

ENCYCLOPAEDIA CINEMATOGRAPHICA

Editor: G. WOLF

E 1890/1972

Kristallwachstum
Wachstum von Galliumphosphid-Whiskern

Mit 2 Abbildungen

GÖTTINGEN 1973

INSTITUT FÜR DEN WISSENSCHAFTLICHEN FILM

Film E 1890

Kristallwachstum

Wachstum von Galliumphosphid-Whiskern

E. SCHÖNHERR, Frankfurt

Allgemeine Vorbemerkungen¹

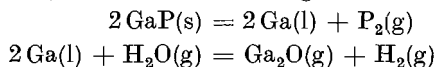
Versuchsmaterial

Unter Whiskern versteht man im allgemeinen Einkristalle, die einen meist regelmäßigen und konstanten Durchmesser von weniger als einem Mikrometer und einer Länge von oft über einigen Zentimetern haben. Wesentlich dickere Whisker bezeichnet man dagegen häufig als Nadeln. Diesen Unterschied möchten wir jedoch nicht treffen und somit stets von Whiskern sprechen, zumal Nadeln sehr häufig durch allmähliches Dickenwachstum (overgrowth) aus Whiskern hervorgehen.

GaP-Whisker entstehen zwischen 900 und 1050°C, wenn man mit Wasser gesättigten Wasserstoff bei Atmosphärendruck über GaP- und Ga-Material leitet, das etwa 1100°C heiß ist. ELLIS et al. [2], FROSC [3] beobachteten, daß die Spitzen einiger Whisker manchmal mit Ga-Tropfchen bedeckt sind. So erklärten sie das Wachsen der GaP-Whisker durch den VLS-Mechanismus, wie er von WAGNER und DOHERTY [8] beschrieben wurde. Bei diesem Mechanismus übernimmt ein Ga-Tropfen auf der Whiskerspitze die Rolle eines Lösungsmittels (L : liquid) für das GaP. Aus dem Gasraum fängt dieser Tropfen bevorzugt Phosphor (V : vapour) ein, während die Whiskerwände ihn überwiegend reflektieren. Der eingefangene Phosphor reagiert mit dem Gallium zu Galliumphosphid, das sich an der Phasengrenze Tropfen-Whisker als Einkristall (S : solid) abscheidet. Das bei diesem Vorgang umgesetzte Gallium wird

¹ Angaben zum Film und kurzgefaßter Filminhalt (deutsch, englisch, französisch) s. S. 9 u. 10

durch Ga_2O aus dem Gasraum erneuert. Die chemischen Vorgänge werden für den verwendeten Wasserpartialdruck ($6 \cdot 10^{-3}$ atm) nach THURMOND und FROSCHE [7] durch die Gleichungen



beschrieben.

Untersuchungen von SCHÖNHERR [4] zeigen jedoch, daß Whisker nicht wachsen, wenn ihre Spitzen mit einem Ga-Tropfen bedeckt sind. Demgegenüber wachsen Whisker mit fein ausgebildeten Spitzen. Somit ist die VLS-Theorie für GaP-Whisker nicht mehr gesichert.

In der früheren Literatur wird von SEARS [6] und DITMAR und KÖHLER [1] das Bilden von Whiskern anderer Substanzen durch einen Oberflächendiffusions-Mechanismus erklärt. Hier werden von den Whiskerwandflächen Moleküle bzw. Atome aus der Gasphase adsorbiert, aber nicht fest ins Gitter eingebaut. Sie sind hier über eine gewisse Zeit frei beweglich. Nach dieser Zeit desorbieren sie wieder oder werden von der Whiskerspitze eingefangen. Das unterschiedliche Verhalten der Wand- und Spitzenflächen kann darin liegen, daß eine oder mehrere Versetzungen an der Spitze enden. Nach SCHWOEBEL [5] genügen bereits zum Ausbilden von Whiskern allein Oberflächenstufen (auf den Whiskerwänden), die in verschiedenen Richtungen diffundierende Adatome mit verschiedener Wahrscheinlichkeit einfangen. Der Materialtransport von den Whiskerwänden zur Spitze ist proportional der freien Weglänge der Adatome (mittlere Verschiebung bis zur Wiederverdampfung), der Übersättigung und dem Umfang des Whiskers. Dies führt zu wesentlich größeren Wachstumsraten als es die direkte Kondensation an der Whiskerspitze ermöglicht.

Der Film sollte also weiteren Aufschluß über den Wachstumsmechanismus für GaP-Whisker geben. So sind die einzelnen Einstellungen nur durch den Oberflächenmechanismus zu verstehen. Mikroskopische Einzelheiten, wie Diffusion von Admolekeln, zweidimensionalen Keimen usw. müssen jedoch erst ermittelt werden.

Versuchsaufbau

Die Zuchtapparatur ist in Abb. 1 schematisch dargestellt und besteht im wesentlichen aus einem Quarzrohr, das an einem Ende mit Wasser gekühlt wird und hier mit einem Quarzfenster abgeschlossen ist. Am anderen Ende wird Wasserstoff eingeleitet, der zuvor durch einen Wasserperler strömt und dort das eigentliche Transportgas, d. h. Wasser, aufnimmt. In das Quarzrohr wird ein zweites Rohr eingeschoben, das in Abb. 2 schematisch gezeigt wird. Es besteht ebenfalls aus Quarz und nimmt zwei Quarzschiffchen auf, die mit GaP- bzw. Ga-Ausgangs-

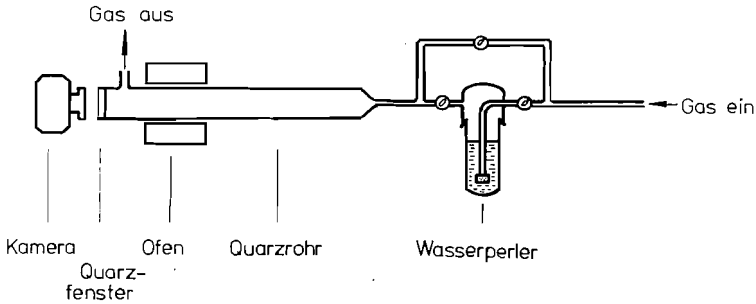


Abb. 1. Zuchtanlage (schematisch)

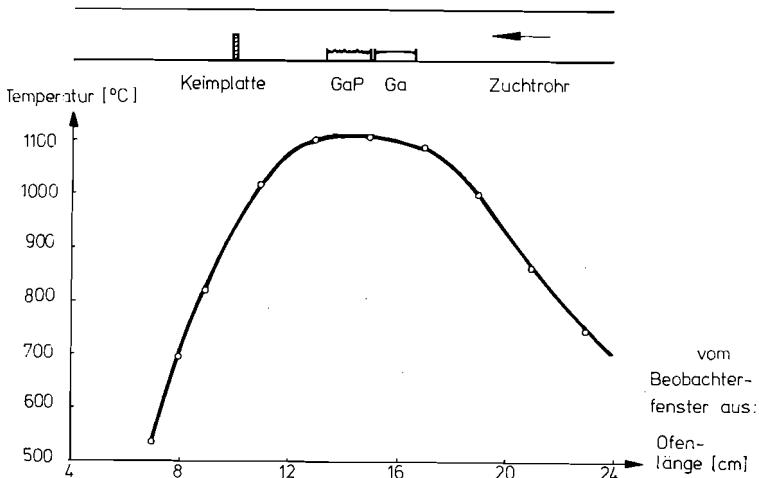


Abb. 2. Zuchtrohr mit Ofenprofil

material gefüllt sind. Im vorderen Teil dieses Zuchtrohres ist eine halb-kreisförmige mattierte Quarzscheibe eingeschmolzen. Da sich auf dem oberen Rand der Scheibe bevorzugt die Whisker ausbilden, wird sie als Keimplatte bezeichnet. Ihre Lage sowie die der Schiffchen und die Strömungsrate des nassen Wasserstoffs werden in der Beschreibung der einzelnen Einstellungen wiedergegeben.

Aufnahmetechnik

Die vom oberen Rand aus wachsenden Whisker werden mit einer Kamera (Bolex H 16, R X Matic, Objektiv: Cine-Tele-Xenar 1 : 2,8, $f = 100$ mm) aufgenommen, die unmittelbar vor dem Rohrfenster montiert ist. Es werden keine fremden Lichtquellen verwendet. Das Eigenleuchten der Nadeln ist ausreichend. Für den Film Gevapan 30 genügt $\frac{1}{30}$ Sekunde Öffnungszeit bei Blende 5,6. Die Aufnahmen 1 bis 5 und 8 wurden mit Einzelbildschaltung von 24 B/min, die Aufnahme 7 von 46 B/min und die Aufnahme 6 von 12 B/s ausgeführt.

Der Verfasser dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Zuchtapparatur und Ausgangsmaterialien im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 65, Herrn G. SPRATER, Phys. Inst. der Universität Frankfurt, für die Anfertigung der Zuchtapparatur und Herrn G. HUMMEL, Inst. f. d. Wiss. Film, Göttingen, für die filmtechnische Beratung und Filmzusammenstellung.

Filmbeschreibung¹

*Whiskerbildung beim chemischen Transport
von Galliumphosphid mit feuchtem,
strömenden Wasserstoff*

Temperatur des Ausgangsmaterials etwa 1100° C

Temperatur der wachsenden Whisker

zwischen 950 und 1050° C

Bildfeldbreite etwa 11 mm

Nomales Whiskerwachstum

24 B/min

1. Ort im Zuchtrohr (Ofenlänge: l ; Keimplatte: k): $l_k = 9,5$ cm; $l_{GaP} = 10$ bis $11,5$ cm; $l_{Ga} = 11,5$ bis $12,8$ cm (die zugehörigen Temperaturen sind der Abb. 2 zu entnehmen); Durchflußrate des nassen Wasserstoffs: $\Phi = 135$ cc/min. Neben der schnellen Längenzunahme beobachtet man auch eine allmähliche Dickenzunahme der Whisker.

Das Dickenwachstum ist jedoch wesentlich inhomogener als das Längenwachstum. So werden auf den Whiskerwandflächen Stufen und Pyramiden sichtbar. Aus noch unbekanntten Gründen hört das schnelle Längenwachstum nach einiger Zeit stets auf. Seine Wachstumsrate wird dann vergleichbar mit der Dickenzunahme. Während der Verlangsamung wird oft ein Verdicken der Whiskerspitzen beobachtet.

¹ Die *Kursiv*-Überschriften entsprechen den Zwischentiteln im Film.

Unterbrechung des Längenwachstums durch Gallium-Tröpfchen-Bildung an den Whiskerspitzen

2. $l_k = 10$ cm; $l_{GaP} = 11$ bis $12,5$ cm; $l_{Ga} = 12,5$ bis $13,8$ cm; $\Phi = 200$ ccm/min.

Nur für diese spezielle Anbringung der Keimplatte und der Ausgangsmaterialien und für diese Durchflußrate gelingt es, GaP-Whisker und gleichzeitig Ga-Tröpfchen zu bekommen. Sowie jedoch Ga-Tröpfchen an den Whiskerspitzen erscheinen, wird das Längenwachstum unterbrochen.

Einschluß eines Gallium-Tröpfchens durch eine polykristalline Galliumphosphid-Schicht

3. Nach Erhöhung der Durchflußrate auf $\Phi = 470$ ccm/min wird die Phosphorzufußrate größer als die des Galliums, so daß auf der Oberfläche des Ga-Tropfens sich eine GaP-Schicht bildet. Von dieser Haut startet wieder ein Whisker.

Zusammenwachsen von Whiskern

4. $l_k = 9,7$ cm; $l_{GaP} = 11,5$ bis 13 cm; $l_{Ga} = 13$ bis $14,4$ cm; $\Phi = 270$ ccm/min.

Ein Whisker stößt auf einen zweiten auf. Sofort tritt eine völlig gleichförmige Verwachsung auf.

Sternförmige Verzweigungen

5. und 6. $l_k = 9$ cm; $l_{GaP} = 13$ bis $14,5$ cm; $l_{Ga} = 11$ bis $12,3$ cm; $\Phi = 270$ ccm/min.

Sternförmige Verzweigungen gehen von Whiskern aus, die bei tieferen Temperaturen wachsen. Sie werden oft durch Abscheiden von festem Galliumoxid (Ga_2O_3) an den Whiskern ausgelöst.

Krümmen und Strecken von Whiskern

12 B/s

Die gekrümmten Whisker sind meist Whisker von grasblattähnlicher Gestalt. Die Wachstumsrichtung liegt in der [112]-Richtung. Die Blattseiten sind Flächen vom (111)-Typ, die durch eine oder mehrere Zwillingsebenen getrennt sind. Der Krümmungsradius verläuft in der [111]-Richtung.

7. $l_k = 10$ cm; $l_{GaP} = 11,2$ bis $12,7$ cm; $l_{Ga} = 12,7$ bis 14 cm; $\Phi = 210$ ccm/min.

Ein gekrümmter Whisker richtet sich auf, klappt in die andere Richtung um und streckt sich dann endgültig.

46 B/min

8. $l_k = 10$ cm; $l_{GaP} = 11,3$ bis $12,8$ cm; $l_{Ga} = 12,8$ bis $14,1$ cm; $\Phi = 600$ ccm/min.

Das gekrümmte Ende eines Whiskers bleibt zunächst während seines Wachsens nahezu erhalten. An der obersten Stelle des Bogens nimmt die Krümmung stark zu und wird schließlich knickartig. Danach streckt sich der Whisker, wobei das Whiskerende mit erhöhter Geschwindigkeit auswächst.

24 B/min

9. $l_k = 10$ cm; $l_{GaP} = 11,5$ bis 13 cm; $l_{Ga} = 13$ bis $14,3$ cm; $\Phi = 160$ ccm/min.

Ein gekrümmter Whisker stößt gegen die Rohrwandung. Dabei bildet sich ein Knick aus, der sich entlang des Whiskers in Richtung Wandung bewegt.

10. $l_k = 10$ cm; $l_{GaP} = 13$ bis $14,5$ cm; $l_{Ga} = 10$ bis $11,3$ cm; $\Phi = 160$ ccm/min.

Ein gekrümmter Whisker löst sich in drei abgeknickte, gerade Strecken auf.

11. $l_k = 9,5$ cm; $l_{GaP} = 11$ bis $12,5$ cm; $l_{Ga} = 12,5$ bis 13 cm; $\Phi = 200$ ccm/min.

Die oberen Bogenabschnitte zweier Whisker strahlen besonders hell. Während des Wachsens bleiben die gebogenen Enden zunächst in ihrer Form erhalten. Dann tritt jedoch ein rasches Aufrichten und Wachsen des oberen Endes ein.

12. $l_k = 10$ cm; $l_{GaP} = 11$ bis $12,5$ cm; $l_{Ga} = 13$ bis $14,3$ cm; $\Phi = 160$ ccm/min.

An mehreren Whiskern sehen wir nochmals das Aufrollen des gekrümmten Endstückes in z. T. mehreren Einzelstrecken als auch vollständig zu einer Geraden.

Literatur

- [1] DITTMAR, W., und A. KÖHLER: Das Dickenwachstum von Kalium-Whisker im Gebiet der kritischen Übersättigung. *J. Crystal Growth* **2** (1968), 271.
- [2] ELLIS, W. C., C. J. FROSCH and R. B. ZETTERSTROM: Morphology of GaP-Crystals Grown by VLS Mechanism with Gallium as Liquid-Forming Agent. *J. Crystal Growth* **2** (1968), 61.

- [3] FROSCHE, C. J.: The Growth and Doping of Single-Crystal GaP Needles by an Open-Tube Wet-Hydrogen Process Proc. Int. Conference on Crystal Growth, Boston 1966. Supplement Phys. Chem. Sol. (1966), 305.
- [4] SCHÖNHERR, E.: Photographic Observation of the Growth of GaP-Needles from the Wet Hydrogen Process. J. Crystal Growth **9** (1971), 346.
- [5] SCHWOBEL, R. L.: A Diffusion Model for Filamentary Crystal Growth. J. Appl. Phys. **38** (1967), 1759.
- [6] SEARS, G. W.: A Growth Mechanism for Mercury Whiskers. Acta. Met. **3** (1955), 361.
- [7] THURMOND, C. D., and C. J. FROSCHE: The Reaction of GaP(s) with $H_2O(g)$ and the Range of Stability of GaP(s) under Pressures of Ga_2O and P_2 . J. Electrochem. Soc. **111** (1964), 184.
- [8] WAGNER, R. S., and C. J. DOHERTY: Controlled VLS-Growth of Silicon Crystals. J. Electrochem. Soc. **113** (1966), 1300.

Angaben zum Film

Das Filmdokument wurde 1972 zur Auswertung in Forschung und Hochschulunterricht veröffentlicht. Stummfilm, 16 mm, schwarzweiß, 85 m, 8 min (Vorführgeschw. 24 B/s).

Die Aufnahmen entstanden im Jahre 1971 mit Unterstützung durch das Institut für den Wissenschaftlichen Film, Göttingen. Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt am Main, Dr. E. SCHÖNHERR. Bearbeitet und veröffentlicht durch das Institut für den Wissenschaftlichen Film, Göttingen, Ing. G. HUMMEL.

Inhalt des Films

Der Film zeigt das Wachsen von Galliumphosphid-Whiskern, die zwischen 900 und 1050° C entstehen, wenn über Galliumphosphid- und Gallium-Ausgangsmaterial (1100° C) nasser Wasserstoff von Atmosphärendruck geleitet wird. Man sieht das Unterbrechen des Wachsens der Whisker, wenn Ga-Tropfen an den Whiskerspitzen erscheinen, den Einschluß eines solchen Tröpfchens mit einer GaP-Hülle, das Verwachsen zweier Whisker nach ihrer Berührung, das Verzweigen von Whiskern und das Strecken geknickter oder gekrümmter Whisker.

Summary of the Film

The film shows the growth of GaP whiskers which are obtained in the temperature range of 900 to 1050° C when wet hydrogen is passed over GaP and Ga materials of about 1100° C. One can see in detail the termination of whisker growth when Ga droplets appear on the whisker tips, the encapsulation of a Ga droplet by a GaP layer, the approach, fusion and common growth of two intersecting whiskers, the branching of whiskers, and the straightening of initially bent or kinked whiskers.

Résumé du Film

Le film montre la croissance de whiskers de phosphure de gallium que se forment entre 900 et 1050° C, lors que l'on fait passer de l'hydrogène humide à la pression atmosphérique sur le produit de départ du gallium ou de phosphure de gallium (1100° C). Le film montre en détail: L'arrêt de la croissance des whiskers lorsque des gouttes de Ga apparaissent à leur pointe, l'influence d'une telle gouttelette avec une enveloppe de GaP, la déformation de deux whiskers après qu'ils aient été touchés, la ramification des whiskers et l'étirement de whiskers infléchis ou recourbés.