Schuckertwerke A.G., Erlangen

(Z. Naturforsch. **8a**, 826 [1953]; eingeg. am 21. November 1953)

Nach Überlegungen von Welker<sup>1</sup> weisen die Verbindungen aus je einem Element der 3. und der 5. Gruppe des Periodischen Systems ähnliche halbleitenden Eigenschaften auf wie die Elemente aus der 4. Gruppe. Durch Messungen von Leitfähigkeit und Hall-Effekt wurde die Verbindung InAs als Halbleiter experimentell bestätigt. Die Verbindung wurde durch Zusammenschmelzen der Komponenten hergestellt.

In Abb. 1 ist  $\sigma$  in Abhängigkeit von  $1/T$  für fünf verschiedene Proben von InAs dargestellt. Die Präparate A und B sind n-leitend, C und D p-leitend, während Präparat E infolge Inhomogenität keine definierte Hall-Konstante besitzt. Präparat A enthält einige ‰ Verunreinigungen. Durch Messung des Hall-Effekts ergaben sich für Zimmertemperatur eine Konzentration der Elektronen von  $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und eine Beweglichkeit von  $1900 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ . Präparat B ist wesentlich reiner. Die gemessenen Werte für Elektronenkonzentration und Beweglichkeit sind  $5,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $14\,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ . Die Präparate C, D und E sind aus n-leitendem InAs durch Dotieren mit Zn hergestellt. C und D zeigen deutlich p-Leitung mit Löcherkonzentrationen von  $3,7 \cdot 10^{19}$  und  $9,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , die Löcherbeweglichkeit beträgt bei beiden Präparaten  $100 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ .

Wie bei InSb ist die Beweglichkeit der Elektronen  $\mu_n$  wesentlich größer als die der Löcher  $\mu_p$  ( $b = \mu_n/\mu_p \approx 50$ ). Die steilen Äste der  $\log \sigma - 1/T$ -Kurven sind daher für p-leitende Proben steiler, für n-leitende Pro-

ben flacher als die Eigenleitungsgerade<sup>2</sup>. Der Nullpunktwert für den Bandabstand  $\Delta E$  läßt sich somit aus dem vorliegenden Diagramm noch nicht genau ermitteln. Er dürfte zwischen 0,4 und 0,6 eV liegen.

Herrn Dr. Welker danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen.

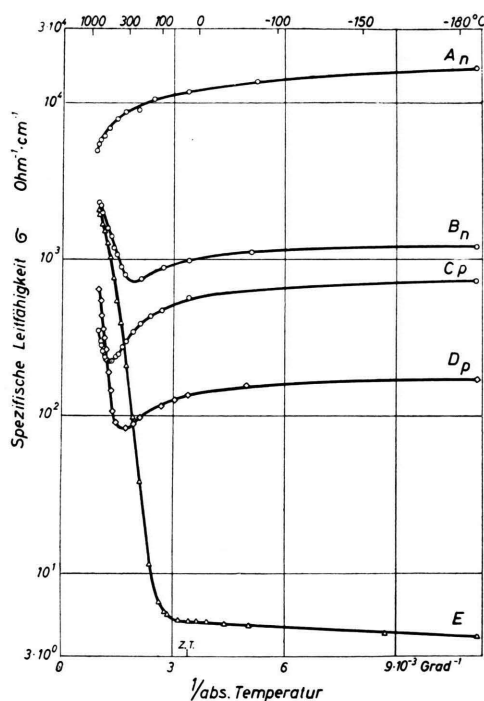


Abb. 1. Spezifische Leitfähigkeit von InAs.

<sup>1</sup> H. Welker, Z. Naturforsch. **7a**, 744 [1952]; **8a**, 248 [1953].

<sup>2</sup> H. Weiß, Z. Naturforsch. **8a**, 463 [1953]; O. G. Folberth u. O. Madelung, Z. Naturforsch. **8a**, 673 [1953].

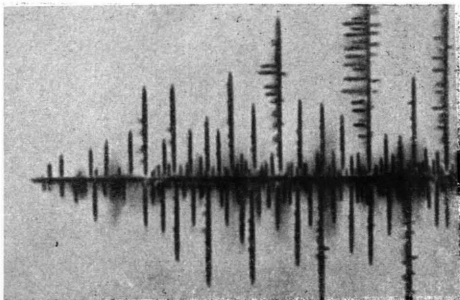


Abb. 1 a. Blei-Dendrit, in Bleiacetatlösung gewachsen. Kinetische Gleichgewichtsform, Astfolge bereits durch Materialmangel aufgelockert. Vergr. 550-fach.

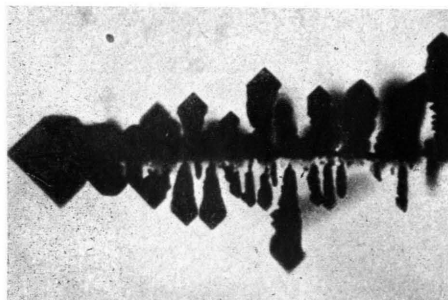


Abb. 1 b. Derselbe Blei-Dendrit nach Beendigung des Wachstums. Statische Endgleichgewichtsform. Vergr. 550-fach.

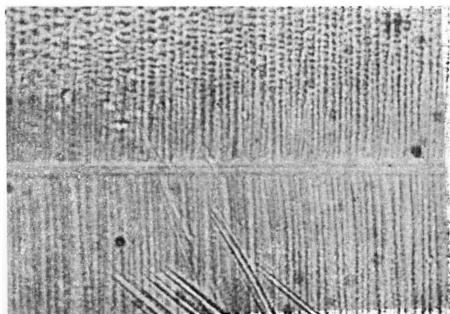


Abb. 3 a. Primärdendrit von Blei, in Schmelze gewachsen. Dichte Astfolge. Vergr. 900-fach.

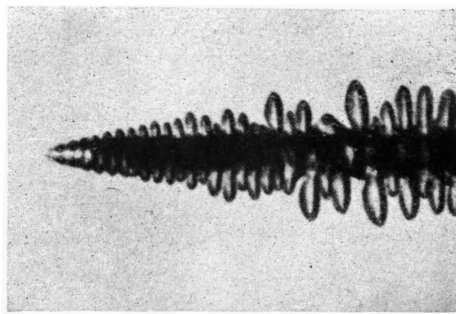


Abb. 3 b. Primärdendrit von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , in Lösung gewachsen. Astfolge an der Spitze dicht, hinten aufgelockert wegen Materialmangels. Vergr. 170-fach.

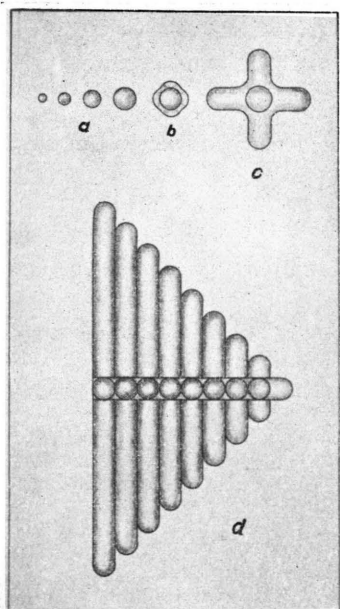


Abb. 2. Entwicklung eines Kristalls bis zum Primärdendriten (schematisch). a: Kugelförmiges Wachstum; b: Beginn des Auswachsens zum Dendriten; c: Bildung von Dendritenästen; d: Primärdendrit mit geschlossener Astfolge.

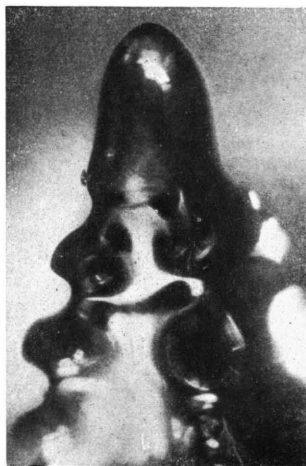


Abb. 4. Vergrößerter Cu-Dendrit, in Schmelze gewachsen. Aufgelockerte Astfolge, paraboloidförmige Spitze. Vergr. 100-fach.



Abb. 5. Spitze des Dendriten von Abb. 4, stärker vergrößert. Ausbildung der  $\{111\}$ -Ebenen, Lamellenwachstum auf denselben. Beginn des Übergangs in die statische Endgleichgewichtsform. Vergr. 370-fach.