

Charakterisierung von Ätzgruben auf CaF_2 (111) mittels Rasterkraftmikroskopie

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Dipl. chem. Christian Motzer

geboren am 16.08.1971
in Ingolstadt

Genehmigt vom Fachbereich Physik
der
Universität Osnabrück

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Calciumdifluorid.....	3
2.1.1	Kristallstruktur von Fluorit.....	3
2.1.2	Fluorit als Linsenmaterial.....	4
2.2	Kristalldefekte.....	5
2.2.1	Versetzungen.....	6
2.3	Ätzen von Calciumdifluorid.....	11
2.3.1	Thermodynamische Betrachtung zur Auflösung.....	13
2.3.2	Modell der Fest/Flüssig Grenzschicht.....	14
2.3.3	Mechanismus der Auflösung.....	21
3	Experimenteller Teil	34
3.1	Präparation der Proben.....	34
3.2	Untersuchung der geätzten Probe mit dem SFM.....	35
3.2.1	Funktionsweise des verwendeten Kontakt-SFM.....	36
3.2.2	Einsatz und Aufbau des verwendeten SFM.....	39
3.2.3	Messartefakte und Störungen in der SFM Untersuchung.....	40
3.2.4	Konzentrationseinstellung für verdünnten Salzsäure.....	44
4	Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse	46
4.1	Spaltflächen.....	46
4.2	Qualitative Auswertung der Ätzfiguren.....	47
4.2.1	Entstehung der typischen Ätzfiguren.....	47
4.2.2	Abweichende häufige Ätzgrubenformen.....	50
4.2.3	Verteilung und Anordnungen von Ätzgruben.....	52
4.2.4	Vergleich der Ätzfiguren für verschiedene Säuren.....	57
4.2.4.1	Auflösungskinetik und Mechanismusvergleich.....	60
4.2.4.2	Ditrigonale Ätzgruben.....	63
4.2.4.3	Terrassierung von Ätzgrubenseitenwänden.....	65
4.2.4.4	Bildung von Whiskern und Erhebungen.....	67
4.2.4.5	Kontaktinduzierte Bildung von Niederschlägen.....	68

4.3	Quantitative Auswertung der Ätzgruben	71
4.3.1	Seitenlängen von Versetzungsätzgruben	71
4.3.2	Geometrische Zusammenhänge	72
4.3.3	Spitze Ätzgruben.....	74
4.3.4	Ätzgruben mit flachem Boden	78
4.3.5	Spitze Ätzgruben mit Knick in den Seitenwänden	81
4.3.6	Modell zur Entwicklung von Ätzgruben.....	82
4.3.7	Entstehung von Ätzgrubenreihen neben Spaltstufen	84
5	Zusammenfassung	87
6	Abbildungsverzeichnis	90
7	Literaturverzeichnis	95
8	Anhang	99
9	Konferenzbeiträge	110
10	Danksagung	111

1 Einleitung

Auf Kristalloberflächen, die in bestimmte Lösungen getaucht werden, entwickeln sich symmetrische Vertiefungen, sogenannte Ätzgruben. Seit Mitte des 19. Jahrhunderts kennt man einen Zusammenhang zwischen der Geometrie dieser mikroskopisch kleinen Ätzgrübchen und der Makrosymmetrie des Kristalls. Dies war eine der ersten Methoden zu der genaueren Bestimmung der Kristallklassen. Die Kantenrichtungen der Ätzgruben liefern Aufschluss über die kristallographischen Orientierungen in einem Kristall. Das Aufkommen der Röntgenstrukturanalyse verdrängte jedoch diesen Anwendungszweig der Ätzfigurenanalyse, denn Röntgenbeugung vermag noch viel detaillierter Informationen über den Aufbau eines Kristalls zu geben. Aber nicht nur die Symmetrie und Orientierung von Ätzgruben verrät etwas über die Natur der Kristalle, sondern auch die Anzahl der Ätzgruben birgt Informationen. Die sogenannte Ätzgrubendichte (EPD - etch pit density, Ätzgrubendichte) ist ein Qualitätsmaß für verschiedene mechanische und optische Eigenschaften von Kristallen. Die EPD hängt mit der Anzahl der Versetzungen (das sind linienartige, eindimensionale Defekte) zusammen. W. C. Dash konnte 1958 mit Ätzlösungen die Herstellung versetzungsfreien Siliziums demonstrieren, was bis heute die Grundlage für die Halbleitertechnologie bildet.¹ Zur Qualitätsprüfung durch Ermittlung der Versetzungsdichte durch die Ätzanalyse findet die Ätzfigurenuntersuchung heute weiterhin vielfach Anwendung.

Die vorliegende Arbeit wendet diese Ätzfigurenanalyse für Calciumdifluoridkristalle an. Diese Kristalle werden für die Herstellung von Fluoritlinsen verwendet und die Ätzfigurenuntersuchung ist heutzutage das gängige Verfahren zur Qualitätsbestimmung dieser Linsen. Dabei sollen die Ätzgruben möglichst klein sein, damit die hochwertigen Linsen möglichst wenig nachpoliert werden müssen. Bisher war das effektivste Untersuchungsverfahren eine lichtmikroskopische Beurteilung, aber höher auflösende Oberflächenuntersuchungsmethoden erlauben eine genauere Betrachtung.

In dieser Arbeit wird die Untersuchung mit dem Rasterkraftmikroskop (auch atomic force microscope - AFM genannt) durchgeführt. Dieses wurde von G. Binnig 1986 entwickelt, der auch den Nobelpreis für das Rastertunnelmikroskop erhielt.² Dieses Gerät ermöglicht höchstauflösende Strukturuntersuchungen auf isolierenden Material-

1 Einleitung

oberflächen. Diese Arbeit setzt sich mit den Möglichkeiten der Rasterkraftmikroskopie zur Untersuchung von geätzten Fluoritoberflächen auseinander.

In den folgenden Kapiteln werden Theorie, Experiment und Diskussion zum Thema behandelt. In Kapitel 2 wird das Untersuchungsmaterial Fluorit hinsichtlich seiner kristallinen Struktur und seinem Einsatz als Linsenmaterial vorgestellt. Zum Verständnis seiner Eigenschaften werden Kristalldefekte mit dem Schwerpunkt auf Versetzungsdefekte erörtert und die Methode der Ätzung genauer betrachtet. Kapitel 3 wendet sich dann den experimentellen Belangen dieser Arbeit zu. Dieses umfasst den gesamten Weg von der Probenpräparation bis zur Rasterkraftmikroskopischen Untersuchung. Das folgende Kapitel 4 diskutiert die experimentell gewonnenen Daten. Dieses umspannt die Untersuchung der ungeätzten Probe sowie eine qualitative und quantitative Analyse der geätzten Fluoritoberflächen. Der Erkenntnisgewinn durch diese Arbeit wird in Kapitel 5 zusammengefasst. Für eine bessere Übersicht befindet sich in Kapitel 6 ein Abbildungsverzeichnis mit weiteren Informationen wie z.B. Ätzbedingungen oder Quellenangaben und in Kapitel 7 das Literaturverzeichnis.

2 Grundlagen

Das Ätzen von Fluoritproben und die anschließende Untersuchung mit dem Rasterkraftmikroskop berührt verschiedene Themenbereiche. Zum Verständnis des Verfahrens und der Ergebnisse werden in diesem Kapitel die grundlegende Konzepte erörtert. Zuerst wird das Probenmaterial Fluorit betrachtet und anschließend werden Kristalldefekte diskutiert, da diese die Qualität des Materials bestimmen. Der Schwerpunkt liegt dabei bei den sogenannten Versetzungsdefekten und deren Untersuchung mittels Ätzgrubenstudie. Um die physikalisch chemischen Details dieses Verfahren zu verstehen wird nachfolgend der Lösevorgang diskutiert.

2.1 Calciumdifluorid

Fluorit, genauer kristallines Calciumdifluorid (CaF_2), ist das Probenmaterial dieser Arbeit. In der Natur hat das Mineral häufig extrinsische Verunreinigungen (also weitere Elemente neben Calcium und Fluor) welche den Kristall farbig erscheinen lassen (gelb, blau, grün oder violett). Für unsere Zwecke verwenden wir nur hochreines synthetisch hergestellte reine Fluoritkristalle, die mittels des Czochralski- oder Stockbargerverfahren gezogen werden.

2.1.1 Kristallstruktur von Fluorit

Fluorit ist kristallin aufgebaut, d.h. kleine Einheiten der Struktur wiederholen sich periodisch in den drei Raumrichtungen. Die kleinste mögliche Einheit wird durch eine sogenannten Einheitszelle oder Elementarzelle dargestellt. Für Fluorit ist diese Elementarzelle kubisch und hat eine Kantenlänge von $a = 546 \text{ pm}$ (Abb. 2.1.1). In ihr sind vier Calciumionen und acht Fluoridionen enthalten. Dabei sind Calciumionen kubisch von 8 (Koordinationszahl 8) Fluorionen umgeben und Fluorionen tetraedrisch von 4 (Koordinationszahl 4) Calciumionen umgeben. Dies entspricht einer sogenannten kubisch dichtesten Kugelpackung von Calciumionen, in der alle Tetraederlücken von Fluoridionen besetzt sind.

Alternativ kann die Fluoritstruktur auch als Folge von F^- - Ca^{2+} - F^- Schichten (sogenannte Trippellagen) aufgefasst werden, die in (111) Ebenen gestapelt werden. Diese Beschreibung ist pragmatisch, denn dies ist die natürliche Spalttrichtung, d.h. durch

2 Grundlagen

mechanische Krafteinwirkung können Fluoritkristalle geteilt werden und die Spaltfläche entspricht dieser Ebene. Zwischen diesen Fluorlagen ist die Grenzflächenenergie minimal. Fluorit zeigt allerdings auch eine gewisse Spaltbarkeit entlang $[110]$, aber keine entlang $[100]$. Die Bevorzugung für die Spaltung in der (111) Ebene erklärt sich über die geringere Anzahl von Bindungen die pro Elementarzelle gebrochen werden müssen (4,62 Bindungen für die (111) und 5,67 für die (110) Ebene).³

Die Oberfläche besitzt senkrecht zu ihr eine c_3 -Drehachse, d.h. durch eine Drehung um 120° lässt sie sich wieder in sich selbst überführen (Abb. 2.1.1 rechts).

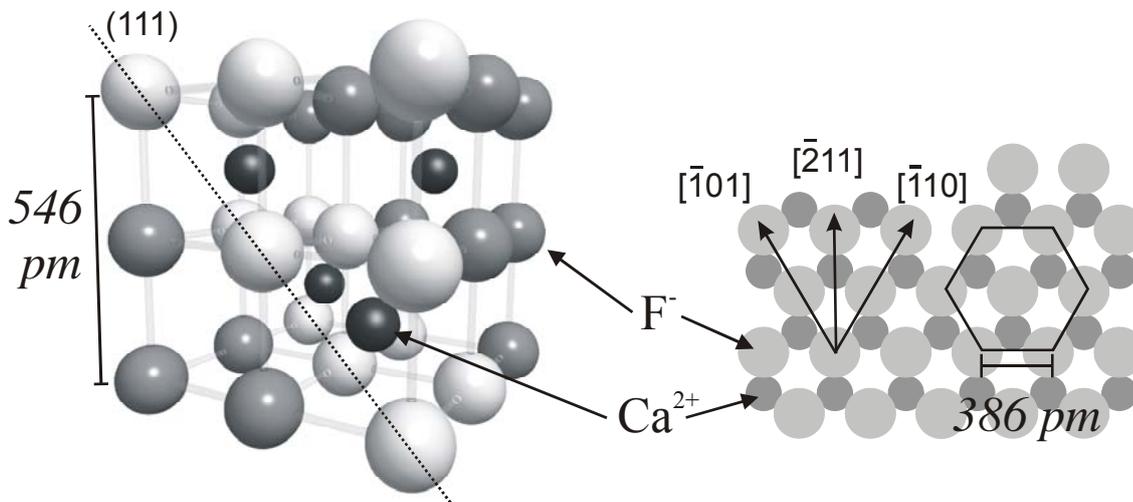


Abb. 2.1.1

Links: Einheitszelle der Fluoritstruktur - Rechts Struktur der (111) Oberfläche
Große Kugeln entsprechen den Fluoridionen, kleine den Calciumionen. Die hellen Fluoridionen auf der linken Seite bilden zwei (111) -Ebenen, die zusammen mit den dazwischenliegenden Calciumionen eine sogenannte Trippellage (F-Ca-F) bilden. Die Gitterkonstante ist 546 pm (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$). $[101]$, $[211]$ und $[110]$ sind Richtungen auf der Fluoritoberfläche. Die Fluoratome bilden ein hexagonales Gitter, mit einer Abstandslänge von 386 pm.

2.1.2 Fluorit als Linsenmaterial

In der Mikroelektronik werden integrierte Schaltkreise durch ein lithographisches Verfahren hergestellt. Dieses beinhaltet einen Belichtungsprozess, bei dem energiereiches Laserlicht durch ein Linsensystem auf präparierte Siliziumscheiben gestrahlt wird. Die Verkleinerung von Schaltkreisen ermöglichte die Entwicklung von höheren Speicherdichten und geringeren Taktzeiten in Computerchips.⁴

Eine Miniaturisierung der Schaltkreise wird erreicht durch Verwendung von Licht mit kleineren Wellenlängen. In der Lithographie wurde früher mit sichtbarem Licht von 436 nm gearbeitet und die Entwicklung ging über UV-Licht mit 248 nm zu nun tiefem UV-Licht mit 193 nm Wellenlänge. Allerdings sind nur wenige Materialien transparent im UV-Bereich, so dass gewöhnliches Glas nicht verwendet werden kann. Nur sehr spezielles Quarzglas lässt UV-Licht bis 155 nm passieren (bei ca. 85 % Transmission für 155 nm). Linsen aus Calciumfluoridkristall weisen sehr gute Transmissions-eigenschaften für Wellenlängen von 130 nm bis 9.5 μm auf⁵ und eignen sich daher für den Einsatz im DUV (tiefer UV) Bereich sowie für Excimerlaser und Infrarotoptiken.⁶ Allerdings stellt die laserlithographische Herstellung von kleinsten Strukturen zusätzliche Materialanforderungen an die Fluoritlinsen. Kleinste extrinsische Defekte (kristallfremde Stoffe wie z. B. Sauerstoff) beeinflussen insbesondere im DUV-Bereich stark die Qualität.⁷ Ein Ansatz für eine Lösung könnte sein, dass bestimmte Zusätze wie Zinkfluorid verwendet werden, das die UV-Transmissionseigenschaft unterhalb 190 nm deutlich verbessert.⁸

Die Leistungsgrenze für CaF_2 Linsen beim Einsatz in der DUV-Lithographie ist gegeben durch die Schwelle für die Laserleistung, ab der eine Schädigung auftritt (Laser-Damage-Threshold). Maßgeblich für den individuellen Grenzwert der Linsen sind Defekte auf und nahe der Oberfläche besonders bei kleinen Wellenlängen.^{5, 9-11}

Diese Defekte sind insbesondere intrinsischer Natur, weshalb Analysen zur Untersuchung auf Fremdverunreinigungen keinen Aufschluss geben können. Auch verursachen intrinsische Defekte wie Versetzungsdefekte (dazu mehr im nächsten Kapitel) Doppelbrechung im DUV.¹²⁻¹⁴ Diese führen zu einer inhomogenen Ausleuchtung der Belichtungsmaske bei der Lithographie.

2.2 Kristalldefekte

Ein Kristall ist definiert als eine periodische räumliche Anordnung von Bausteinen. In einem realen Kristall treten immer Abweichungen in dieser Anordnung auf, die Defekte genannt werden. Diese Defekte können durch ihre dimensionalen Ausdehnungen eingeteilt werden. Punktuelle Gitterfehler, wie z.B. Atome auf falschen Gitterplätzen, sind 0-dimensionale Defekte. Eindimensionale lineare Defekte treten in Form von sogenannten Versetzungen auf. Zweidimensionale Defekte sind flächenartig und

2 Grundlagen

erscheinen beispielsweise als Stapelfehler. Dreidimensionale Defekte begegnen uns als sogenannte Fremdkörperausscheidungen oder auch in Form von Leerräumen (Voids).

Defekte lassen sich ferner in extrinsischer und intrinsischer Art einteilen, wobei extrinsische Defekte ihre Ursache durch kristallfremde Bausteine haben. Für Fluorit ist z.B. Sauerstoff im Kristallkörper ein extrinsischer Defekt. Intrinsische Defekte wie Versetzungen sind allein durch Fehler des Gitters begründet und lassen sich daher auch nicht durch chemische Stoffanalytik nachweisen. Doch gerade diese Fehler im perfekten Kristallkörper bestimmen viele Eigenschaften, wie z.B. plastisches und optisches Verhalten.

2.2.1 Versetzungen

Versetzungen sind linienartige, intrinsische Defekte in einem realen Kristall. Sie sind wichtiger Gegenstand in der Kontinuumsmechanik, welche das Verformungsverhalten von regelmäßig (daher kontinuierlich) aufgebauten Körpern unter Krafteinwirkung betrachtet. Ist diese Formveränderung reversibel so bezeichnet dies ein elastisches Verhalten, verändert sich die Form dauerhaft so ist dies kennzeichnend für ein plastisches Verhalten. Je nach Material wirken kleinere Kräfte elastisch und bei größeren Kräften findet plastische Verformung statt. Plastische Verformung bedeutet die irreversible Deformation eines Festkörpers, der in unserem Fall ein realer Kristall ist. Um die Größenordnung der dazu notwendigen Kräfte richtig zu beschreiben, lieferten Orowan¹⁵, Taylor¹⁶ und Polanyi¹⁷ 1934 die theoretischen Grundlagen und definieren Versetzungen als fundamentale Kristalldefekte. Bei der plastischen Verformung werden Versetzungen gebildet und bewegt. Ohne Versetzungsdefekte würden Materialien viel spröder sein und größere Kräfte müssten aufgewendet werden um sie plastisch zu verformen. Zwei Jahrzehnte später (1956) konnte Hirsch erstmals mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) Versetzungen direkt beobachten.¹⁸ Die direkte Abbildung eines Versetzungsdefekts auf einer Oberfläche gelang erst 2005 mit einem Rastertunnelmikroskop.¹⁹

Versetzungen bilden sich üblicherweise bereits während des Kristallwachstums. Dabei übertragen sich Versetzungen aus dem Kristallimpfling in den neuen Kristall. Wird ein Kristall frisch aus einer heißen Schmelze gezogen, verursacht der Temperaturgradient mechanische Spannungen, welche die Versetzungen entstehen lassen. Nach der

Herstellung des Festkörpers kann die Versetzungsdichte durch plastische Verformung weiter erhöht werden.

Die Versetzungsdichte ist definiert über die Gesamtlänge aller Versetzungen in einem Volumen ($[\rho] = \text{cm}/\text{cm}^3$) und kann gleichwertig auch als Anzahl von Versetzungslinien pro Flächeneinheit ($[\rho] = \text{cm}^{-2}$) verstanden werden.

Beispiele:

Versetzungsfreies Silizium (Basismaterial für die Chipindustrie): $\rho = 0 \text{ cm}^{-2}$

„Gute“ Einkristalle (im Labor gezüchtete): $\rho = (10^3 - 10^5) \text{ cm}^{-2}$

Normale Einkristalle (und Polykristalle): $\rho = (10^5 - 10^9) \text{ cm}^{-2}$

Stark verformte Kristalle: $\rho = (10^9 - 10^{12}) \text{ cm}^{-2}$

Geschmiedete Metalle ρ bis 10^{15} cm^{-2}

Plastische Deformation erzeugt mobile Versetzungen, die sich durch den Kristall bewegen und mit anderen Defekten wechselwirken. Bei der Stahlhärtung wird durch Zugabe von Kohlenstoff die Mobilität der Versetzungen blockiert. Die Festigkeit von Körpern nimmt bei sehr hoher Versetzungsdichte zu, daher wird beim Kaltschmieden die Versetzungsdichte stark erhöht. Durch Wechselwirkungen der Versetzungen miteinander entstehen Versetzungsknoten, welche die Bewegungen von Versetzungen blockieren und dadurch das Material härten.²⁰

Aufbau von Versetzungen

In einem Kristallgitter sind die einzelnen Gitterplätze nicht völlig starr, sondern vergleichbar mit einem Modell aus elastischen Federn können diese Kristallbausteine unter Krafteinwirkung abweichende Positionen einnehmen. Ein Versetzungsdefekt bedeutet entlang einer Linie eine Verzerrung des Idealgitters. Die Richtung und Größe der Verzerrung entspricht dem sogenannten Burgersvektor, der sich durch einen Burgersumlauf ermitteln lässt (Abb. 2.2.1). Der Burgersumlauf entspricht dem Abschreiten eines Weges um eine Versetzung herum, wobei von einem willkürlichen Startpunkt aus um die Versetzung herum von Gitterposition zu Gitterposition im Uhrzeigersinn gegangen wird. Dieser Umlauf wird mit einem (nicht verzerrten) Idealgitter verglichen und die Abweichung zwischen den beiden Umläufen ist der

2 Grundlagen

Burgersvektor.

Beim Vergleich zwischen Richtung des Burgersvektor und der Versetzungslinie ergeben sich zwei Grenzfälle, den der parallelen oder den der senkrechten Orientierung zueinander. Der parallele Fall wird Schraubenversetzung genannt und der senkrechte Stufenversetzung. Im allgemeinen Falle ist der Winkel zwischen Versetzungslinie und Burgersvektor willkürlich und man spricht von einem gemischten Schrauben- und Stufencharakter. Abb. 2.2.2 zeigt eine gekrümmte Versetzungslinie, die aufzeigt, dass der Stufen-Schrauben-Charakter an jedem einzelnen Punkt der Linie unterschiedlich ist. Eine auf einer Oberfläche endenden Versetzungslinie mit Schraubencharakteranteil wird immer von einer Stufe begleitet und ein Stufencharakteranteil verursacht einen inneren Tunnel.

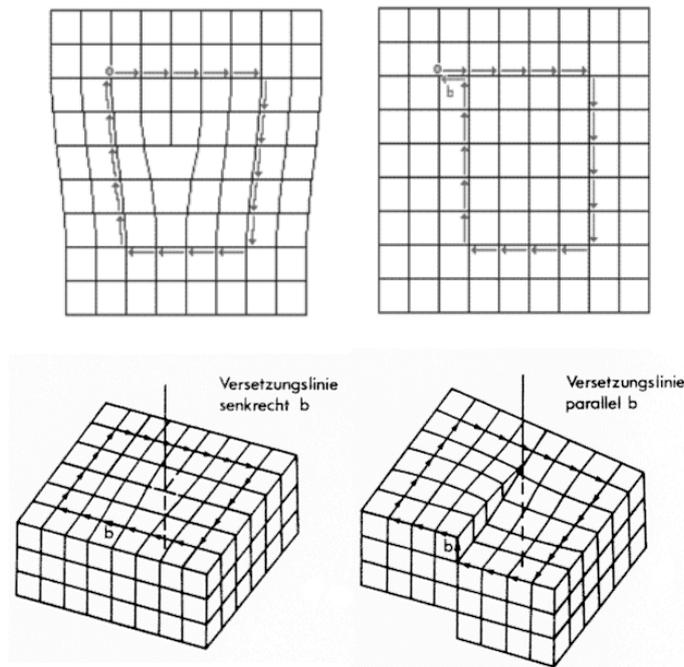


Abb. 2.2.1

Oben links: Burgerskreislauf für eine Stufenversetzung; rechts dazu das Referenzgitter mit dem Burgersvektor. Unten links: Burgersumlauf um eine Stufenversetzung. Unten rechts: Burgersumlauf um eine Schraubenversetzung

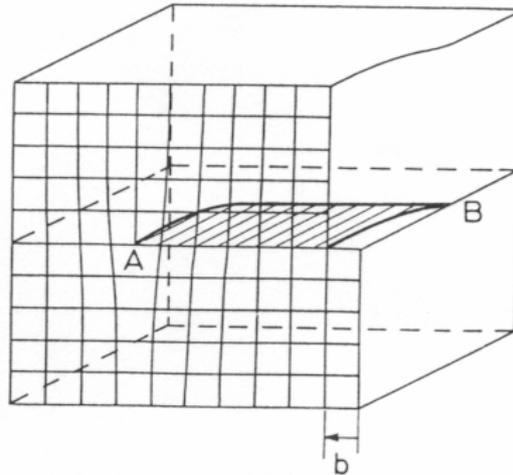


Abb. 2.2.2

Eine gekrümmte Versetzung AB, die einen gemischten Schrauben- und Stufencharakter hat. Am Punkt A hat sie reinen Stufencharakter und am Punkt B reinen Schraubencharakter. Bei B erscheint zudem eine Stufenkante auf der Oberfläche.

Geometrische Struktur von Versetzungen

Die meist gekrümmten Versetzungslinien enden nicht abrupt im Kristallfestkörper, sondern an der Oberfläche oder an einer inneren Grenzfläche (Korngrenze oder Phasengrenze). Versetzungen können zudem geschlossene Schleifen bilden oder sogenannte Versetzungsknoten formen. Für Versetzungsknoten gilt, dass die Summe aller Burgersvektoren aller Teilversetzungen gleich Null ist (Abb. 2.2.3). Versetzungsknoten können durch Wechselwirkungen von verschiedenen Versetzungslinien miteinander entstehen und verändern dadurch die Mobilität der Versetzungen.²¹

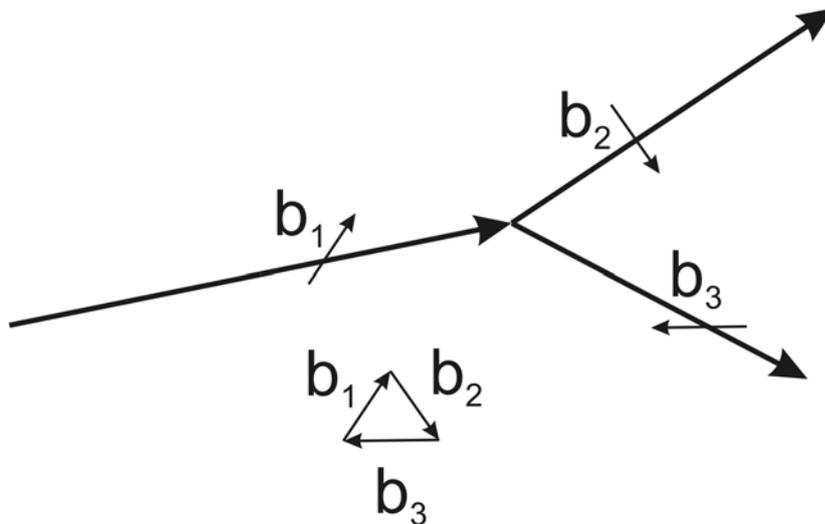


Abb. 2.2.3

Drei Versetzungslinien mit ihren Burgersvektoren b_1 , b_2 , b_3 bilden einen Versetzungsknoten. Der Burgersvektor in einem Teil des Versetzungsknotens bleibt in den zwei anderen Zweigen erhalten: $b_1 + b_2 + b_3 = 0$.

Nachweis von Versetzungen

Zur Beobachtung der Versetzungsdefekte werden vielfältige Methoden eingesetzt.²² Die Hauptrichtung ist durch mikroskopische Untersuchungen der Oberfläche Austrittspunkte von Versetzungen zu identifizieren. Eine andere Untersuchungsrichtung ist die „Dekorationsmethode“ welche durch Herstellung eines transparenten Kristalls mit markierenden Fremdmaterial (z.B. Natriumatome in transparenten NaCl Kristall²³), die Versetzungen direkt sichtbar macht und betrachten lässt.

Durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden Versetzungsdefekte und andere Kristalldefekte wie Stapelfehler und Korngrenzen unmittelbar untersucht indem die Streuung eines Elektronenstrahls an Defekten beobachtet wird. TEM ist für viele Materialien geeignet aber benötigt sehr dünne Proben (weit unter $5 \mu\text{m}$) und Hochvakuumbedingungen. Mit Röntgenbeugung können dickere Proben untersucht werden, allerdings mit einer schlechteren Auflösung.

Identifikation von Versetzungen durch Ätzgruben

Für die mikroskopische Untersuchung der Oberfläche zur Versetzungsanalyse wird die Probe chemisch, thermisch oder elektrolytisch behandelt, um die Austrittspunkte der Versetzungen zu kennzeichnen. Dabei wird bei diesen Behandlungen die Oberfläche

angegriffen und an den Versetzungen erfolgt die Auflösung schneller, wodurch sich charakteristische Ätzgruben entwickeln. Der Grund für die schnellere Auflösung liegt an der durch die Versetzung verursachten Gitterverzerrung und des erzeugten Spannungsfeldes. Zusätzlich bedingt ein Schraubencharakter von Versetzungen Stufenkanten auf der Oberfläche, die durch ihre exponierte Lage bevorzugt angelöst werden. Auch können in Versetzungen angereicherte Verunreinigungen die Auflösungsgeschwindigkeit erhöhen. Die so gebildeten Ätzgruben können mittels eines mikroskopischen Verfahrens dann identifiziert werden. Eine Reihe von Arbeiten bestätigen eine eins-zu-eins Korrespondenz zwischen Versetzungen und Ätzgruben, z.B. durch Vergleich von Ätzgruben an einer Korngrenze und Röntgenstrahlenbeugung.²⁴ Ein weiteres Argument für den Zusammenhang zwischen Ätzgruben und Versetzungen ist, dass die Ätzmuster von gegenüberliegenden Spaltflächen eine eins-zu-eins Korrespondenz der spitzen Ätzgruben zeigen. Das heißt die relative Anordnung der Ätzgruben zueinander ist auf beiden Spaltflächenseiten eines Kristalls gleich. Leichte Abweichungen durch fehlende Ätzgruben von gegenüberliegenden Seiten werden durch Versetzungslinien erklärt die in der Nähe der Spaltebene gebogen sind.²⁵ Als Mikroskope dienen dazu einfache Lichtmikroskope oder Interferenzmikroskope. Rastermikroskopische Methoden wie die Rastertunnelmikroskopie oder die Rasterkraftmikroskopie werden erst seit jüngster Zeit eingesetzt um die Ätzgruben sichtbar zu machen.²⁶

2.3 Ätzen von Calciumdifluorid

Chemischer Auflösevorgang

Das Eintauchen eines Festkörpers in ein Lösemittel führt dazu, dass physikalische Prozesse und chemische Reaktionen eintreten, die im allgemeinen Sprachgebrauch als Auflösungsvorgang verstanden werden. Bei der vollständigen Auflösung eines Festkörpers verwandelt sich aus physikalisch-chemischer Sicht ein zu Beginn heterogenes Phasengemisch in eine homogene Phase. Die Oberfläche des Festkörpers ist dabei die Phasengrenze zu dem benachbarten Medium, und die Details seiner Oberflächenstruktur beeinflussen die Kinetik der Auflösung. Das Einbringen eines Festkörpers in eine Lösung führt zu einem thermodynamischen Ungleichgewicht zwischen dem Festkörper und dem Medium, das ein chemisches Potential verursacht.

2 Grundlagen

Bis dieses chemische Potential abgebaut ist und ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Phasen eintritt verursacht es Veränderungen wie Kristallwachstum oder Kristallauflösung. Bei der Auflösung werden nicht nur Festkörperbausteine herausgelöst, sondern bedingt durch lokale Schwankungen im chemischen Potential, anderenorts wieder eingebaut. Also auch bei der Auflösung spielen Kristallwachstumsprozesse eine wichtige Rolle, und die Mechanismen der Auflösung von Festkörpern finden sich auch beim Kristallwachstum wieder. Ist die benachbarte Phase eine Gasphase, so ist dieses Gleichgewicht durch den Druck bestimmt, im Falle einer flüssigen Phase durch die Konzentrationen, der in ihr gelösten Stoffe. Die physikalischen Prinzipien sind für verschiedene Systeme gleich, doch unterscheiden sich die Größenordnungen für die zugrundeliegende Prozesse so stark, dass bei der Auflösung unterschiedliche Mechanismen dominieren. Die Größenordnungen variieren nicht nur für unterschiedlichen Medien, sondern hängen auch von der Temperatur ab. So beträgt z.B. die durchschnittliche Diffusionsstrecke eines Teilchen auf einer Siliziumoberfläche bei Raumtemperatur nur einige Nanometer, doch bei 650 °C ist sie im Mikrometerbereich. Bei Raumtemperatur werden Atome irreversibel an Stufen gebunden, hingegen können Atome bei 650 °C wieder abgelöst werden, was z.B. zu einem bevorzugten Wachstum von großen Inseln auf Kosten kleinerer führt.²⁷

Ätzung

Ätzung bezeichnet Oberflächenreaktionen, die den Festkörper angreifen. Im Prinzip sind Lösungsvorgänge Phasengrenzreaktionen, bei denen eine feste Phase mit einer benachbarten (untersättigten) Phase reagiert. Das reaktive Medium, üblicherweise die untersättigte Phase, kann dabei in ganz unterschiedlicher Weise auftreten. Neben dem „nassen Ätzen“ gibt es das „thermische Ätzen“ (Verdampfung in ein Vakuum oder Fremdgas), das „Ionenätzen“ (Oberflächenbeschuss mit geladenen Teilchen) und das elektrochemische Ätzen (durch das Anlegen einer Spannung). Die Veränderungen auf den Oberflächen mit unterschiedlichen Ätzmethoden haben gemeinsame Charaktermerkmale, da die strukturbestimmenden Prinzipien gleich sind. So haben beispielsweise mechanisch polierte Calciumfluoridoberflächen Ähnlichkeit mit chemisch geätzten.

2.3.1 Thermodynamische Betrachtung zur Auflösung

Die chemische Gesamtreaktion mit festen Salzen in wässrigen Lösungen lässt sich wie folgt als Gleichgewicht zweier Grenzfälle formulieren:



Auf der linken Seite steht der Festkörper $M_y X_{z(s)}$ und auf der rechten Seite die vom Festkörper losgelösten und hydratisierten Ionen ($M_{(aq)}^{z+}$ und $X_{(aq)}^{y-}$). Energetisch muss hierfür zum einem Energie zur Zerlegung des Kristallgitters ($E_{\text{Gitterenergie}}$) aufgewendet werden und zum anderen gewinnt das System Energie durch die Bildung einer Hydrathülle um die Ionen Hydratationsenergie ($E_{\text{Hydratation}}$) und durch die Entropiezunahme (ΔS).

Eine Auflösung findet statt, wenn dabei die Gibbssche freie Energie ΔG kleiner als Null ist:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Wobei ΔH die Reaktionsenthalpie mit $\Delta H = E_{\text{Gitterenergie}} - E_{\text{Hydratation}}$ ist.

Im Falle für Calciumdifluorid ist das Gleichgewicht stark auf die linke Seite verschoben, da hier ein schwerlösliches Salz vorliegt:



Das Gleichgewicht kann über das Massenwirkungsgesetz ausgedrückt werden:

$$K = [Ca_{(aq)}^{2+}] [F_{(aq)}^{-}]^2 / [CaF_2]$$

Da die Konzentration des sehr schwerlöslichen CaF_2 im Lösungsgleichgewicht nur unwesentlich geringer ist als zu Beginn der Reaktion, wird die Gleichgewichtsgleichung zum Löslichkeitsprodukt vereinfacht:

$$L = [Ca_{(aq)}^{2+}] [F_{(aq)}^{-}]^2 = 3.2 \cdot 10^{-11} \text{ (mol/l)}^3$$

2 Grundlagen

Bei der Reaktion mit (starken) Säuren kann die Gleichgewichtsbildung beeinflusst werden, indem Fluoridionen mit Protonen wiederum eine Gleichgewichtsreaktion eingehen:



(Austreibung einer schwachen Säure mit einer stärkeren)

Die dabei gebildete Flusssäure ist eine schwache Säure, die wegen ihrer geringen Molekülmasse bei höheren Temperaturen aus der Lösung abdampft und somit das Gleichgewicht für die Gesamtreaktion der Auflösung nach rechts verlagert.

Triebkraft für diese Reaktion ist die Ausbildung eines chemischen Potentials $\Delta\mu$ gegeben durch die Untersättigung im Lösungsmittel gegenüber dem zu lösenden Stoff.

$$\Delta\mu = - R T \ln (c / c_0)$$

T: Temperatur in K

R: Gaskonstante

c: Konzentration des gelösten Stoffs in der Lösung

c_0 : Konzentration bei Sättigung

Diese rein thermodynamische Betrachtung sagt zwar voraus, ob Auflösung prinzipiell möglich ist, vermag aber nicht zu sagen wie schnell und auf welche Weise die Auflösung stattfindet. So würde z.B. Aluminium mit Wasser zu wasserlöslichem Aluminiumhydroxyd reagieren, doch durch Ausbildung einer Passivierungsschicht (schwerlösliches, wenig reaktives Aluminiumoxid) wird die Reaktion effektiv gestoppt.

Um den Mechanismus des Lösungsprozesses zu beschreiben, werden im folgenden die Fest-/Flüssiggrenzschicht und die einzelnen Schritte bei der Lösungsreaktion näher betrachtet.

2.3.2 Modell der Fest/Flüssig Grenzschicht

Die Grenzschicht zwischen dem Festkörper und dem Lösemittelkörper unterscheidet sich in ihren Eigenschaften wesentlich von den jeweils reinen Phasen. Wie und wodurch

sich die Lösemittelstruktur bzw. der Aufbau dieser Grenzschicht unterscheidet, wird in diesem Kapitel diskutiert, um die darin ablaufenden Vorgänge beschreiben zu können.

Zur Erklärung der Struktur und Eigenschaften dieser Grenzschicht betrachten die EDL (electrical double layer: dielektrische Schicht) Modelle die Oberflächenladung, den elektrischen Potentialverlauf der Grenzschicht sowie eine Konzentrationsverteilung der Kationen und Anionen innerhalb einer kompakten und einer diffusen Schicht.

Oberflächenladung

Ursache für das Ausbilden einer dielektrischen Grenzschicht sind Oberflächenladungen auf der ionischen Festkörperoberfläche, die im Kontakt mit einer polaren Flüssigkeit ist. Durch die Oberflächenladung werden Ionen in der Lösung mit gegennamiger Ladung zur Oberfläche hin angezogen und Ionen gleichnamiger Ladung von der Oberfläche abgestoßen, was zu einem Konzentrationsgradienten führt.

Gitterdefekte, Oberflächenreaktionen mit Lösemittel, sowie Ionenadsorption auf Oberflächen (siehe Abb. 2.3.1) führen zu diesen lokalisierten Ladungen. Die Gesamtladung der Oberfläche rührt von der strukturell bedingten permanenten Ladung (σ_0) und der Ladung (σ_H) verursacht durch Protonierung, sowie dem Ladungsbeitrag inner- (σ_{IS}) und außersphärischer (σ_{OS}) Komplexe her. Die Summe von ($\sigma_0 + \sigma_H$) wird auch als intrinsische Oberflächenladungsdichte bezeichnet, die Summe aus ($\sigma_{IS} + \sigma_{OS}$) auch als Sternschichtladungsdichte. Somit hängt die Oberflächenladung sowohl von den Kristalldefekten wie auch von der Lösemittelzusammensetzung ab.

2 Grundlagen

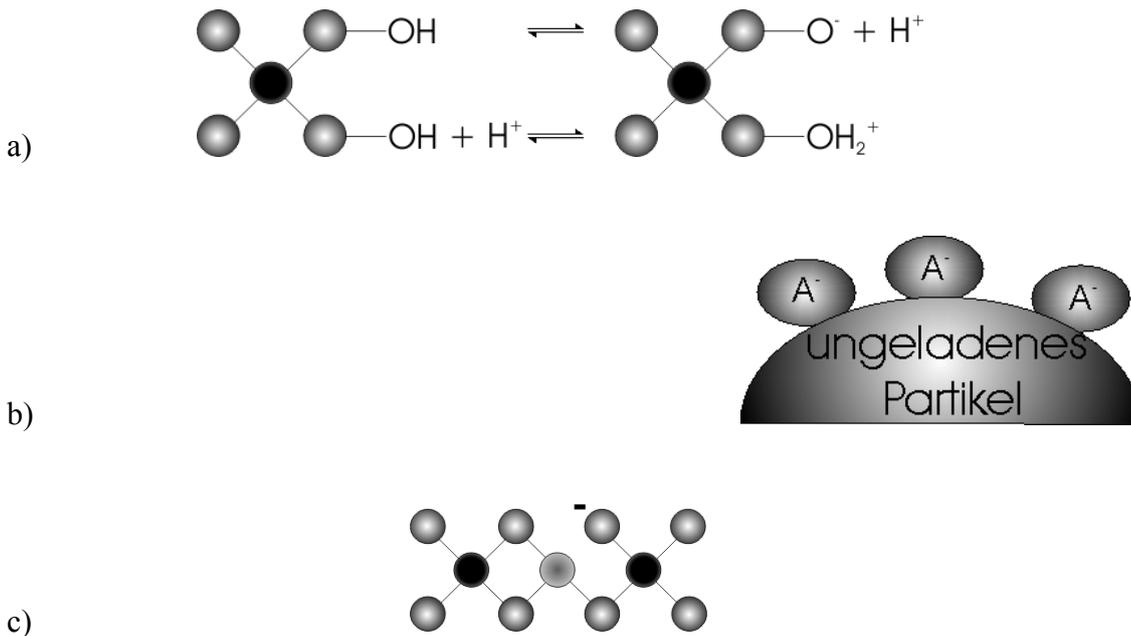


Abb. 2.3.1

Ursachen zur Ausbildung von Oberflächenladung: a) Säure-Base Gleichgewichtsreaktionen mit amphoteren Hydroxidgruppen (Ionisierung von funktionellen Gruppen) b) Van-der-Waals Adsorption von Ionen c) Gitterdefekte: das hell symbolisierte Ion in der Mitte verursacht eine permanente negative Ladung

Aufbau der dielektrische Doppelschicht

Aufgrund der Oberflächenladung richten sich polare Lösungsmittelmoleküle aus und bilden daher eine geordnete Struktur, elektrische Doppelschicht (electric double layer: EDL) genannt, die mit zunehmender Entfernung zur Oberfläche immer diffuser wird. Dieses Modell wurde von Gouy²⁸ und Chapman Anfang des 20. Jhdt. entwickelt und von Helmholtz und Stern erweitert.²⁹

In Abb. 2.3.2 wird ein EDL Modell skizziert, das verschiedene Schichten charakterisiert.³⁰ Die Null-Ebene ist die Grenze des Festkörpers zum flüssigen Medium. Direkt daran gebunden, befinden sich stark orientierte Wasserdipole, welche die primäre Wasserschicht formen.

Zusammen mit adsorbierten (inner-sphere gebundenen) Ionen bildet diese primäre Wasserschicht die innere Helmholtzschicht oder beta-Ebene.

Inner-sphere gebundene Ionen sind koordiniert (spezifisch) an die Oberfläche gebunden und im Gegensatz zu den solvatisierten Ionen, die eine vollständige Hydrathülle haben,

besitzen sie nur eine Teilhydrathülle. An die Oberfläche unspezifisch adsorbierten Ionen mit vollständiger Hydrathülle bilden zusammen mit der sekundären Wasserschicht die äußere Helmholtzschicht bzw. d-Ebene.

Ab dieser Schicht sind die Wassermoleküle zunehmend diffuser orientiert, bis das durch die Oberflächenladung erzeugte elektrostatische Potential (fast) keinen Einfluss mehr auf die Wasserstruktur hat. Die Dicke dieser diffusen Schicht ist definiert durch den Abstand, bei dem das elektrostatische Potential auf $1/e$ des Oberflächenpotentials abgesunken ist.

Der unterschiedliche Charakter der Wasserschichten nahe der Oberfläche gegenüber dem Wasserkörper drückt sich z.B. in deren Dielektrizitätskonstante ϵ aus, welche für die primäre Wasserschicht $\epsilon = 6$ und für die sekundäre Wasserschicht $\epsilon = 32$ ist, was deutlich kleiner ist als die von reinem Wasser mit $\epsilon = 78,4$.³⁰

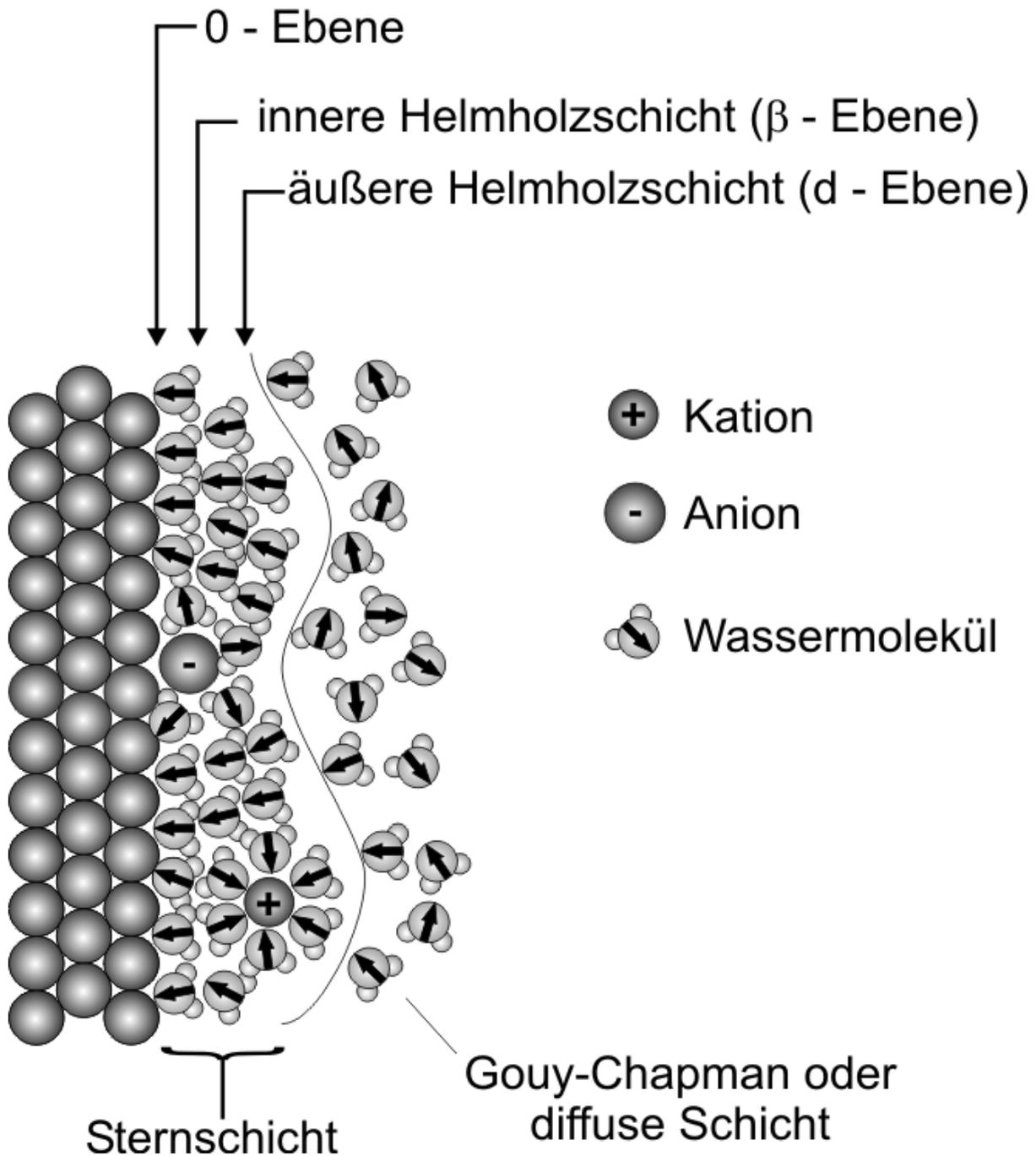


Abb. 2.3.2 Elektrisches Doppelschicht Modell (EDL) für Wasser und Ionen auf einer positiv geladenen Oberfläche. Ein Anionen ist hier spezifisch (chemisorbiert) an die Oberfläche gebunden (inner-sphere). Das Kation in der Sternschicht ist physisorbiert, also out-sphere gebunden. Ionen sind spezifisch in der inneren Helmholtzschicht auf der Oberfläche adsorbiert und sind nur teilweise hydratisiert. Weiter von der Oberfläche weg sind die Ionen vollständig hydratisiert.

Beschreibung des elektrostatischen Potentialverlaufs

Die geordneten Lösemittelmoleküle auf der Oberfläche haben andere Eigenschaften als jene im Lösemittelkörper. Durch die Oberflächenladung entsteht ein Ionenkonzentrationsgradient (Abb. 2.3.3) innerhalb der Doppelschicht, und damit ist eine Ladungstrennung verbunden (daher der Name Doppelschicht).

Der exakte Verlauf des elektrischen Potentials ist schwer zu beschreiben, da hierbei sehr viele Faktoren mitberücksichtigt werden müssen (unter anderem hydrodynamische Prozesse, die stark von der Geometrie des Versuchsaufbaus abhängen).

Die erste theoretische Beschreibung zur dielektrischen Doppelschicht erstellte Helmholtz, die besagt, dass die Oberflächenladung von adsorbierten Gegenionen vollständig ausgeglichen würde (Ladung wie bei einem Kondensator). Demnach wäre das elektrische Feld durch Oberflächenladungen auf die Dicke einer molekularen Schicht begrenzt, was durch elektrokinetische Experimente widerlegt worden ist.

Gouy und Chapman berücksichtigten zusätzlich die thermische Bewegung der Ionen, welche zur Ausbildung einer diffusen Schicht führt.³⁰

Stern schlug 1924 für die Betrachtung der Doppelschicht vor, dass diese eine innere Schicht, getrennt durch eine Ebene zur diffusen Schicht, besitzt. Das elektrische Potential innerhalb dieser Sternschicht nimmt, ausgehend von dem Oberflächenpotential ψ_0 bis ψ_d (Sternpotential oder Zetapotential) linear ab und geht dann in der diffusen Doppelschicht näherungsweise exponentiell gegen Null. Unter der Dicke dieser diffusen Doppelschicht versteht man den Abstand bei dem das elektrische Potential auf $1/e$ des Oberflächenpotentials abgesunken ist.

Das gegenwärtige Standardmodell ist das Gouy-Chapman-Sternmodell, das die elektrische Doppelschicht aus einer inneren starren sowie orientierten und einer äußeren diffusen Region aufgebaut sieht (Abb. 2.3.2 und Abb. 2.3.3). Vereinfachungen in diesem Modell entstehen durch die Behandlung von Ionen als Punktladungen, ausschließliche Betrachtung von Coulomb-Kräften und der Annahme eines homogenen Lösungsmittels.

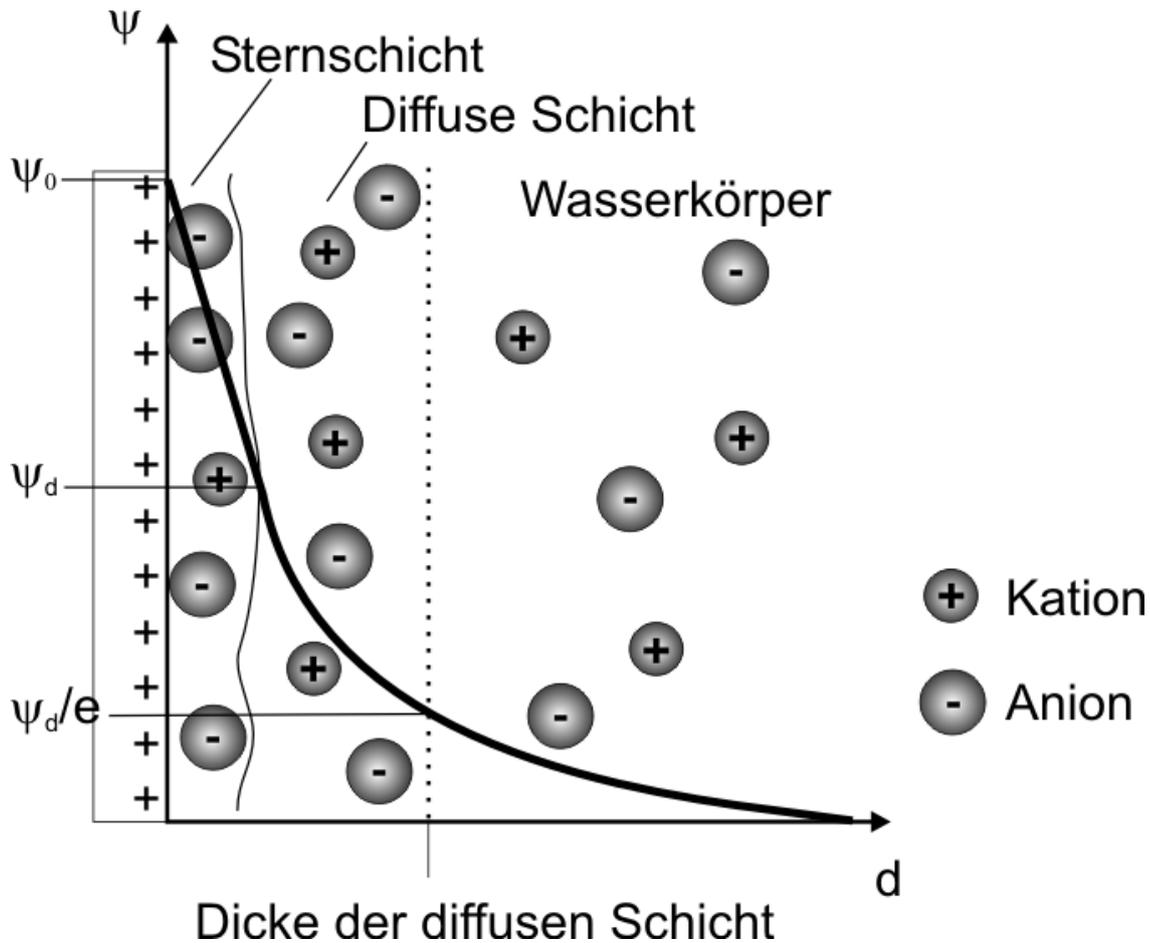


Abb. 2.3.3

Schematischer Aufbau der Grenzschicht und elektrostatischer Potentialverlauf ψ für die Sternschicht (linear) und die diffuse Schicht (exponentiell) zum Abstand d zu einer positiv geladenen Oberfläche. Der Potentialverlauf führt auch zu einem Konzentrationsgradienten von Kationen und Anionen. Das Potential ψ_d der Scherfläche, auch Zetapotential genannt, ist experimentell gut zugänglich und bestimmt elektrostatisch bedingte Teilchenwechselwirkung. Literatur: Koretsky³¹ und auch Brown (S151f³⁰).

Einfluss des pH-Wertes auf die Oberflächenstruktur von Wasser auf Fluorit

Die Grenzfläche $\text{CaF}_2/\text{H}_2\text{O}$ bei Raumdruck wurde von Becraft und Richmond mittels Summenfrequenz-IR-Spektroskopie (VSFS - Vibrational sum-frequency spectroscopy)³² untersucht, wodurch Informationen über die Bindung von Wasser bzw. OH Gruppen auf der Oberfläche gewonnen wurde. Die Oberflächenladung wird stark durch den pH-Wert beeinflusst, welche auf die Struktur der oberflächennahen Wasserschichten wirkt. Bei niedrigen pH-Werten (2.9) ist die Wassergrenzschicht über mehrere Lagen stark geordnet und die Wassermoleküle sind tetraedrisch koordiniert.

Bei neutralen pH-Werten (6-9) liegen die Wassermoleküle unorientiert vor. Im Basischen liegt wieder ein Wasserstoffbrückennetzwerk vor. Ab pH 7 und höher werden Fluoridionen durch dissoziative Reaktion mit Wasser zu Hydroxidionen ausgetauscht. Experimentelle Beobachtungen zeigten, dass diese Gleichgewichtsreaktion im Basischen durch Zugabe von Fluoridionen gemäß des Massenwirkungsgesetzes beeinflusst werden kann.³²

2.3.3 Mechanismus der Auflösung

Die Auflösung von ionischen Verbindungen besteht aus verschiedenen Teilschritten, die in chemische Reaktionen und Transportvorgänge eingeteilt werden können. Abb. 2.3.4 zeigt die wesentlichen Schritte dieses Vorgangs.

- I) Ablösung eines Bausteins von einem Gitterplatz
- II) Oberflächendiffusion der abgelösten Spezies
- III) Desorption/Adsorption
- IV) Massentransport in den Lösemittelkörper

Bei den Schritten I-III handelt es sich um Oberflächenprozesse während Schritt IV ein Massetransport in das Volumen darstellt. Die Kinetik des Auflösenvorgangs wird durch den langsamsten Schritt bestimmt, der damit geschwindigkeitsbestimmend ist. Somit laufen bei einem „massentransport-“ bzw. „volumendiffusionskontrollierten“ Auflösungsprozess die Oberflächendifusionsprozesse schnell ab verglichen mit dem Massetransport in den Lösemittelkörper hinein. Dadurch werden sich Maßnahmen, die den langsamen Massentransport beeinflussen, stark auf die Geschwindigkeit des gesamten Auflösungs Vorganges auswirken.

Im Folgenden werden die einzelnen Schritte näher erläutert.

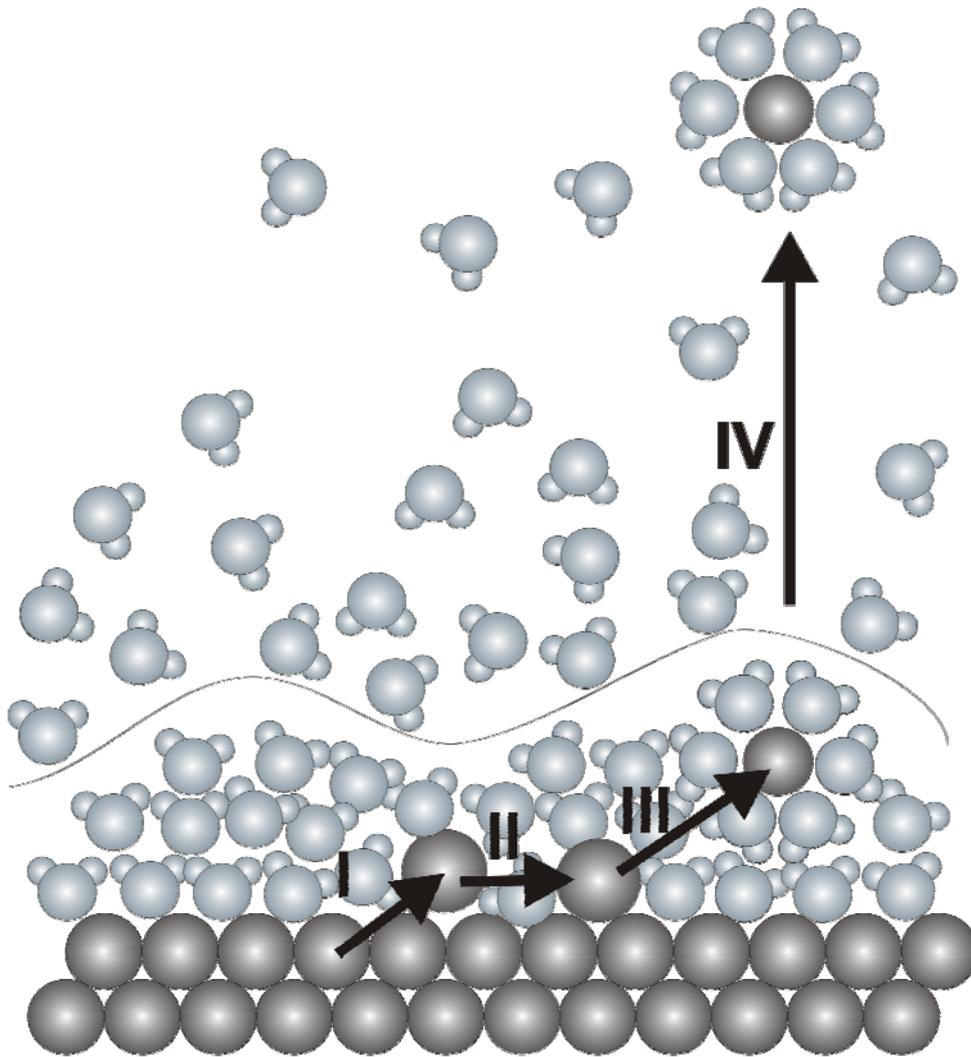


Abb. 2.3.4

Grundlegende Schritte bei der Auflösung: I Ablösung eines Gitterbausteins, II Transport auf der Oberfläche, III Adsorptions-/Desorptionsreaktionen von der Oberfläche weg, IV Transport in den Lösemittelkörper

Ablösung eines Oberflächenkristallbausteins aus seinem Gitterplatz

Bei der Auflösung von ionischen Festkörpern werden sukzessiv Bausteine aus der Oberfläche herausgelöst. Dabei wirken sich verschiedene geometrische Konfigurationen der Oberfläche unterschiedlich auf die Geschwindigkeit der Auflösung aus (Abb. 2.3.5). Je mehr Bindungen Oberflächenbausteine mit dem Festkörper haben, desto stärker sind sie gebunden.

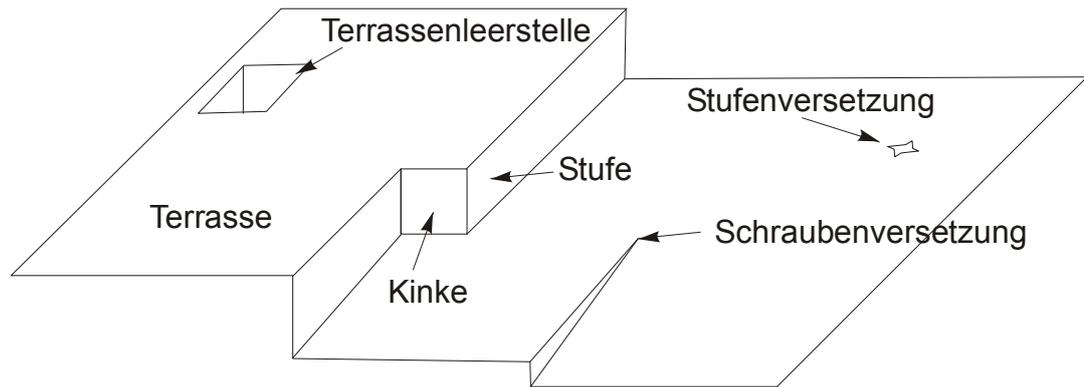


Abb. 2.3.5

Verschiedene Oberflächendefekte haben unterschiedliche lokale Auflösungsgeschwindigkeiten. Versetzungen mit Schraubencharakter haben eine Stufe auf der Oberfläche zur Folge und Versetzungen mit Stufencharakter führen zu kleinen Kanälen. Allgemein ist die Ablösung aus Kinkenpositionen schneller als aus Stufen und diese schneller als aus geschlossenen Oberflächen.

Für die Gesamtgeschwindigkeit der Auflösung spielt die Anzahl und Art der jeweiligen Defekte eine Rolle. Sehr schnell werden einfach gebundene Bausteine gelöst (Adatome), aber ihre Anzahl ist zu gering um einen bedeutenden Beitrag zur Gesamtauflösung zu liefern. An Versetzungen findet die Auflösung sehr schnell statt doch dieser Anteil ist nicht wesentlich verglichen mit der Ablösung an Kinken, Korngrenzen oder Stufen, die im Regelfall zum Hauptumsatz beitragen.³³

Aufgrund der Periodizität des Kristallgitters besitzen auch die (ebenen) Oberflächen (Facetten) eines Kristalls geordnete Strukturen. Diese kann je nach Oberflächenrichtung grundlegend eingeteilt werden in flache (F – flat), gestufte (S – stepped) und kinkenreiche (K - kinked) Oberflächen. Nach dieser Einteilung entspricht die (111) CaF_2 Oberfläche der flachen F Oberfläche. In Abb. 2.3.6 ist dieses Schema für einen sogenannten Kosselkristall (das ist ein Modell, bei dem die Gitterbausteine würfelförmig sind und Bindungen über die sechs Flächen stattfinden) dargestellt.

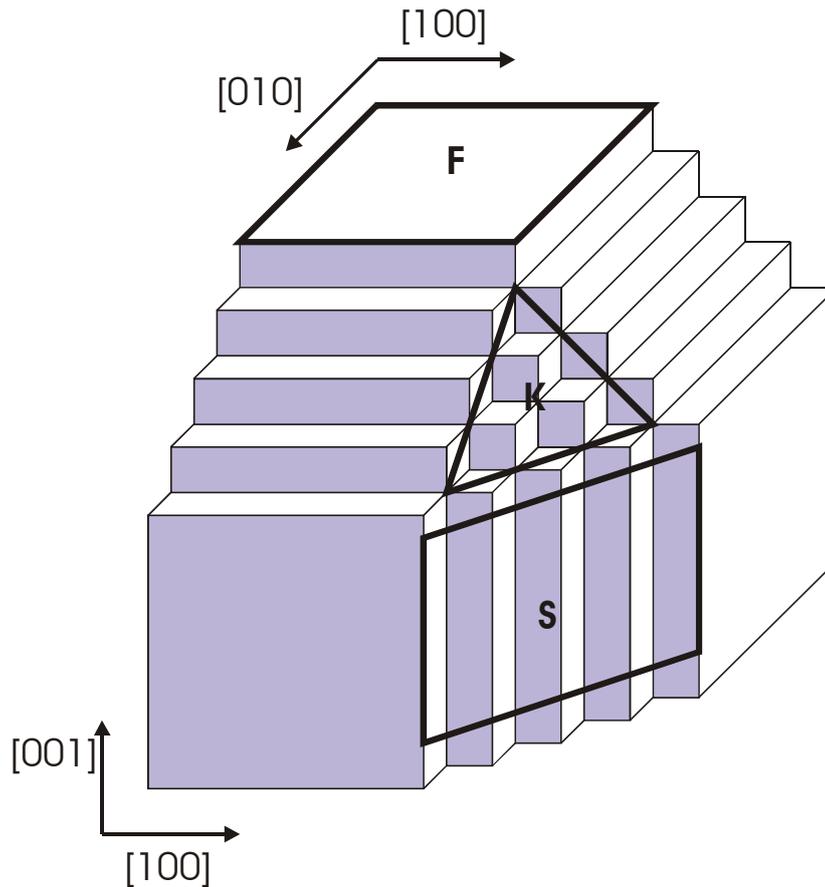


Abb. 2.3.6

Schema für Flat, Stepped oder Kinked Oberflächen auf einem Kosselkristall. Die Richtungen $[001]$, $[010]$ und $[100]$ sind die PBC-Vektoren für diesen Modellkristall. F – Flächen haben zwei, S – Flächen einen und K – Flächen keine PBC-Vektoren. Flächen mit mehr PBC-Vektoren werden langsamer aufgelöst.

Die Ablösung eines Bausteins aus einer Kinkenposition ist leicht, da Kinkenbausteine weniger stark an den Kristall gebunden sind. Die stabilsten Oberflächen sind parallel zu den Richtungen, bei denen Ketten von starken Bindungen im Kristall vorliegen. Diese Ketten werden periodische Bindungsketten (engl. PBC – periodic bound chain) genannt (vgl. Abb. 2.3.6).

Für die (111)-Calciumdifluoridoberfläche ist der PBC-Vektor in der $[110]$ -Richtung. Daher sind stabile Stufen, und somit auch der Rand von Ätzgruben, in der $[110]$ -Richtung.

Oberflächendiffusion

In diesem Kapitel werden kurz die Grundlagen der Diffusion eines einzelnen Teilchens aufgezeigt. Anschließend wird eine kurze Betrachtung über die Bedeutung von Kinken vorgestellt zur Erklärung für die Bewegung einzelner, isolierter Stufen während der Auflösung. Als letztes wird das Verhalten von Stufenzügen diskutiert.

Grundsätzliches zur Oberflächendiffusion

Auf der Oberfläche eines Kristalls in Lösung befindet sich in der Regel eine ganze Reihe unterschiedlicher Verbindungen. Diese können auf der Oberfläche wandern und auch Reaktionen eingehen. Selbst bei Gleichgewicht des Kristalls mit der flüssigen Phase findet aufgrund von Oberflächendifusionsprozessen eine kontinuierliche Oberflächenveränderung statt.

Die klassischen Differentialgleichungen zur Beschreibung der Diffusion wurden von A. Fick 1855 hergeleitet. Die Fickschen Diffusionsgesetze sind sowohl für Volumen- wie auch Oberflächendifusion anwendbar, doch bis zur Entwicklung von ausreichend empfindlichen Oberflächenuntersuchungsmethoden (Feldionenmikroskop FIM nach 1960) wurden Untersuchungen hauptsächlich zur Volumendiffusion getätigt. Später konnte durch die Verfügbarkeit von ausreichend großen Einkristallen und empfindlichen Oberflächenanalysen (STM, FIM, AFM) die Untersuchung der Oberflächendifusion stark vorangetrieben werden.³⁴

Die ursprünglichen Betrachtungsweisen zur Oberflächendifusion sind ziemlich vereinfacht. Es wurde angenommen, dass die Trägeroberfläche nur rein statisch wirksam ist, d.h. dass sie nur eine wellenhafte Potentiallandschaft für diffundierende Teilchen darstellt. Diese diffundierenden Teilchen brauchen dabei eine gewisse thermische Aktivierungsenergie, um sich über die statischen Potentiale bewegen zu können. Entsprechend wurden die Berechnungen für die Aktivierungsenergie mit dem Modell einer starren Trägeroberfläche, die mit den diffundierenden Teilchen wechselwirkt durchgeführt. Allerdings zeigte schon die erste praktische Untersuchung mit dem Feldionenmikroskop von Ehrlich und Hudda 1966, dass dieses statische Trägermodell nicht einmal qualitativ den Unterschied für Diffusionsaktivierungsenergien zwischen Kristalloberflächen mit verschiedenen Miller-Indices vorhersagt³⁴.

2 Grundlagen

Neuere Untersuchungen zeigen, dass die Diffusionsbewegungen (oder Sprünge) meistens aus einem Zusammenspiel der Bewegung der diffundierenden Teilchen und dem Substrat (Trägermaterial) erfolgt. In einigen Fällen erfolgt die Diffusion über einen Austauschmechanismus, bei dem ein diffundierendes Adatom ein Substratatom herausdrückt und dessen Stelle einnimmt, und das ehemalige Substratatom beginnt zu diffundieren.

Diffundierende Teilchen auf einer gemeinsamen Oberfläche stehen in Wechselwirkung zueinander. In der klassischen Vorstellung zur Diffusion werden die Wechselwirkungen zwischen den diffundierenden Teilchen vernachlässigt, dadurch werden die Gleichungen zur Beschreibung der Diffusion recht einfach und allgemeingültig. Allerdings sind die Wechselwirkungen zwischen den Adatomen schon bei geringen Besetzungsdichten nicht vernachlässigbar, da anziehende oder abstoßende, kurz- und langreichweitige sowie anisotrope Kräfte das Diffusionsverhalten verändern. Die Schwierigkeit zur quantitativen Beschreibung der Diffusion liegt in ihrem kooperativen Charakter.

Die Diffusion auf Oberflächen für ein Material ist abhängig von der kristallographischen Richtung der Oberfläche. Dies ist ersichtlich aus dem F, S, K (flat, stepped, kinked) Modell im vorherigen Abschnitt (Abb. 2.3.6).

Das unterschiedliche Diffusionsverhalten für verschiedene Oberflächen des gleichen Materials wurde schon 1951 theoretisch von Burton et. al. vorhergesagt. Demnach unterscheiden sich der durchschnittliche Diffusionsweg eines Teilchens auf einer (111) dichtgepackten fcc Oberfläche mit ca. 400 a gegenüber einer (100) dichtgepacktesten fcc Oberfläche mit ca. 3000 a deutlich (wobei a die Gitterkonstante ist).³⁵

Bedeutung von Kinken für die Diffusion

Bevorzugte Stellen für die Ablösung bzw. Inkorporation sind Kinkenpositionen an Stufen. Nach Burton et. al. ist der durchschnittliche Abstand zwischen zwei Kinkenpositionen in einer Stufe auf einer (111) fcc Kristallfläche ca. 4 Gitterabstände.³⁵ AFM-Messungen entlang [100] Stufen auf einer (010) Gipsfläche bestätigten diese Abschätzungen und fanden eine Kinkendichte von 0,16 – 0,27.³⁶ Das heißt, der mittlere Diffusionsweg ist weit größer als die nächste benachbarte Kinkenstelle innerhalb einer

Stufe, und daher spielen Kinken eine wichtige Rolle bei der Strukturierung der Oberfläche über Diffusionsprozesse.

Diffusion entlang von Stufenkanten und Stufenbewegung

Bei der Auflösung verschieben sich ganze Stufenkanten über die Oberfläche. Diese Bewegung der Stufen ist beeinflusst durch Diffusionsprozesse an den Stufenkanten. Um diese Stufenbewegung zu erklären betrachtet die BCF-Theorie (nach Burton, Cabrera und Frank benannt) die Anwesenheit von Kinken in Stufen.³⁵

So wie verschieden orientierte Oberflächen hohe, geringe bzw. keine Kinkenpositionen besitzen (vgl. Abb. 2.3.6), haben auch Stufen abhängig von ihrer Orientierung hohe oder niedrige Kinkenkonzentrationen (Abb. 2.3.7). Sind in einer Stufe keine Kinken vorhanden, dann kommt es bei der Ablösung zur Doppelkinkenbildung, wofür mehr Energie benötigt wird als beim Entfernen von Kristallbausteinen aus einfachen Kinkenpositionen. Da die Geschwindigkeit einer isolierten wandernden Stufe von der Ein- bzw. Ausbaugeschwindigkeit von Adatomen abhängt, wandern Stufen, die entlang PBC-Vektoren orientiert sind (d.h. weniger Kinken haben), langsamer als anders orientierte Stufen. Stufen mit kinkenreichen Stufenkanten wandern schneller, aber dabei verändert sich die Orientierung ihrer Stufenkante, so dass daraus letztlich kinkenarme Leisten entstehen.

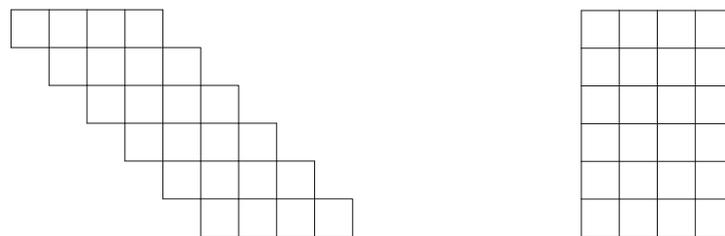


Abb. 2.3.7

Schema für eine Leiste auf einem Kosselkristall (F-Fläche). In der linken Skizze ist eine Leiste, deren Stufenkante entlang des PBC-Vektors liegt. Diese Kante hat keine Kinken und eine Bewegung (über Auflösung bzw. Wachstum) dieser Leiste kann nur durch Doppelkinkenbildung stattfinden. Auf der rechten Seite ist eine kinkenreiche Leiste, bei der leicht Kristallbausteine eingebaut bzw. abgelöst werden können. Die rechte Leiste hat eine schnellere Geschwindigkeit durch die höhere Anzahl der Kinkenstellen als die linke Leiste.

Auf fcc (111) Oberflächen gibt es zwei Arten von dicht gepackten Stufen, die in der Literatur üblicherweise als A und B Stufen bezeichnet werden.^{37, 38} Eine weitere Notation für diese Stufentypen ist $\langle 110 \rangle / \{100\}$ und $\langle 110 \rangle / \{111\}$ wobei der erste

2 Grundlagen

Ausdruck die Richtung der Stufen angibt und der zweite Teil die Orientierung der Mikrofacette zur Oberfläche.³⁹ Diese Stufen unterscheiden sich geometrisch wie auch in ihren Verhalten, z.B. sind die Diffusionskoeffizienten entlang dieser Stufen unterschiedlich. Beispielsweise ist die Diffusionsbarriere auf Platin entlang der A-Typ Stufen um 10 % geringer als bei B-Typ Stufen.⁴⁰

In Abb. 2.3.8 sind zwei Adatominseln zu sehen, die aus verschiedenen Stufentypen aufgebaut sind. In Abb. 2.3.9 sind diese zwei Stufentypen für Fluorit noch einmal unterschieden. Auch wenn diese Stufen keine sichtbaren Kinken enthalten so sind B-Typ Stufen reaktiver und dadurch instabiler. Beim Kristallwachstumsprozessen bzw. Auflösungsprozessen verschwinden diese meistens und es verbleiben nur A-Typ Stufen. Der Unterschied für die Diffusion entlang dieser Stufentypen erklärt sich durch Betrachtung des Übergangszustandes, der in Abb. 2.3.8 gekennzeichnet ist. Bei der Diffusion entlang von A-Typ Stufen befindet sich das Adatom näherungsweise über eine Tetraederlücke und hat dadurch vier nächste Nachbarn. Im Gegensatz dazu hat das Adatom bei der Diffusion entlang der B-Typ Stufe nur zwei nächste Nachbarn da es sich dort fast auf einer „on top“ Position befindet. Deshalb ist eine höhere Aktivierungsenergie für die Kantendiffusion notwendig.

B-Typ Stufen verhalten sich gegenüber A-Typ Stufen wie kinkenreiche Stufen gegenüber kinkenarmen Stufen. Das bedeutet B-Typ-Stufen bewegen sich schneller bzw. lösen sich schneller auf.

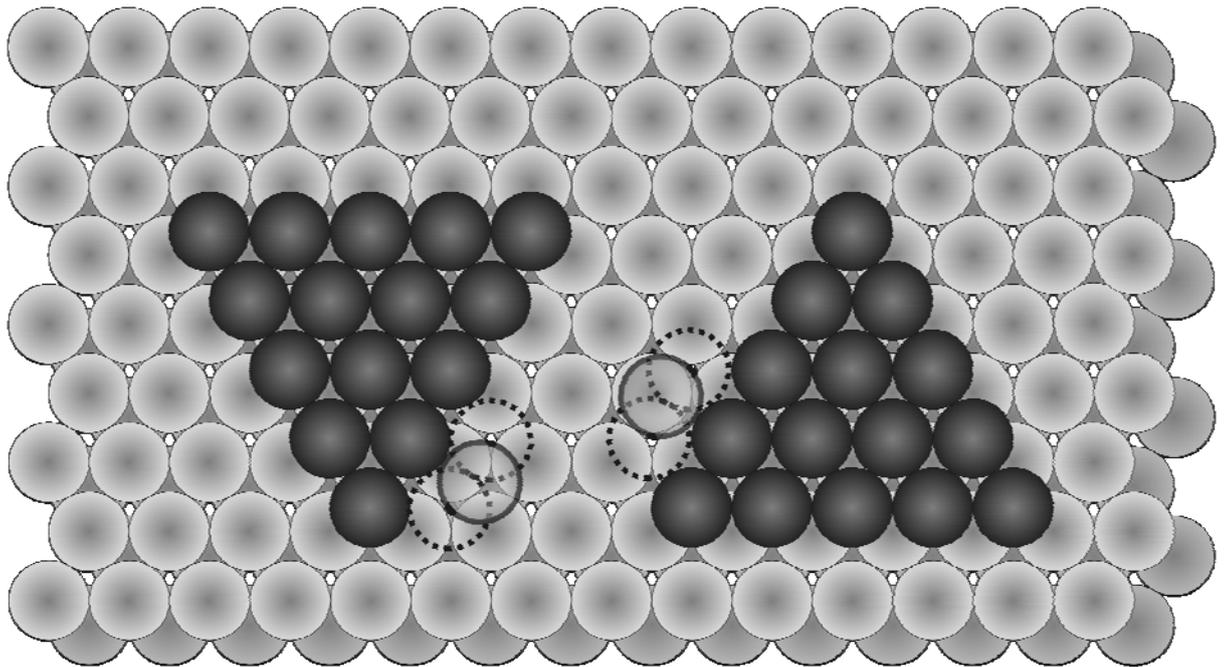


Abb. 2.3.8

Schema für aus A-Typ Stufen (links) und B-Typ Stufen (rechts) aufgebaute Adatominseln auf (111) fcc Oberflächen. Die Diffusionskoeffizienten entlang ihrer Stufenkanten sind unterschiedlich. Die gestrichelten Kreise sind mögliche Adatomstellen an den Inseln. Die dick gezeichneten Kreise kennzeichnen den Übergangszustand bei der Kantendiffusion. Für A-Typ Stufenkanten befindet sich dieser näherungsweise über einer Tetraederlücke, was günstiger ist als die „on top“ Situation von B-Typ Stufenkanten.

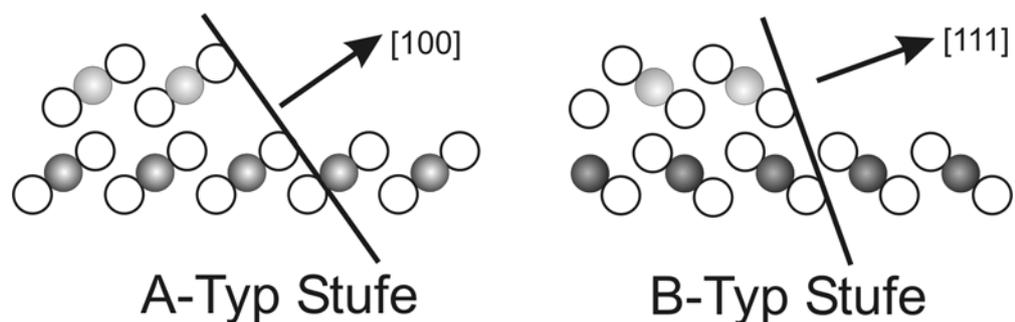


Abb. 2.3.9

Seitenansicht auf A-Typ und B-Typ Stufen des Fluoritkristalls. Gefüllte Kugeln stellen Calciumatome und leere Kugeln Fluoratome dar. Senkrecht zur Stufenkante ist für A-Typ der Richtungsvektor [100] bzw. [111] für B-Typ Stufenkanten. Der Winkel der Stufen zur Oberfläche beträgt $54,74^\circ$ für A-Typ und $70,53^\circ$ für B-Typ Stufen.⁴¹

2 Grundlagen

Diffusion im Stufenzug:

Eine Folge von benachbarten Stufenkanten nennt sich Stufenzug. Bei ausreichend kleinem Abstand zwischen den Stufenkanten beeinflussen die Diffusionsprozesse die Geschwindigkeiten der wandernden Stufen. Die kinetische Beschreibung der Bewegung von Stufenzügen wurde ursprünglich von Burton, Cabrera und Frank eingeführt und heißt deswegen BCF-Modell.³⁵ Dieses Modell ist rein eindimensional, d.h. es werden keine Kantenverläufe miteinbezogen. Die wichtigste Einsicht in diesem Modell ist, dass Kristallwachstum im wesentlichen über die Anwesenheit von Stufen erfolgt, denn an Stufenkanten können Atome leicht ein- bzw. ausgebaut werden.

Wie in Abb. 2.3.10 dargestellt, befinden sich die Adatome auf den Terrassen in einem dynamischen Besetzungsgleichgewicht, das bestimmt wird durch Stufenkanten (welche Adatome ein- bzw. ausbauen), durch Diffusion auf der Oberfläche und Massetransport in und aus dem Lösemittelkörper.³⁹

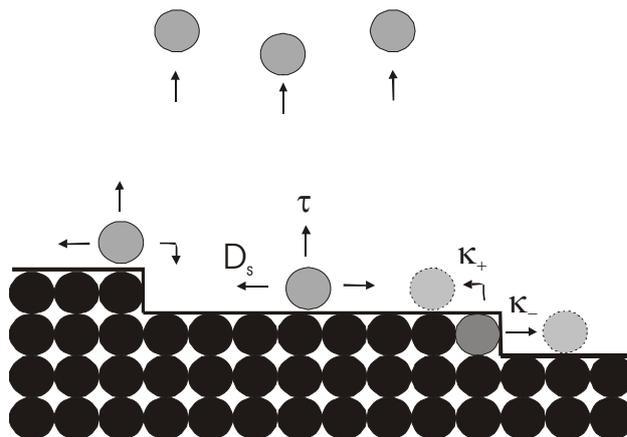


Abb. 2.3.10

Schema für die eindimensionale Diffusion in einem Stufenzug nach dem BCF-Modell. Auf dem Festkörper sind Stufen und es werden bevorzugt aus Stufenkanten Bausteine abgelöst mit den Wahrscheinlichkeiten κ_+ und κ_- , die entweder auf der oberen oder unteren Terrasse diffundieren. Auf der Terrasse diffundiert das Teilchen mit dem Diffusionskoeffizienten D_s bis es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in eine Stufenkante eingebaut wird, bzw. mit der Zeitkonstanten τ von der Oberfläche desorbiert wird.

Wenn in einem Stufenzug der Abstand der Stufenkanten größer ist als die durchschnittliche Diffusionsstrecke eines Teilchen, bewegen sich die Stufen so langsam wie im Falle von isolierten Stufen. Bei geringeren Stufenabständen, führen durch die von Stufenkanten zusätzlich emittierten Adatome, zu einer erhöhten Chance, dass Atome

ein- bzw. ausgebaut werden und somit die Stufen im Stufenzug schneller wandern als isolierte. Abb. 2.3.11 stellt einen einfachen Zusammenhang zwischen Terrassenbreite und Geschwindigkeit von Stufenzügen dar. Dabei bewegen sich Die Stufengeschwindigkeit hat ein Maximum $g(0)$ für kleinsten Terrassenbreiten.

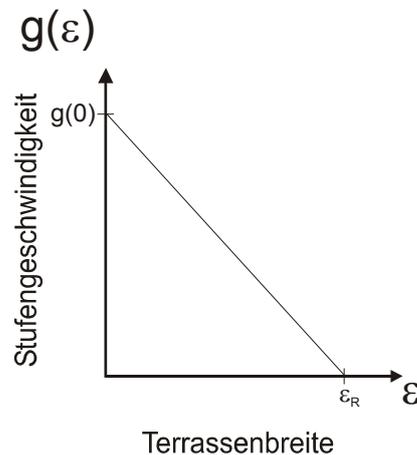


Abb. 2.3.11

Die Geschwindigkeit einzelner Stufen innerhalb eines Stufenzuges hängt von der Terrassenbreite ε ab. Ab einem bestimmten Abstand ε_r bewegen sich die Stufen so schnell wie isolierte.

Adsorption und Desorption von der Oberfläche

Die Loslösung von Bausteinen aus dem Gitter und deren Übergang in den Lösemittelkörper wird als Desorptionsprozess bezeichnet und stellt eine chemische Reaktion auf der Oberfläche dar, da dabei chemische Bindungen gebrochen und neue geschaffen werden. Der einfachste Fall dafür ist das Verdampfen in ein Vakuum hinein, denn hier werden schwach gebundene Atome aus der Oberfläche durch thermische Anregung abgelöst und gehen direkt in die Gasphase über. In diesem Fall befinden sich die abgelösten Spezies lediglich in einem anderen Aggregatzustand als im Festkörper und unterscheiden sich nur geringfügig von den einzelnen Gitterbausteinen. So ist z.B. der Atomdurchmesser aufgrund von koordinativen und ladungsbedingten Effekten im Kristallgitter zwischen eingebauten und abgelösten Gitterbausteinen geringfügig verschieden.

Anders sind die Verhältnisse bei der Auflösung in die wässrige Phase. Oberflächenatome liegen nicht einfach ungesättigt vor wie beim Festkörper im Vakuum, sondern es werden durch chemische Reaktionen mit Wasser sogenannte Lewis-Säure-Base-

2 Grundlagen

Addukte ausgebildet. Auch Adsorptions- und Desorptionseigenschaften dieser Oberflächenreaktionsprodukte unterscheiden sich grundlegend von den Eigenschaften der Gitterbausteine im Vakuum.

Viele Erkenntnisse sind durch die Untersuchungen von Oberflächen im UHV gewonnen worden, doch lassen sich die Ergebnisse nicht unbedingt auf das Grenzsystem festflüssig übertragen.

Sorption auf der Oberfläche:

Sorption bedeutet die Aufnahme eines Teilchens aus der wässrigen Phase auf bzw. in eine Oberfläche. Je nach Art der Bindung zwischen Teilchen und Oberfläche wird zwischen Absorption, Adsorption und Niederschlagsbildung unterschieden.

Bei einem Absorptionsvorgang wird ein Ion aus der Lösung in den Gitterverband eingebaut. Im Gegensatz dazu ist Adsorption die Bindung eines Ions an die Oberfläche, welche als Physisorption oder Chemisorption bezeichnet wird. Im Falle der Physisorption ist ein outer-sphere Komplexion (vgl. Abb. 2.3.2) durch elektrostatische und Van-der-Waals-Kräfte („unspezifisch“) an die Oberfläche gebunden. Bei der Chemisorption verlieren hydratisierte Ionen ihre Wasserliganden und bilden inner-sphere-Komplexe mit der Oberfläche. Inner-sphere-Komplexe sind stärker an die Oberfläche gebunden und lassen sich z.B. mit Röntgenabsorptionsspektroskopie von den outer-sphere Komplexen unterscheiden. Inner-sphere-Komplexe führen zu einer grundlegenden Veränderung der Elektronendichte und somit auch zu der Reaktivität eines Stoffes.³¹

Niederschlagsbildung ist das kristalline Ausfällen eines Stoffes über mehrere Schichten auf der Oberfläche durch Überschreiten des Löslichkeitsproduktes.⁴²

Im Falle der Auflösung von Fluorit dürften wohl die Hydratisierung der Ionen Calcium und Fluorit die wichtigste Reaktion darstellen, neben Sorption von Anionen aus der Säure. die z.B. nach Adsorption einen Niederschlag (lokale Ausfällung) auf der Oberfläche bilden.

Transport in den Lösemittelkörper

Der letzte Schritt bei der Auflösung ist der Transport eines lösgelösten Kristallbausteins bzw. dessen Reaktionsprodukt durch die Sternschicht in den Lösemittelkörper hinein (siehe vorheriges Kapitel 2.3.2). Beeinflusst wird der Transport (Volumendiffusion)

durch den Verlauf der Ionenkonzentration zwischen Oberfläche und dem Lösemittelkörper und der Viskosität des Mediums.

Transportkontrollierte Auflösung:

Ist der Auflösungsprozess transportkontrolliert, d.h. die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Grenzschicht ist entscheidend, dann hängt die Kinetik empfindlich von den hydrodynamischen Bedingungen ab, die sich aus der Geometrie des Versuchsaufbaus ergeben und selten einfach zu definieren sind.

Die Geschwindigkeit des Massentransports wird durch den Einsatz eines Rührwerkes beeinflusst. Das Rühren verringert die Dicke der Grenzschicht, die den Festkörper umgibt, und erhöht dadurch den Massentransport und folglich die Auflösungsgeschwindigkeit. Allerdings ist der Zusammenhang zwischen der Rührfrequenz und der Rate des Massentransports kompliziert, da hierbei viele Faktoren Einfluss nehmen, wie z.B. die Geometrie des Reaktionsgefäßes, die Form des Rührwerkes, Flüssigkeitsdichten und -viskositäten. Daher gibt es keine allgemein verlässliche Korrelation für den Massentransferkoeffizienten für solche Systeme.

Um die Versuchsparameter zu vereinfachen, verwendet man Systeme mit gut definierter Hydrodynamik, wie bei der „Rotating disc method“ (RDM) und „channel flow method“.³³

Das RDM Experiment erlaubt unter definierten, reproduzierbaren, hydrodynamischen Bedingungen die Unterscheidung zwischen oberflächen- oder transportkontrollierten Auflösung. Dabei wird die Auflösungskinetik in Abhängigkeit von Rotation des Probekörpers untersucht, dadurch vereinfacht sich die Betrachtung zur Hydrodynamik. Die Rührgeschwindigkeit beeinflusst den Massentransport bei diesen heterogenen Reaktionen. Ein geringer Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Auflösungsgeschwindigkeit deutet darauf, dass Oberflächenprozesse das Löseverhalten stärker bestimmen als Massentransportvorgänge. Bei rein massentransferkontrollierten Lösungsvorgängen ist der Massentransferkoeffizient $k_t \sim W^{1/2}$ (W ist die Rührfrequenz).³³

Um möglichst reproduzierbare Ätzergebnisse zu erhalten, sollte die Auflösung möglichst wenig transportkontrolliert sein und definierte hydrodynamische Bedingungen haben. Daher werden alle in dieser Arbeit vorgestellten Ätzungen in gleichen hohen Petrischalen und ohne Bewegung des Ätzmediums durchgeführt.

3 Experimenteller Teil

Die Untersuchungen dieser Arbeit zielen auf eine qualitative und quantitative Untersuchung von Ätzstrukturen auf gespaltenen Fluoritspaltflächen ab. Der grundsätzliche Versuchsablauf besteht aus drei Schritten: Spalten, Ätzen und die Messung mit computergestützter Auswertung (Abb. 3.0.0)

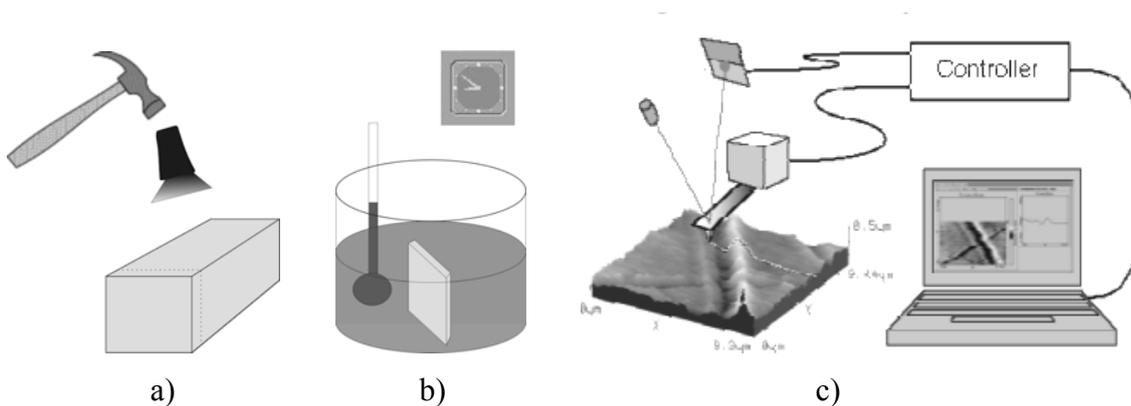


Abb. 3.0.0

Prinzipielle Schritte für das Experiment: a) Spalten eines Probekristalls b) Ätzen in einer Säure c) SFM Untersuchung

3.1 Präparation der Proben

Um reproduzierbare und saubere Proben mit kristallographisch definierten Oberflächen zu erhalten, wird mit einem Hammerschlag auf eine Klinge eine bis ca. 1 mm dicke Scheibe von einem Fluoriteinkristall (Hersteller Firma Karl Korth, DUV Qualität, 20 x 20 mm²) in (111) Richtung abgespalten. Die Klinge zur Spaltung sollte möglichst senkrecht angesetzt werden, und der Schlag des Hammers sollte eine glatte Kristallscheibe abtrennen.

Zur Ätzung wird die Probe in einer Halterung befestigt und in eine hohe Petrischale (60 mm Durchmesser) mit 60 ml Ätzlösung getaucht. Als Ätzlösungen werden Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure verwendet. Die Ätzdauer wird mit einer Stoppuhr gemessen und die Temperatur über einen Thermostat mit Silikonöl, in dem sich die Petrischale befindet, konstant gehalten. Die Temperatur der Ätzlösung wird mit einem eigenen Thermometer überwacht. Abb. 3.1.1 zeigt den verwendeten Aufbau.

Nach der Ätzung wird der Kristall von Ätzmedienresten befreit. Dazu werden in Schwefelsäure oder Phosphorsäure geätzte Kristalle kurz (ca. 1 Sekunde) in 2M Salpetersäure getaucht (vgl. Kapitel 4.2.4.5). Alle Proben werden dann kurz in deionisiertem Wasser geschwenkt und mit einem fusselfreien Stofftuch getrocknet.

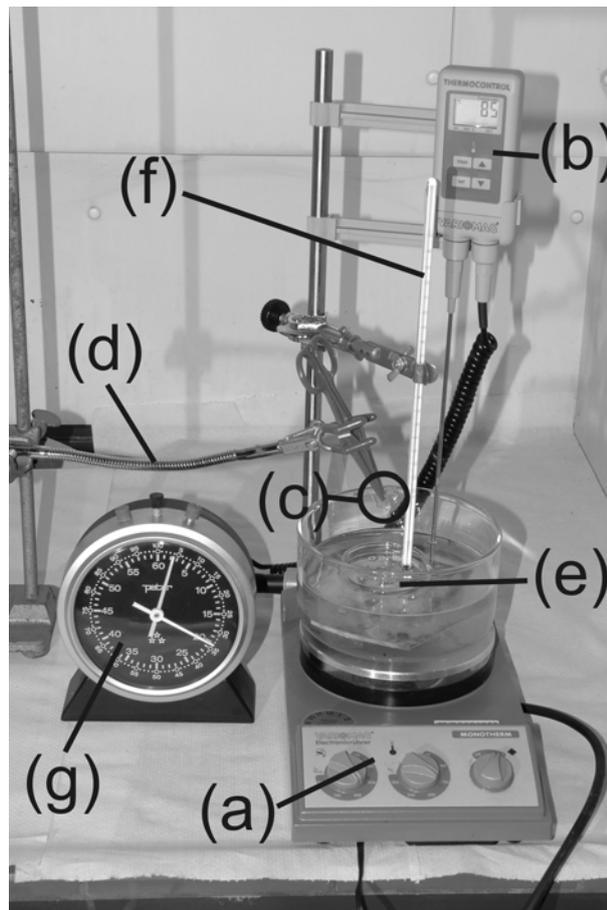


Abb. 3.1.1

Fotografie des Aufbaus zur Ätzung. Der Heizrührer (a) mit Thermostat (b). Die Probe (c) wird mit einem flexiblen Halter (d) in die Säure (e) getaucht. Das Thermometer (f) zur direkten Kontrolle der Temperatur der Ätzlösung. Die Stoppuhr (g) dient zur Überwachung der Ätzdauer.

3.2 Untersuchung der geätzten Probe mit dem SFM

Um die charakteristischen Ätzspuren zu untersuchen wird das Rasterkraftmikroskop im Kontaktmodus unter Normalbedingungen (d.h. in Luftatmosphäre bei Raumtemperatur) verwendet. Anhand des verwendeten Gerätes (easyScan E-line AFM von der Firma Nanosurf, kurz EAFM) wird nun die prinzipielle Funktion dieses SFM dargestellt.

3 Experimenteller Teil

3.2.1 Funktionsweise des verwendeten Kontakt-SFM

Ein SFM (Scanning Force Microscope) tastet eine Oberfläche mittels einer feinen Spitze zeilenweise ab. Die Spitze ist an einem Balken befestigt, der durch die Kräftechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche verbogen wird. Die Auslenkung des Balkens wird detektiert durch die sogenannte Zeigermethode. Dabei zielt ein Laser auf die Rückseite des Balkens und die Auslenkung des reflektierten Strahl wird mittels einer segmentierten Photodiode bestimmt. Um die Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche konstant zu halten wird mittels eines Regelkreises der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche reguliert. Mit Hilfe eines Computer werden die Signale aus dem Regelkreis als Bilddaten dargestellt. Dadurch ist es möglich, kleine Strukturen im Nanometermaßstab zu untersuchen. Unter bestimmten Bedingungen kann atomare Auflösung erreicht werden. Abb. 3.2.1 zeigt die wesentlichen Bestandteile des verwendeten Gerätes.

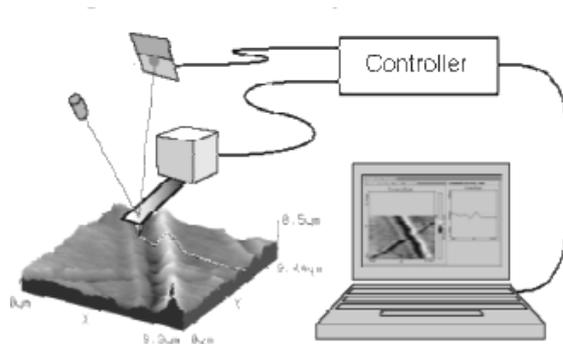


Abb. 3.2.1

Wesentliche Bestandteile des SFM-Systems. Die Bewegung der Spitze über die Oberfläche wird durch die Schwankung des Laserstrahls auf der Photodiode kontrolliert. Ein Computer wandelt die Signale von der Photodiode und dem Controller (Steuerungseinheit) in Bilder um.

Rasterbewegung

Die Oberfläche wird mittels einer Rasterbewegung zeilenweise abgetastet (nachfolgend Scannen genannt). Das in dieser Arbeit verwendete Gerät realisiert diese Bewegung der Spitze über magnetische Spulen. Drei Spulen steuern eine X, Y, Z Bewegung und erlauben es, Flächenbereiche bis $60 \times 60 \mu\text{m}$ zu untersuchen. Aber auch kleine

Ausschnitte z.B. von 100 x 100 nm lassen sich reproduzierbar abbilden. Die Scangeschwindigkeit lässt sich mit der Software einstellen, wobei üblicherweise eine schnelle Geschwindigkeit (ca. 100 ms pro Zeile) für eine Überblicksaufnahme verwendet wird und für hohe Qualität eine langsamere (0,5 - 1 Sekunde pro Zeile) gewählt wird. Die Auflösung einer Messzeile ist variabel, aber für die meisten Messungen werden 256 Messwerte pro Zeile gewählt. Die Zeilenanzahl entspricht der Messwertanzahl pro Zeile. Üblicherweise wird für die schnelle Rasterrichtung die Spitze von links nach rechts und zurück bewegt und für die langsame von unten nach oben.

Regelkreis

Während der Rasterbewegung darf die Kräftechselwirkung der Spitze mit der Oberfläche nicht zu stark werden, damit die Spitze nicht beschädigt wird und die Signale S innerhalb auswertbarer Grenzen bleiben. Dies wird mit Hilfe eines Regelkreises realisiert, der die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche konstant hält. Der Regelkreis befindet sich im Controller und kann über die Steuersoftware eingestellt werden. Der Regelkreis vergleicht das Messsignal S (auch Istsignal in der Regeltechnik genannt) mit einem Sollwert W , welcher der Balkenverbiegung entspricht und zeichnet diesen Wert auf (Leversignal) und steuert daraufhin einer Abweichung entgegen den Abstand zwischen Spitze und Oberfläche. Der Sollwert ist gegeben durch die Kontaktkraft (bei dem verwendeten EAFM üblicherweise $F = 0,20$ nN). Die Regelung erfolgt durch einen PI-Regler (Proportional-Integral-Regler). Das Steuersignal (vom Gerät als Z-Output bezeichnet) wird an die z-Spule zur Kraftkontrolle gesendet und zwei Reglerkonstanten (Proportionalreglerkonstante: k_p und Integralreglerkonstante: k_i), die mittels der Software eingestellt werden, bestimmen das Verhalten:

$$z(t) = k_p (S(t) - W(t)) + k_i \int_0^t (S(t) - W(t)) dt$$

Im „constant Force Modus“ wird der Regelkreis so eingestellt, dass die Balkenverbiegung (bzw. das Fehlersignal) minimal ist und dadurch das Steuersignal z der Topographie entspricht. Sowohl das Leversignal als auch das Z-Outputsignal werden aufgezeichnet und können als Bilddaten in verschiedener Weise dargestellt werden.

3 Experimenteller Teil

Elektronische Bilderfassung und Bildbearbeitung

Die Messdaten des Reglersignal und Leversignal werden elektronisch gespeichert (EZD-Format der Firma Nanosurf) zusammen mit zusätzlich Informationen über Geräteeinstellungen während der Messung wie Scangeschwindigkeit, Rotationswinkel, Scanrichtung, FeedbackEinstellungen etc. Die Bildbearbeitung erfolgt mittels dem Gerät beigefügte Software (Nanosurf easyScan ELine) sowie der Software WSxM Image Browser (Version WSxM 4.0 Develop 9.0; erhältlich unter <http://www.nanotec.es>).

Abb. 3.2.2 zeigt eine computergenerierte Abbildung aus den Messsignalen eines Testgitters. Das Z-Outputsignal ist das Reglersignal und enthält die Topographie. Das Fehlersignal heißt hier Leversignal und abrupte Höhenänderungen in der Topographie sind deutlich zu erkennen, wodurch sich kantendominierte Strukturen im Leversignal gut erkennen und auswerten lassen. Durch graphische Ableitung des Höhenprofils, bei der Anwendung des „Derive-filters“ auf das Z-Output-Bild, mittels eines Softwaregrafikfilters erhält man ein dem Leversignal vergleichbaren kantendominiertes Bild. Verkippungen einer abgebildeten Oberfläche verschwinden durch eine solche Filterung. Die meisten in dieser Arbeit dargestellten Aufnahmen sind solche gefilterten Topographieaufnahmen. Bei diesen bearbeiteten Bildern treten Höhenveränderungen durch dunkle und helle Kanten auf. Z.B. bei einer Aufnahme im „forward modus“ (d.h. die langsame Scanbewegung ist von links nach rechts) erscheint eine geneigte Fläche durch eine Vertiefungen auf der Oberfläche als dunkler Bereich. Wird die langsame Scanrichtung umgekehrt, d.h. im „backward modus“ gemessen, dann vertauscht sich diese Helligkeitszuordnung und die Fläche erscheint als heller Bereich (vgl. Abb. 3.2.2).

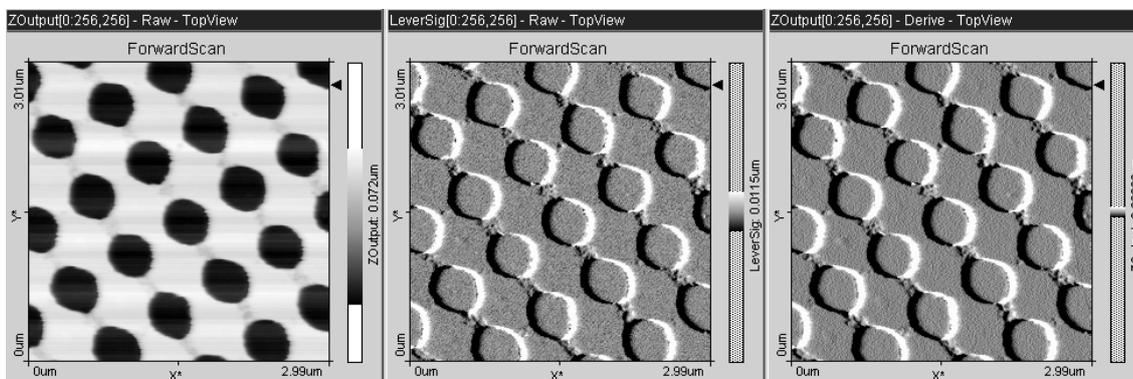


Abb. 3.2.2

Typische Anzeige des Regel- und Steuersignals von einem Testgitter mit einer Periodizität von 676 nm. Die Spitzenbewegung ist von links nach rechts und von unten nach oben. Links ist das

ZOutputsignal bzw. Reglersignal dargestellt, wobei schwarze Bereiche Vertiefungen darstellen. In der Mitte ist das Leversignal bzw. Fehlersignal dargestellt was die Kanten deutlich hervorhebt. Schwarze und weiße Stellen bedeuten ein Abfallen bzw. Ansteigen des Höhenprofils. Rechts ist auf das Topographiebild des ZOutputsignals der „Derive-Filter“ angewendet worden, das dadurch dem Leversignal ähnelt.

3.2.2 Einsatz und Aufbau des verwendeten SFM

Die gespaltene und geätzte Probe wird auf einem Mikrometerpositioniertisch platziert. Über die Probe wird das SFM montiert, und die Mikrometerpositionierung erlaubt es eine beliebige Position auf der Oberfläche anzusteuern (Abb. 3.2.3). Die Annäherung der Probenspitze erfolgt erst grob über Höhenstellschrauben und dann automatisch über die Softwaresteuerung.

Um die empfindliche Messapparatur gegenüber mechanischen Störungen abzuschirmen, befindet sich der Messaufbau auf einem schwingungsgedämpften Tisch und ist mit einer geerdeten metallischen Abdeckhaube versehen. Die Abdeckhaube dämpft auch Luftschwingungen (insbesondere Schall), welche die Messungen stören können, ferner wird auch Staub aus der Luft von der Probe abgehalten. Die Verdunkelung des Gerätes durch diese Abdeckhaube verringert auch Einstreuungen durch Umgebungslicht. Da das verwendete System die Auslenkungen des Cantilevers mittels der Lichtzeigermethode ermittelt, führt die Abschirmung von Licht zu einem besseren Messsignal.

3 Experimenteller Teil

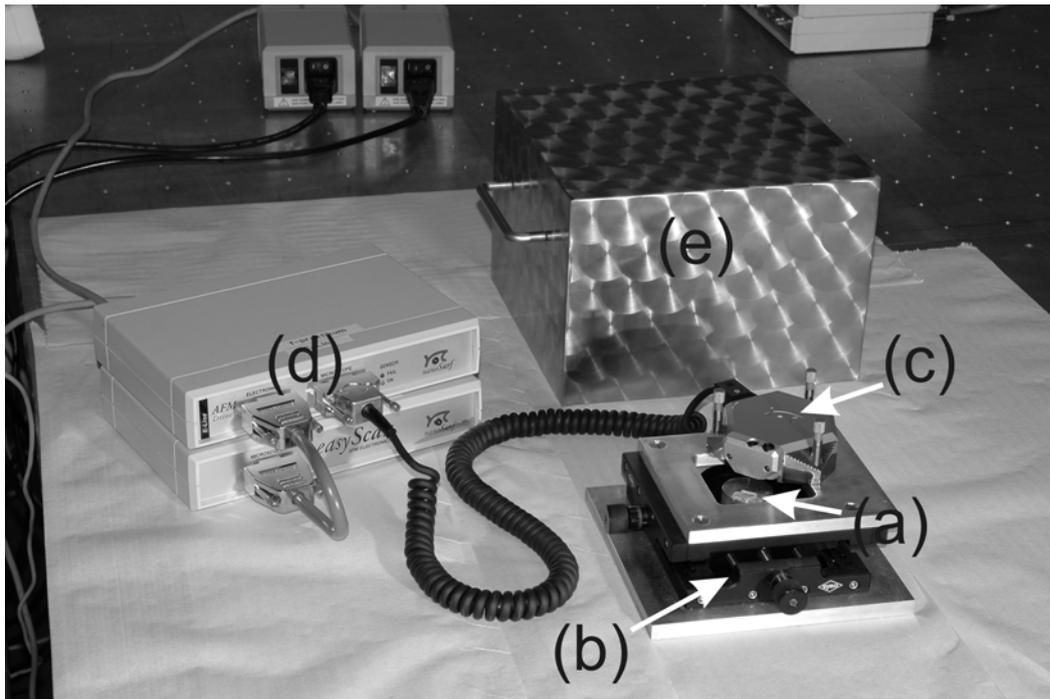


Abb. 3.2.3

Fotografie des Messaufbaus. Eine geätzte Fluoritprobe (a) kann mit dem Positioniertisch (b) exakt unter dem AFM-Messkopf (c) platziert werden, der an die Steuereinheit (Controller) (d) angeschlossen ist. Im Messbetrieb wird über den Messkopf und den Positioniertisch noch die Abdeckhaube (e) aufgesetzt um Störungen abzuschirmen.

3.2.3 Messartefakte und Störungen in der SFM Untersuchung

Um quantitative Daten aus den Abbildungen zu gewinnen, ist es notwendig die Fehlerquellen und Fehlergrößen zu kennen. Der Messmechanismus des Rasterkraftmikroskops bedingt eine Reihe von Fehlern, die hier aufgeführt werden (Artefakte genannt).

Die aufgetreten Artefakte lassen sich in verschiedene Gruppen einteilen. Zu einem ist das SFM Messsystem selbst Ursache für Messartefakte, zum anderen führen geräte-spezifische Eigenschaften zu Verfälschung der Daten. Durch Verwendung von Kalibrierproben können diese Fehler meistens sichtbar gemacht werden und entsprechende Korrekturen vorgenommen werden. Es werden Kalibrationsgitter mit 10 μm und 660 nm Periodizität verwendet.

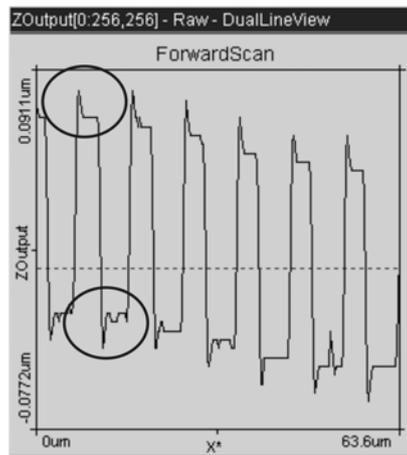


Abb. 3.2.4

Topographiesignal eines Testgitters das von links nach rechts („ForwardScan“) gerastert wird. Statt einer rechteckigen Form erscheinen Spitzen durch eine Übersteuerung des Regelkreises (Regelungsartefakt).

In Abb. 3.2.4 erkennt man, dass die Kanten des Testgitters nicht exakt abgebildet werden, sondern es kommt zu Übersteuerungen und nachfolgenden zu Regelschwankungen. Das Ausmaß dieser Regelschwankungen ist abhängig von der eingestellten Schleifenverstärkung des Regelkreises und der Scangeschwindigkeit. Ein schwach eingestellter Regelkreis (d.h. kleine Werte k_p und k_i in der Gleichung für den Regelkreis in 3.2.1) führt zu unscharf abgebildeten Kanten, wohingegen ein stark eingestellter Regelkreis zwar die Kanten deutlich abbildet aber es leicht Regelschwankungen verursacht. Mitunter führt ein noch stärker eingestellter Regelkreis zu Übersteuerung, dass keine Topographie mehr zu erkennen ist. Durch Verwendung einer geringen Scangeschwindigkeit können diese Regelschwankungen verringert werden. Empirisch ermittelt werden gute Ergebnisse erzielt bei Scangeschwindigkeiten von 0,5 s pro Rasterzeile und sehr gute bei 1 s pro Rasterzeile. Noch langsamere Scangeschwindigkeiten führen aber zu Driftphänomenen.⁴³

Innerhalb einer Rasterzeile können manchmal bewegliche Partikel (z.B. Staub) auf der Oberfläche die Messung stören. Das Partikel wird kurzfristig von der Spitze aufgenommen und der Regelkreis steuert dagegen. Dadurch erscheint innerhalb einer Rasterzeile eine Störung, die bei einer neuen Messung der gleichen Stelle nicht mehr erscheint.

Weiterhin hat jedes SFM System eine Begrenzung der Auflösung der abgetasteten Datenpunkte. In dieser Arbeit haben die meisten Aufnahmen 256 x 256 Messpunkte.

3 Experimenteller Teil

Dadurch ist die Genauigkeit bei der lateralen und vertikalen Auswertung auf $\sim 0,25\%$ ($1/256$) beschränkt.

Neben diesen grundlegenden Problemen von AFM-Abbildungen hat das von uns verwendete System auch noch eine Reihe von gerätespezifischen Eigenarten. Es zeigte sich, dass eine Kalibrierung nicht für den gesamten Scanbereich möglich ist. Dies betrifft sowohl verschiedene Vergrößerungseinstellungen (z.B. $50 \times 50 \mu\text{m}$ und $5 \times 5 \mu\text{m}$ Ausschnittsgrößen) als auch für verschiedene Ausschnitte, die über die X,Y-Positionierung angesteuert werden können (z.B. ist der Randbereich nicht auswertbar, wenn die Kalibrierung im Zentrum stattfand). Dies erfordert für möglichst reproduzierbare quantitative Ergebnisse einige Einschränkungen, weshalb zum Studium einzelner Ätzgruben diese nur innerhalb des zentralen Scanbereichs quantitativ ausgewertet werden.

Für kleine Strukturen werden außerdem deutliche X,Y-Verzerrungen festgestellt, welche sich nicht durch eine Kalibrierung ausmerzen lassen. X,Y-Verzerrung bedeutet, dass laterale Größenmessungen nur reproduzierbar in X Richtung (also entlang der langsamen Scanbewegung) gelingen. Um reproduzierbare und vergleichende Messungen zu erhalten, werden daher die Kantenlängen von Ätzgruben nur parallel zur langsamen Scanbewegung vermessen, was durch Verändern der softwaregesteuerten Rotationsrichtung möglich ist. Das bedeutet, dass für eine vollständige Erfassung aller charakteristischen Kantenlängen eines zu untersuchenden Hohltetraeders mindestens 4 Messungen (für die 3 Innenkanten und eine Aussenkante) notwendig sind.

Für exakte laterale Messungen darf die Oberfläche nicht verkippt sein, sondern das Regelsignal muss für eine ebene Oberfläche konstant sein. Über die Steuersoftware lässt sich der sogenannte Slope (englisch für Verkipfung) für die X- und Y-Richtung einstellen. Es zeigte sich, dass bei Verwendung von verschiedenen Rotationswinkeln dieser Slope nachkorrigiert werden muss um reproduzierbare laterale Dimensionen zu messen.

Die Topographie kann bis auf geschätzte $0,1 \text{ nm}$ (da ein Höhenmessbereich von 56 nm mit 256 Datenpunkten erfassbar ist) ausgewertet werden. Auch Topographiemessungen können nur sicher reproduziert werden, wenn allein die langsame Scanrichtung, d.h. in x-Richtung ausgewertet wird. Die Topographie Abb. 3.2.5 zeigt ein Testgitter, das parallel zu dem aufgebracht Muster gerastert worden ist. Die Oberfläche ist flach,

aber Bereiche zwischen den Reihen erscheinen als ob sie verschiedene Höhen hätten. Die Topographie ist daher nur innerhalb der langsamen Scanbewegung auszuwerten.

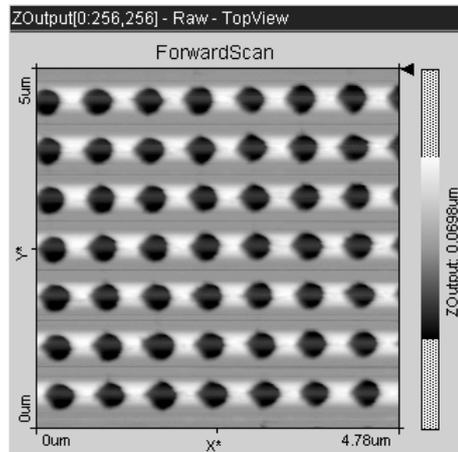


Abb. 3.2.5

Das Topographiesignal des Testgitters zeigt dunkle Streifen, wenn keine Vertiefungen in der X-Richtung vorliegen. Auch sind Sprünge in der Helligkeit zwischen einzelnen Zeilen der X-Richtung zu erkennen. Der Bereich um die dunklen periodischen Vertiefungen ist überall gleich eben und die Helligkeitsmodulationen sind nur ein Artefakt. Die Topographie kann daher nur zuverlässig in der X-Richtung ausgewertet werden.

Neben den an Kanten beobachteten Regelschwankungen finden sich noch weitere Oszillationen in der Topographie, die wellenförmige Muster verursachen (Abb. 3.2.6). Deren Ursache konnte nicht geklärt werden aber es wurde beobachtet, dass das Abschalten der Neondeckenbeleuchtung häufig dieses Problem reduzierte.

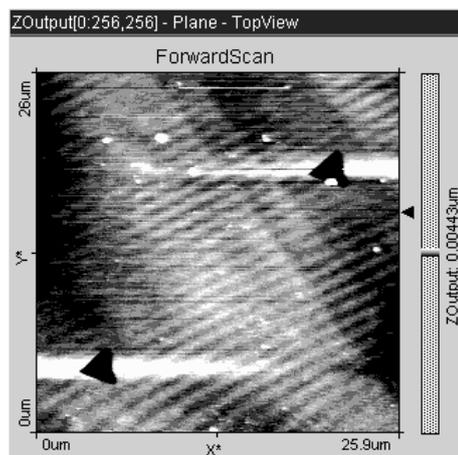


Abb. 3.2.6

Eine Topographieaufnahme einer mit konz. H_3PO_4 frisch geätzten Fluoritprobe. Die diagonalen hell-dunkel Streifen sind keine realen Strukturen und können durch Verwendung der Abdeckhaube etwas verringert werden. Ältere Proben zeigen seltener diese Erscheinung.

3 Experimenteller Teil

3.2.4 Konzentrationseinstellung für verdünnten Salzsäure

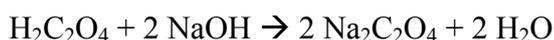
Da die Kinetik und der Mechanismus der Auflösung von der Konzentration der verwendeten Säuren abhängt, wurden nur Lösungen mit definierten Konzentrationen ausgewählt. Dies wurde durch Verwendung von kommerziell erhältlichen konzentrierten Säuren sichergestellt, wodurch deren genauer Gehalt bekannt ist. Für die verdünnte Salzsäure wurde eine Konzentrationsbestimmung durchgeführt.

Eine ca. 2M (Mol pro Liter) Salzsäure wird durch Verdünnung aus konzentrierter Salzsäure hergestellt und die Stoffmengenkonzentration $c(\text{HCl})$ durch Titration mit einer Maßlösung (0,1 M NaOH Lösung) bestimmt.

Herstellung und Gehaltsbestimmung der Maßlösung:

Zur Herstellung der ca. 0,1M Natronlauge werden etwa 2 g festes Natriumhydroxid in 500 ml deionisiertem Wasser aufgelöst. Zur genauen Gehaltsbestimmung dieser Lösung wird feste Oxalsäure ($(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, analysenrein) als Ursubstanz verwendet. Durch eine Titration von ca. 100 mg abgewogener Oxalsäure in 10 ml deionisiertem Wasser mit dem Indikator Phenolphthalein wird die Konzentration der Natronlauge bestimmt.

Aus der Reaktionsgleichung für die Neutralisation von Oxalsäure mit Natronlauge:



folgt zur Berechnung der Natronlaugekonzentration die Formel:

$$c(\text{NaOH}) = 2 * m(\text{Oxalsäure}) / (M(\text{Oxalsäure}) * V(\text{NaOH-lsg}))$$

Mit der Molmasse der Oxalsäure: $M(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,066 \text{ g/mol}$

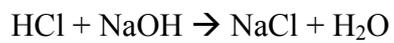
Mit der Einwaage $m_1(\text{Oxalsäure})$: 98,7 mg und dem Verbrauch Natronlauge: $V_1(\text{NaOH-lsg}) = 15,68 \text{ ml}$ sowie Einwaage $m_2(\text{Oxalsäure})$: 101,6 mg, Verbrauch Natronlauge: $V_2(\text{NaOH-lsg}) = 15,96 \text{ ml}$ berechnet sich die Konzentration der Natronlauge auf $c(\text{NaOH}) = 0,0999 \text{ mol/l}$.

Bestimmung der Konzentration der Salzsäure:

Mit einer 10 ml Vollpipette und einem 100 ml Messkolben wird die ca. 2M Salzsäure auf ein 1/10 verdünnt. Durch vier Titrationen von je 10 ml der verdünnten Salzsäure gegen die Maßlösung NaOH (Verbrauch: 23,15 ml; 23,16 ml; 23,20 ml und 23,21 ml;

Verbrauchsdurchschnitt: 23,18 ml) mit dem Indikator Phenolphthalein wird die Konzentration der Salzsäure bestimmt.

Aus der Reaktionsgleichung für die Neutralisationsreaktion



folgt die Formel zur Berechnung der Konzentration der verdünnten Salzsäure:

$$c(\text{HCl}) = c(\text{NaOH}) * V(\text{NaOH-Lösung})/V(\text{HCl-Lösung})$$

Für die verdünnte Salzsäure wurde eine Konzentration von 2,31 mol/l bestimmt.

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

Die durch die Experimente gewonnenen Beobachtungen werden hier nun vorgestellt und diskutiert. Dies beginnt mit den SFM-Messungen an ungeätzten Fluoritspaltflächen. Nach einer grundlegenden Betrachtung zur Entstehung der Ätzfiguren werden die geätzten Proben dann hinsichtlich ihrer qualitativen Veränderungen verglichen mit dem Schwerpunkt der dabei auftretenden Ätzgrubenbildungen. Anschließend folgt eine quantitative Auswertung der Abmessungen einzelner Ätzgruben. Dabei werden Kriterien erarbeitet, die eine Kategorisierung von verschiedenen Ätzgrubenarten erlauben. Abschließend wird ein Modell entwickelt um die beobachteten Erscheinungen zu interpretieren.

4.1 Spaltflächen

Um die Untersuchungsergebnisse möglichst vergleichbar zu haben sollte eine definierte Oberfläche verwendet werden, die durch Spaltung eines Probekristalls erzeugt wird. Die (111) Spaltfläche hat neben atomar flachen Bereichen viele Spaltstufen, die über größere Wegstrecken glatt sind oder eine markante „zick-zack“ Formung haben.⁴⁴ Durch das Anlegen des Spaltwerkzeuges entsteht immer ein gewisser Fehlwinkel zur Spaltebene, der zur Ausbildung von Spaltstufen führt, z.B. ein Fehler von nur 1° bedeutet, dass im Durchschnitt alle 18 nm eine Tripelstufe auftritt. Praktisch treten aber immer so große Unregelmäßigkeiten in der Spaltstufenverteilung auf, dass auch Spaltstufen entstehen, die sogar mit bloßem Auge erkennbar sind. Auf den Terrassen der Spaltstufen ist die Oberfläche atomar eben (Abb. 4.1.1).

Zur Versetzungsdichteanalyse ist eine durch Spaltung erzeugte Probeoberfläche geeignet, denn nach Keig und Coble, bilden sich während der Spaltung keine neuen Versetzungen, außer in der unmittelbaren Nähe der Stelle, an der das Spaltwerkzeug angesetzt wird.⁴⁵

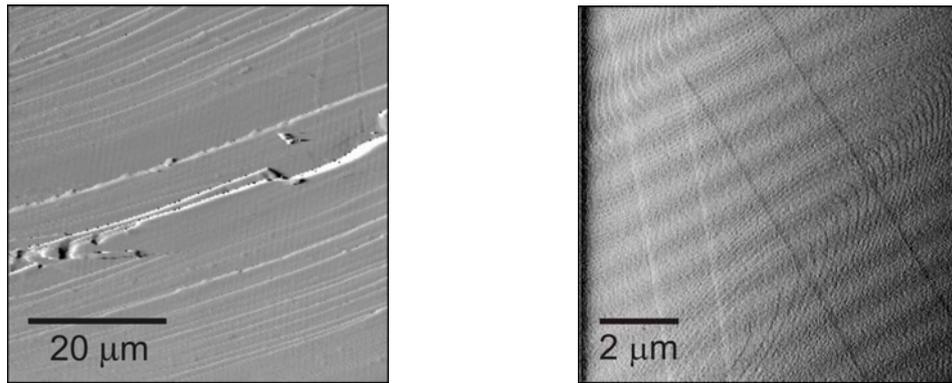


Abb. 4.1.1

Typische Spaltstufen auf der (111) Fluoritoberfläche mit dem SFM aufgenommen. Auf der linken Aufnahme sind bis 113 nm hohe Spaltstufen zu sehen. Die Krümmung der Spaltstufen zeigt, dass in dieser Größenskala keine bevorzugte kristallographische Richtung vorliegt. Die rechte Aufnahme zeigt 1,5 nm hohe Spaltstufen die in Vorzugsrichtungen orientiert sind. (Die Streifen- und Wellenmuster sind Artefakte)

4.2 Qualitative Auswertung der Ätzfiguren

Zur Ätzung der Fluoritspaltflächen wurden aus der Literatur bekannte versetzungssensitive Ätzmittel verwendet wie konzentrierte Salpetersäure (HNO_3)⁴⁶, Salzsäure (HCl)⁴⁷, Schwefelsäure (H_2SO_4)⁴⁸ und Orthophosphorsäure (H_3PO_4)⁴⁹. Die dabei auftretenden Veränderungen werden nun beschrieben und für die Säuren miteinander verglichen.

4.2.1 Entstehung der typischen Ätzfiguren

Nach der Ätzung zeigt die Fluoritoberfläche deutliche Veränderungen, die mit dem SFM sichtbar werden. Durch die Behandlung mit Säuren zieht sich die Oberfläche zurück und zeigt Veränderungen an Spaltstufen und das Auftreten von Ätzgruben. Ätzgruben sind pyramidenförmige Vertiefungen, die spitz zulaufen oder mit einem Bodenplateau einen Hohlpyramidenstumpf bilden (Abb. 4.2.1 links).

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

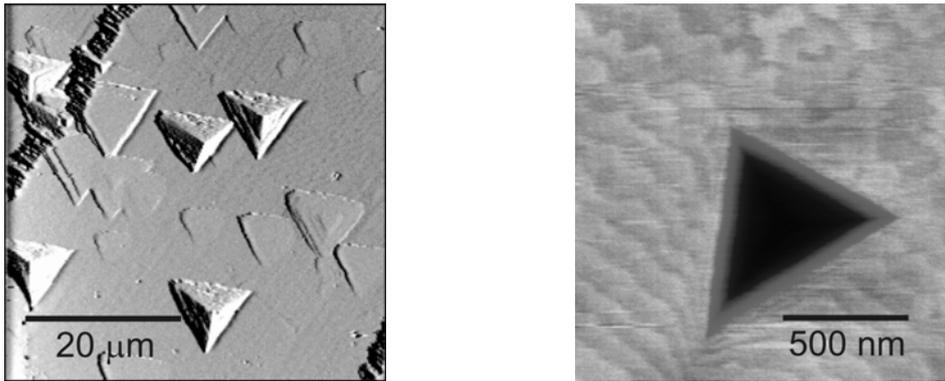


Abb. 4.2.1

Typische Veränderungen der Oberfläche durch das Ätzen. Die linke Abbildung zeigt Ätzgruben mit flachen und spitzen Boden, sowie (links oben und rechts unten) hohe angeätzte Spaltstufen. In der rechten Abbildung ist eine Ätzgrube mit flachen Boden zu sehen, in deren Umgebung Trippelstufen einen recht unregelmäßigen Kantenverlauf haben.

Spaltstufen, die deutlich ein Vielfaches der Höhe von Trippelstufen haben, zeigen mit den meisten Ätzmitteln keine großen Veränderungen in ihrer Form, einzig Salpetersäure verändert deren Kantenverlauf auffällig (siehe Kapitel 4.2.4). Einzelne Trippelstufen hingegen behalten nicht ihre geraden Kantenverläufe über viele Mikrometer sondern erscheinen nach dem Ätzen teilweise gekrümmt und gewellt (Abb. 4.2.1 rechts).

Die Ätzgrubenentstehung lässt sich mittels dreier Prozesse beschreiben: Lochkeimbildung, Vertiefung der Ätzgrube und Bewegung von Stufen weg von der Ätzgrube. Der erste Schritt ist die sogenannte Lochkeimbildung (oder 2D Lochkeimbildung) und bedeutet die Bildung eines monolagentiefen Ätzloches.⁵⁰ Dies kann nur geschehen, wenn in der Umgebung des Lochkeimes eine ausreichende Untersättigung (Konzentration der gelösten Stoffe im Ätzmedium) vorliegt. Herrscht starke Untersättigung vor, dann findet spontane Lochkeimbildung statt und der Lochkeim vergrößert sich lateral. Zur Ätzgrubenstudie ist dies nicht wünschenswert, denn es sollen möglichst nur Ätzgruben an Defekten entstehen. Bei Verwendung eines defektsensitiven Ätzmittels reicht die spontane Ätzgrubenbildung meistens nicht um stabile Lochkeime zu bilden, und daher verschwinden diese wieder. Erst das durch die Anwesenheit eines Defektes erzeugte Spannungsfeld liefert die notwendige Energie für die Ausbildung eines wachsenden Lochkeimes.^{51, 52}

Der zweite Schritt zur Entwicklung einer Ätzgrube ist, dass die wiederholte Ablösung von Gitterbausteinen in der Nähe des Defektes zu einer Vertiefung der Ätzgrube führt. Ist dies ein linearer Versetzungsdefekt, dann folgt ihm der Fußpunkt über weitere

Schichten und ein exzentrisches Ätzloch entsteht (Abb. 4.2.2). Die übrige Oberfläche löst sich vergleichsweise langsam auf (mit der Geschwindigkeit v_N) und die Ätzgrube vertieft sich relativ zur Oberfläche mit der Geschwindigkeit v_F .

Der dritte Prozess für die Ätzgrubenbildung ist die Bewegung der Stufenkanten von der Ätzgrube weg mit der Geschwindigkeit v_L . Nacheinanderfolgende Stufen bilden dabei einen sogenannten Stufenzug. Der gesamte Stufenzug kann dabei beliebige Winkel zur Oberfläche einnehmen und somit entsprechen die Ätzgrubenseitenwände nicht bestimmten kristallographischen Richtungen. Nach Franks kinematischer Wellentheorie kann durch zeitabhängige Adsorption und Desorption von Reaktionsprodukten oder Verunreinigungen das Profil des Stufenzugs verändert werden (siehe Kapitel 4.2.4.3).⁵³

54

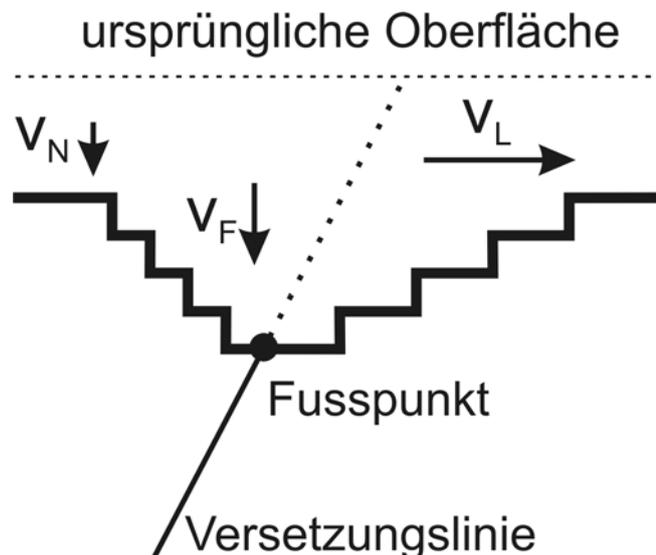


Abb. 4.2.2

Schema zur Entwicklung von Ätzgruben. Die Oberfläche löst sich langsam mit der Geschwindigkeit v_N auf. Ätzgruben vertiefen sich mit der Geschwindigkeit v_F (frontal) relativ zur Oberfläche entlang von Versetzungslinien. Der Fußpunkt ist die Spitze der Ätzgrube und ist der Ort an dem die Versetzungslinie auf die Oberfläche trifft. Die Stufen bewegen sich bei den Auflösungsprozess seitlich von der Ätzgrube mit der Geschwindigkeit v_L (lateral) weg und bilden eine treppenförmige Anordnung, die Stufenzug genannt wird.

4.2.2 Abweichende häufige Ätzgrubenformen

Unabhängig vom verwendeten Ätzmittel haben Ätzgruben charakteristische Geometrien, die hier aufgeführt werden sollen. Im vorherigen Abschnitt wurden die beiden am häufigsten zu findenden Ätzgrubentypen vorgestellt, spitze und flache Ätzgruben. Die Ätzgruben mit flachem Boden werden in dieser Arbeit auch Flatpits genannt. Die Aussenkanten der Ätzgruben sind alle gleich lang, bedingt durch die c_3 -Symmetrie der Oberfläche. Abweichungen der Aussenkantenform können auftreten wenn die Bewegung der Stufen während der Auflösung durch lokale Effekte in der Umgebung gestört wird. So kann es geschehen, dass beim Zusammenstoßen zweier Ätzgruben der gerade Kantenverlauf etwas gekrümmt wird wie bei großen Ätzgruben in Abb. 4.2.3 zu sehen ist.

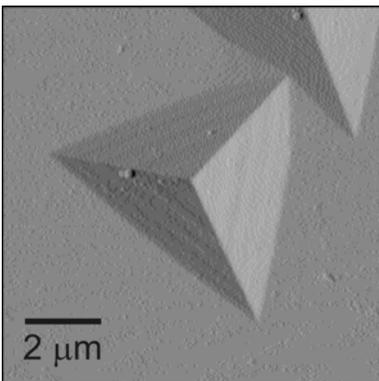


Abb. 4.2.3

Eine Ätzgrube, deren obere Ecke an eine andere Ätzgrube anstößt. Die Stufenkanten sind dort etwas gekrümmt.

Bei weiterer Entwicklung benachbarter Ätzgruben vereinigen sich die Ätzgrubenwände. Abb. 4.2.4 zeigt eine Ätzgrube, die aus zwei einzelnen entstanden ist und deren zugrundeliegenden Versetzungslinien aufeinander zulaufen. Oben rechts haben sich bereits zwei Kanten vereinigt. Die Ecken der beiden ursprünglichen Ätzgruben sind links unten noch zu sehen. Da sich die Stufen näherungsweise gleich schnell bewegen, weist die Entfernung dieser beiden Ecken darauf hin, dass sich die Ätzgruben anfänglich ca. $1,40 \mu\text{m}$ auseinander lagen. Die Fußpunkte sind mit nur 130 nm deutlich näher und zeigen aufeinander. Dies könnte der obere Abschnitt eines Versetzungsknoten sein, bei dem zwei Versetzungslinien zusammenlaufen.

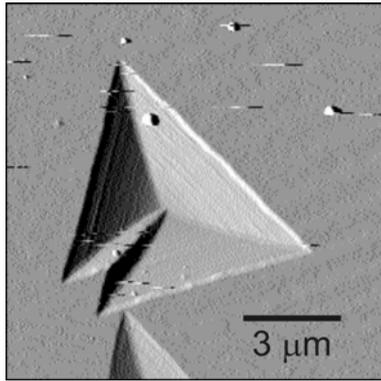


Abb. 4.2.4

Da die äußeren linken unteren Ecken weiter auseinander liegen ($1,41 \mu\text{m}$) als die Fußpunkte (130 nm) bedeutet das, dass während der Ätzung die zugrundeliegenden Versetzungslinien sich angenähert haben.

Eine weitere Spezies ist eine Ätzgrube mit 2 Fußpunkten (Abb. 4.2.5), die in dieser Arbeit als Doppelspitzenätzgrube bezeichnet wird. Die zwei Fußpunkte sind zwei kleine exzentrische Ätzgruben auf einer geneigten Plateaufläche. Die Exzentrizitäten der kleinen Ätzgruben deuten auf zwei Versetzungslinien hin. Die Ränder der kleinen Ätzgruben haben unterschiedliche Seitenlängen. Die äußeren Seitenlängen (welche die Ätzgrube begrenzen) dieser Ätzgrubenart sind auffällig größer als die von einfachen Versetzungsätzgruben. Daher erscheint es für Doppelspitzenätzgruben unwahrscheinlich, dass diese aus sich aufspaltenden einzelnen Versetzungslinien entstanden sind, sondern dass diese aus zwei Ätzgruben hervorgingen, die miteinander verschmolzen sind und sich wieder auftrennten. Die laterale Geschwindigkeit von Stufenkanten v_L gilt für alle Stufen (zumindest für benachbarte Ätzgruben näherungsweise). Da diese Doppelspitzenätzgruben wesentlich größere Seitenlängen aufweisen als ihre Nachbarn, können diese nicht aus einer einzelnen Quelle hervorgegangen sein. Daher ist die naheliegende Interpretation das Vorliegen eines sogenannten Versetzungsknotens. Wenn zwei Versetzungen sich kreuzen, dann kann sich zwischen den beiden eine kleine Verbindung (junction - eine kleine Versetzungslinie) ausbilden, welche die Versetzungslinien zusammenhält. (rechte Skizze in Abb. 4.2.5).^{55, 56}

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

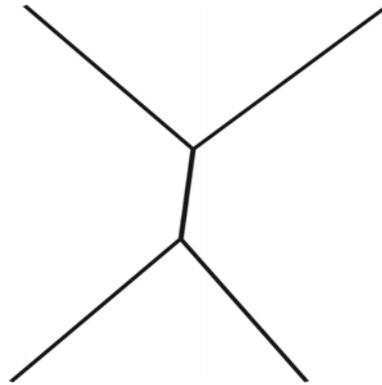
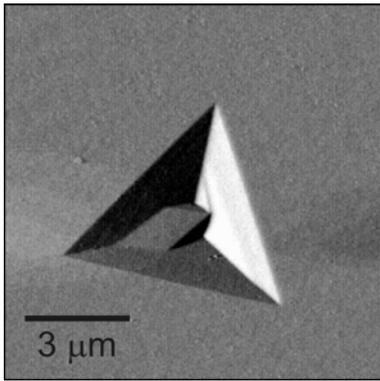


Abb. 4.2.5

Links: Doppelspitzenätzgrube mit Phosphorsäure erzeugt. Die äußeren Seitenlängen sind mit $6,48 \mu\text{m}$ deutlich größer als benachbarte einfach Ätzgruben (ca. $5 \mu\text{m}$). Rechts: Schema für einen Versetzungsknoten. Zwei sich kreuzende Versetzungen wandeln sich aus energetischen Gründen in zwei Dreierknoten um.

4.2.3 Verteilung und Anordnungen von Ätzgruben

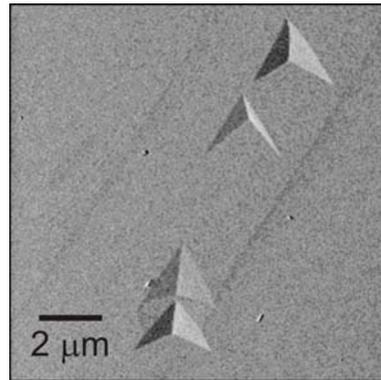
Neben den charakteristischen Ätzgrubenarten ist auch die Verteilung und die Anordnungen von Ätzgruben relativ zueinander auf den Proben auffällig. Zur Qualitätsbestimmung der Kristalle wird die EPD ermittelt, die die Anzahl von Ätzgruben innerhalb einer Fläche angibt. Die Ätzgrubenanzahl wird einfach mit der Versetzungsdichte gleichgesetzt und dient somit als Qualitätsmerkmal. In dieser Arbeit wurde dies einmal durchgeführt durch Auswertung von vielen Aufnahmen einer einzelnen Probe. Es wurde dabei eine EPD von ca. $2,8 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ gefunden bei einer untersuchten Fläche von ca. $4,5 \times 10^5 \mu\text{m}^2$. Übliche Versetzungsdichten für Fluorit werden je nach Kristallzuchtverfahren zwischen $10^3 - 10^5 \text{ cm}^{-2}$ angegeben.⁵⁷ Die hier gefundene EPD ist allerdings nur für den untersuchten Randbereich einer Probe gültig, da es nur dort interessant war systematisch nach Ätzgruben zu suchen, wegen der dort höheren Ätzgrubendichte. Die Dichte der Ätzgruben zwischen dem Rand und der Mitte der Proben weichen deutlich voneinander ab. Am äußeren Rand der Spaltflächen befinden sich mehr Ätzgruben, was ein Hinweis darauf ist, dass deren Ursprung in der Herstellung und Handhabung der Probekristalle liegt. Dies ist plausibel, denn die Probenkristalle werden durch Sägen aus einem großen Block hergestellt, und auch bei der Präparation der Proben kann Druck ausgeübt werden, der die Bildung von Versetzungen im Randbereich zur Folge hat.

Aber auch sonst sind Versetzungen keine isoliert auftretenden Erscheinungen, sondern haben eine dreidimensionale Anordnung, welche bedingt ist durch ihre Bewegung, gegenseitige Wechselwirkung und Vervielfältigung. Die Spaltung des Probekristalls legt einen zweidimensionalen Schnitt durch diese räumliche Struktur, die sich dann auch in der relativen Anordnung der Ätzgruben widerspiegelt.

Liegt die Spaltfläche in unmittelbarer Nähe eines Knotens, dann erscheint nach der Ätzung ein Paar von exzentrischen Ätzgruben, deren gedachte Fortführung ihrer Versetzungslinie sich in einem gemeinsamen Punkt treffen. Bei vielen Aufnahmen finden sich Paare von exzentrischen Versetzungsgruben deren gedachte Fortsetzung einen gemeinsamen Schnittpunkt haben, der ein Versetzungsknoten sein muss (Abb. 4.2.6).

Abb. 4.2.6

Zwei Paare von Versetzungs-
ätzgruben, deren Fußpunkt-
richtungen andeuten, dass sie mit-
einander verbunden sind.



Eine andere Anordnung von Ätzgruben wird verursacht durch Kristallgrenzen wie z.B. Korngrenzen. Diese Kristallgrenzen bestehen aus regelmäßigen linearen Aneinanderreihungen von Versetzungslinien. Durch die Ätzung erscheinen diese Kristallgrenzen als auffällige lineare Folge von Ätzgruben wie z.B. Abb. 4.2.7. Ein Vergleichen von benachbarten Ätzgruben zeigt, dass diese sehr ähnliche Exzentrizitäten haben, was bedeutet, dass die Versetzungslinien näherungsweise parallel verlaufen.

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

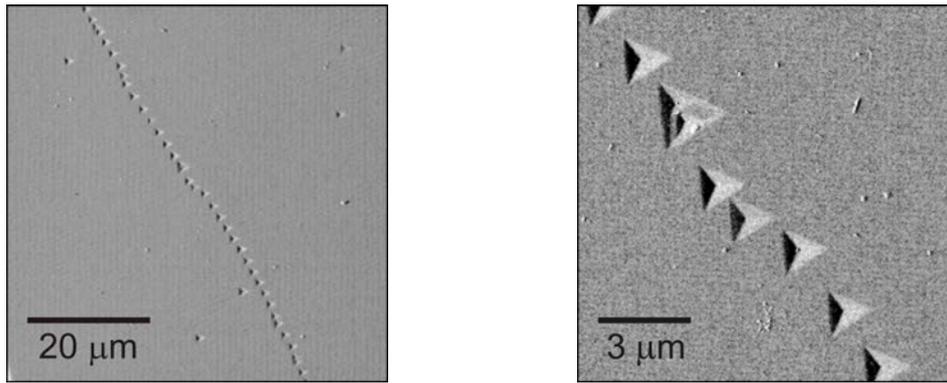


Abb. 4.2.7

Eine Reihe von Ätzgruben, deren ursprüngliche Versetzungslinien eine Kristallgrenze markieren. Die linke Aufnahme zeigt, dass diese Anreihungen über lange Strecken anzutreffen sind. Die rechte Aufnahme zeigt eine Vergrößerung aus dieser Kristallgrenze. Die hier gezeigte Ätzgrubenreihe hat überwiegend exzentrische Ätzgruben mit je einer Spitze. Die zweite Ätzgrube, links oben, ist eine Doppelspitzenätzgrube.

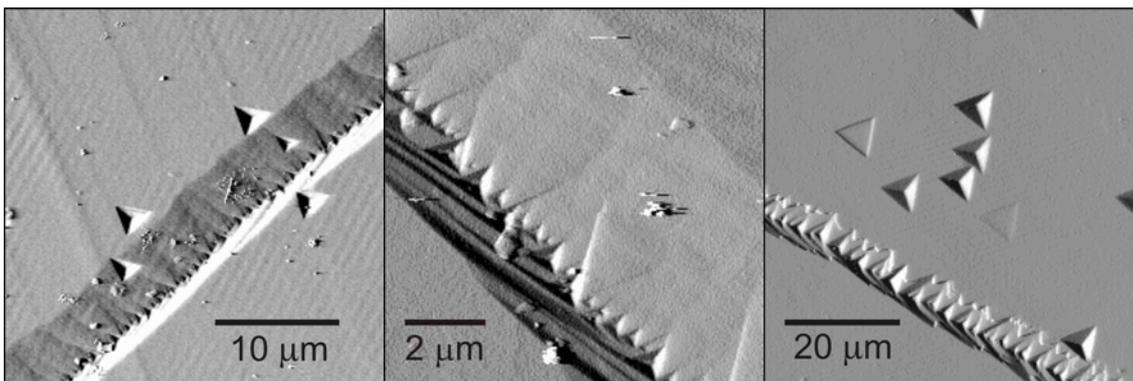


Abb. 4.2.8

Ätzgräben durch Kristallgrenzen. Am Boden der Ätzgräben erkennt man kleine trigonale Ätzgruben die häufig Doppelspitzengruben sind (links und mitte). Bei geringerer Versetzungsdichte geht der Graben in eine Aneinanderreihung von Ätzgruben über (rechts).

Solche Aneinanderreihungen von Ätzgruben können auch einen hohen Anzahl von Doppelspitzenätzgruben haben und manchmal liegen diese so dicht aneinander, dass man Gräben beobachtet (Abb. 4.2.8). Diese Gräben haben in ihrer Mitte viele kleine Ätzgruben, die häufig Doppelspitzenätzgruben sind. Diese vielen nahe beieinanderliegenden Fußpunkte deuten auf eine sehr hohe Versetzungsdichte an diesen Kristallgrenzen hin. Die hohe Dichte an Versetzungen führt vermutlich dazu, dass sie miteinander wechselwirken und Versetzungsknoten bilden. Eine andere Spekulation ist, dass die Versetzungslinien nicht parallel verlaufen, wie bei dem vorher beschriebenen

Fall, sondern sich gegenläufig in diesen Grenzen kreuzen und aus diesem Grund bei der Ätzung Gräben erzeugen (Abb. 4.2.9).

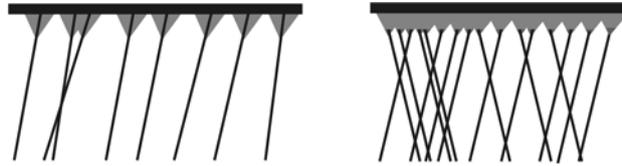


Abb. 4.2.9

Eine Korngrenze besteht aus einer linearen Anordnung von Versetzungen (links). Durch eine hohe Versetzungsdichte, bzw. gegenläufige Versetzungen bilden sich Versetzungsknoten, deren Ätzung dann zu Ätzgräben führt (rechts).

Abb. 4.2.10 zeigt lineare Folgen von flachbödigen Ätzgruben. Die Spaltfläche dieser Probe wurde vor der Ätzung mit einer Pinzettenspitze an einer Stelle angedrückt. Durch diesen Druck entstehen zahlreiche zusätzliche Versetzungen, aber anders als "alte" Versetzungslinien bewegen sich diese durch den Kristall. Die Ätzung von beweglichen Versetzungslinien führt zu Reihen von Flatpits. Solange eine Versetzungslinie an einer Stelle verweilt, bildet sich eine spitze Ätzgrube, aber nachdem sich diese Versetzungslinie weiterbewegt, wächst die Ätzgrube nur noch lateral und wird zu einem Flatpit. Die Tiefe eines solchen Flatpits wird bestimmt durch die Verweildauer der Versetzungslinie an einer Stelle, bevor sie sich weiterbewegt, denn diese Bewegung ist kein kontinuierlicher Vorgang, sondern eher eine Abfolge von Sprüngen die dann zu einer linearen Reihe von Flatpits werden. Die Seitenlängen der Ätzgrube werden durch die gesamte Lebensdauer der Ätzgrube bestimmt, denn die erzeugten Stufen bewegen sich immer mit der näherungsweise gleichen Geschwindigkeit v_L , auch nachdem sich die Versetzungslinie weiterbewegt hat. Wenn die Sprünge der Versetzungslinie während der Ätzung regelmäßig sind, dann werden Nachbarätzgruben ähnliches Aussehen haben (Tiefen und Seitenlängen) und auch ähnliche Abstände untereinander aufweisen.

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

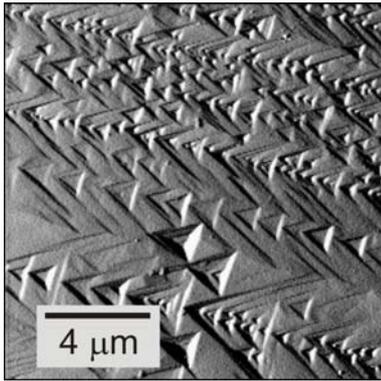


Abb. 4.2.10

Reihen von Flatpits, hervorgerufen durch bewegliche Versetzungen. Der Ursprung der beweglichen Versetzungen liegt weiter entfernt und daher erscheinen diese Ätzgrubenreihen parallel.

Reihen von Flatpits erscheinen auch neben manchen Spaltstufen. Allerdings sind diese nicht alle so gleichförmig wie jene aus den Spuren von beweglichen Versetzungslinien. Diese Ätzgruben haben meistens nicht die einfache Form von Hohlpyramidenstümpfen, sondern haben Unregelmäßigkeiten in ihren Bodenflächen. Die Seitenwände sind nicht gerade, sondern haben häufig einen Knick, durch den der untere Bereich der Grube eine etwas steilere Wandneigung hat. Die Entstehung dieser Anordnungen von flachbödigen Ätzgruben wird in Kapitel 4.3.7 diskutiert.

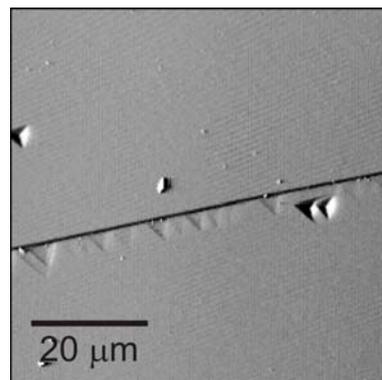
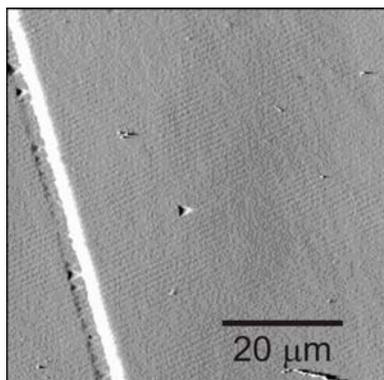


Abb. 4.2.11

Flatpits neben Spaltstufen. Besonders bei hohen Spaltstufen erscheinen Reihen von Flatpits neben Spaltstufen (links Spaltstufenhöhe: 90nm, rechts Spaltstufenhöhe 85 nm)

4.2.4 Vergleich der Ätzfiguren für verschiedene Säuren

Die gespaltenen Fluoritflächen wurden mit verschiedenen Säuren wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure geätzt. Alle diese Säuren eignen sich zum Erzeugen von Ätzgruben und haben charakteristische Merkmale in ihren Ätzfiguren.⁴⁹ Dieser Abschnitt zeigt eine Gegenüberstellung der morphologischen Erscheinungen, die durch die Ätzmedien erzeugten wurden, und es werden verschiedene Merkmale der Ätzmittel diskutiert, beginnend mit dem Vergleich der Ätzgeschwindigkeiten, gefolgt von speziellen Eigenarten der Säuren.

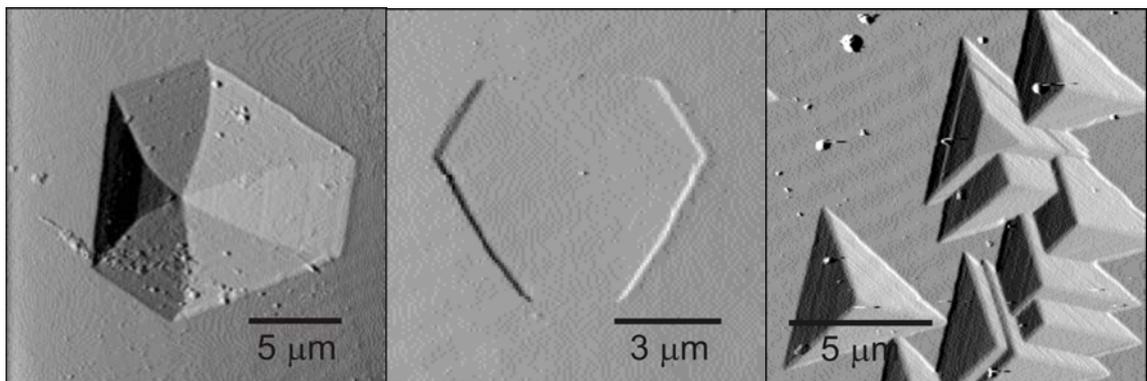


Abb. 4.2.12

Ätzungen mit konzentrierter Salzsäure führen zu ditrigonalen Ätzgrubenformen. Sowohl spitze Ätzgruben (links) als auch Flatpits (mitte) erscheinen mit ditrigonalen Rändern. Bei kürzeren Ätzzeiten erscheinen ausschließlich trigonale Ätzgruben (rechts).

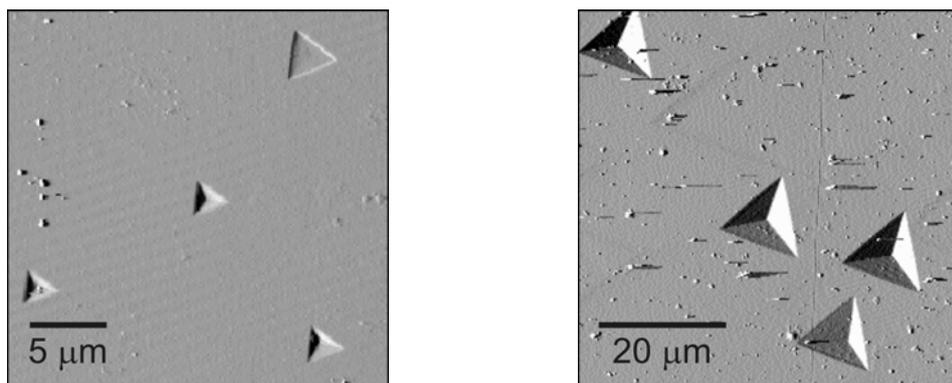


Abb. 4.2.13

Ätzungen mit verdünnter Salzsäure erzeugen weder bei kurzen Ätzzeiten (links 4 Minuten) noch bei längeren Ätzzeiten (rechts 10 Minuten) ditrigonale Formen.

Da Salzsäure in der Literatur mit verschiedenen Konzentrationen verwendet wird, wurde in dieser Arbeit sowohl konzentrierte (12,4 M - Abb. 4.2.12) als auch verdünnte (2M - Abb. 4.2.13) Salzsäure verwendet.⁴⁷ Interessanterweise unterscheiden sich die

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

Ätzgrubenformen für die verschiedenen Konzentrationen. Mit verdünnter Salzsäure erscheinen die Ätzgruben mit trigonaler Form, wohingegen mit konzentrierter Säure auch ditrigonale gefunden werden. Der Rand von ditrigonalen Ätzgruben ist hexagonal und mit abwechselnden Seitenlängen wie in Abb. 4.2.12 zu sehen. Auch bei Ätzgruben mit flachen Böden finden sich diese ditrigonalen Formen. Ditrigonale Ätzgrubenformen werden in Kapitel 4.2.4.2 diskutiert.

Für eine quantitative Auswertung von Ätzgrubeneignet sich die verdünnte besser als die konzentrierte Salzsäure, da die Kanten sich besser ausmessen lassen und sie etwas langsamer ätzt.

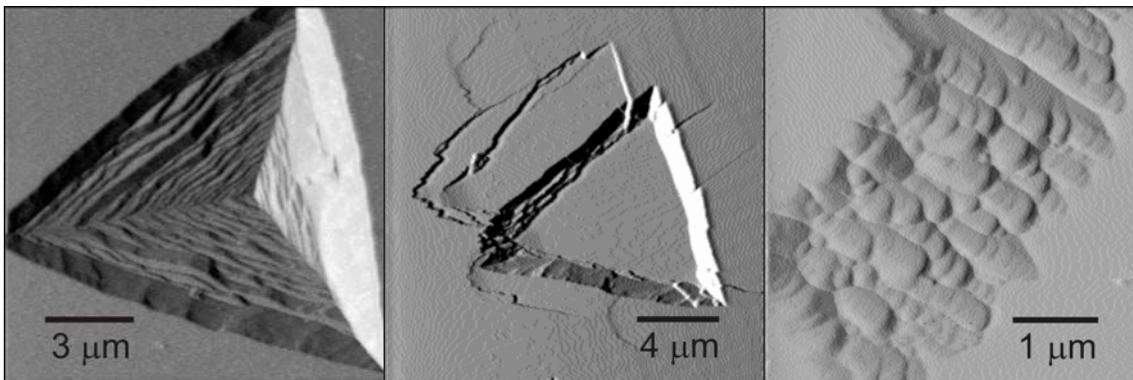


Abb. 4.2.14

Ätzungen mit konz. Salpetersäure haben sehr markante Ätzfiguren. Ätzgruben haben eine Terrassierung und einen unregelmäßigen Ätzgrubenrand (links). Auch die Ränder von Flatpits erscheinen unregelmäßig (mitte). Hohe Spaltstufen erscheinen völlig anders als die terrassierten Ätzgrubwände (rechts).

Ätzungen mit konz. Salpetersäure (Massenanteil $w=65\%$, Konzentration $c=15,8 \text{ mol/l}$) verursachen sehr charakteristische Ätzfiguren (Abb. 4.2.14). Es bilden sich trigonale Ätzgruben, deren Stufenkanten auffällig unregelmäßig sind. Alle anderen Ätzmittel hinterlassen geradlinige Stufenkanten, und nur mit Salpetersäure wurden ausgefrante Kantenverläufe erzeugt. Die Seitenwände der Ätzgruben weisen abweichend zu den anderen Ätzmitteln eine treppenartige Form auf, die als Stufenstau (engl. „step-bunching“) bezeichnet und in Kapitel 4.2.4.3 diskutiert wird. Hohe Spaltstufen zeigen deutliche Veränderungen gegenüber ihrer ursprünglich geraden Form und entwickeln sich während des Ätzvorgangs zu abgerundeten Terrassen (Abb. 4.2.14 rechts). Salpetersäure eignet sich wegen des unregelmäßigen Kantenverlaufs und der hohen Ätzgeschwindigkeit nicht für eine quantitative Vermessung von Ätzgruben.

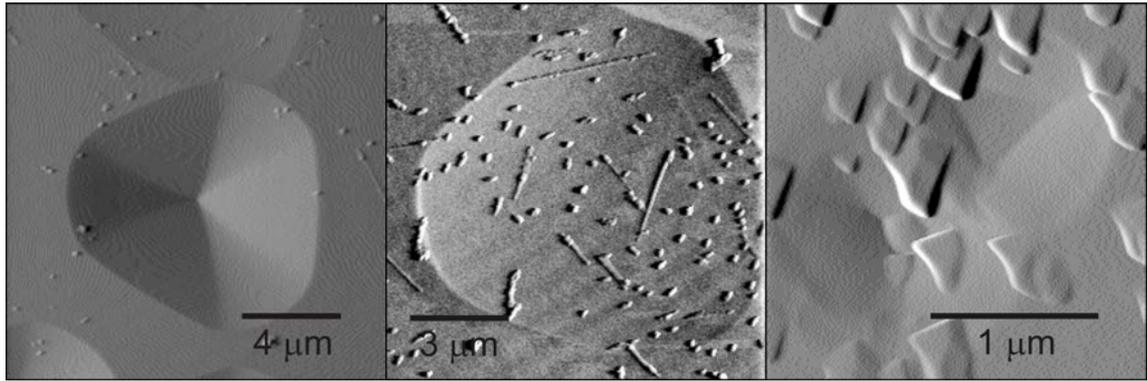


Abb. 4.2.15

Ätzungen mit konz. H₂SO₄ erzeugen ditrigonale Ätzgruben (links). Manche Flatpits erscheinen nicht nur trigonal sondern haben auch keine deutlichen Innenkanten. (mitte). Manchmal erkennt man noch die trigonale Bodenfläche (rechts, Ätzung mit 7M H₂SO₄).

Ätzungen mit Schwefelsäure wurden mit konzentrierter (14M) und halbkonzentrierter (7M) vorgenommen. Dieses Ätzmittel bewirkt auch die Bildung von ditrigonalen Ätzgruben. Im Gegensatz zu anderen Säuren haben die hier erzeugten Ätzgruben mit flachen Böden keine ausgeprägten Innenkanten, sondern erscheinen stark abgerundet (Abb. 4.2.15 Mitte). Mit 7M Schwefelsäure bildeten sich schon während der Ätzung Erhebungen (Abb. 4.2.15 Rechts und Kapitel 4.2.4.4). Mit konzentrierter Schwefelsäure bilden sich während der Ätzung keine Erhebungen, aber nach der Ätzung während der SFM-Messung bilden sich auf der Oberfläche Erhebungen (Abb. 4.2.15 Mitte und Kapitel 4.2.4.5).

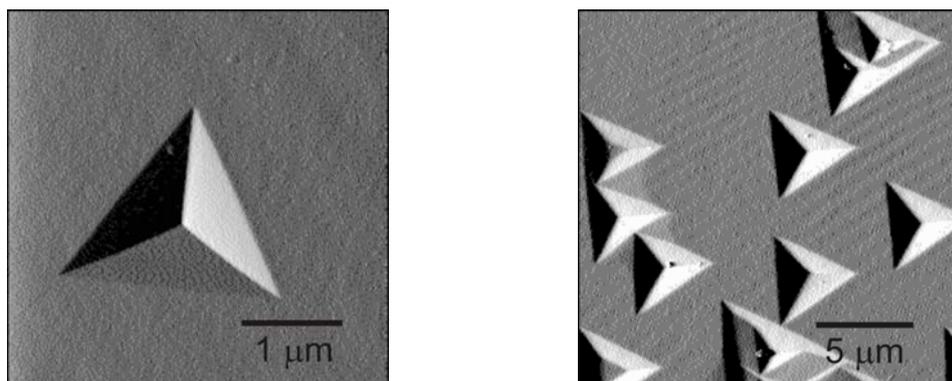


Abb. 4.2.16

Konzentrierter H₃PO₄ ätzt sehr langsam (links 30 Minuten bei 70 °C und rechts 45 Minuten bei 80 °C) und erzeugt Strukturen mit scharfen Kanten.

Konzentrierte Phosphorsäure ätzt verglichen mit den anderen Säuren sehr langsam und erzeugt dabei Ätzgruben mit scharf abgebildeten Kanten (Abb. 4.2.16). Allerdings bilden sich wie bei Schwefelsäure durch die SFM-Messungen auf den frisch

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

untersuchten Spaltflächen Erhebungen (Kapitel 4.2.4.5). Durch die klaren Kantenverläufe ist das Ausmessen von diesen Ätzgruben einfach, und die Reproduzierbarkeit von kleinen Ätzgrubengrößen ermöglichen sowohl kinetische Messungen, als auch die Untersuchung von Strukturen mit hoher Ätzgrubendichte.

4.2.4.1 Auflösungskinetik und Mechanismusvergleich

In Kapitel 2.3.3 wurden als grundlegende Schritte der Auflösung Oberflächenreaktionen und Volumendiffusion eingeführt. Der Mechanismus beeinflusst die Temperaturabhängigkeit des Ätzvorgangs. Das drückt sich in der Arrheniusgleichung aus:

$$v_L = a \cdot \exp(-E/kT)$$

Die Geschwindigkeit der Auflösung kann an verschiedenen Ereignissen gemessen werden, in der Literatur wird dafür meistens die Geschwindigkeit der Stufenbewegung v_L verwendet, da sich diese gut aus der Bildung von Ätzgruben ermitteln lässt. Die Arrheniusgleichung wird mit der absoluten Temperatur T in Kelvin und der Boltzmannkonstante k berechnet. Der präexponentielle Faktor a ist spezifisch für jede Säure und die jeweilige Konzentration und wird Frequenzfaktor genannt, der für die Häufigkeit der Stufenbewegungsereignisse steht. Bei der Auflösung bedeutet eine hohe Aktivierungsenergie E (über 0,5 eV), dass der Prozess oberflächenreaktionskontrolliert ist und eine niedrige Aktivierungsenergie, dass er diffusionskontrolliert ist.⁴⁷ Dies ist einleuchtend, denn, wenn geringe Temperaturänderungen die Auflösungskinetik empfindlich verändern, dann ist die Auflösung diffusionskontrolliert. Eine hohe Aktivierungsenergie steht somit auch für eine größere Unempfindlichkeit gegenüber mechanischen Störungen in der Ätzlösung (Schwingungen, Konvektion durch Temperatur), was die Reproduzierbarkeit der Ätzresultate erhöht.

Die für Raumtemperaturbedingungen gefundenen Kinetiken für die verschiedenen untersuchten Säuren werden in Tabelle 1 aufgelistet. Die Geschwindigkeiten v_L und v_F einzelner Ätzgruben unterscheiden sich auf einer Probe. Es wurde daher die frontale und laterale Ätzgeschwindigkeiten nur aus den größten Ätzgruben berechnet. Die größten spitzen Ätzgruben (keine Doppelspitzenätzgruben) müssen aus Versetzungen hervorgehen, die von Beginn der Ätzung an entstanden sind. Deren Ätzgrubenrand entspricht daher Stufen, die sich über die gesamte Ätzdauer t zur Seitenlänge L ausgebildet haben. Die laterale Stufengeschwindigkeiten v_L lassen sich dann durch den

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

geometrischen Zusammenhang in einem gleichseitigen Dreieck berechnen: $v_L = \Delta L / \Delta t \cdot (1/4)$, wobei $\Delta L / \Delta t$ die Geschwindigkeit der Seitenlängenbildung ist.

Säure	Frontale Ätzgeschwindigkeit v_F (nm/min)	Laterale Ätzgeschwindigkeit v_L (nm/min)
HNO ₃	46	200
HCl (2M)	13	140
HCl (12.4M)	54	680
H ₂ SO ₄	140	910
H ₃ PO ₄	0.12	10

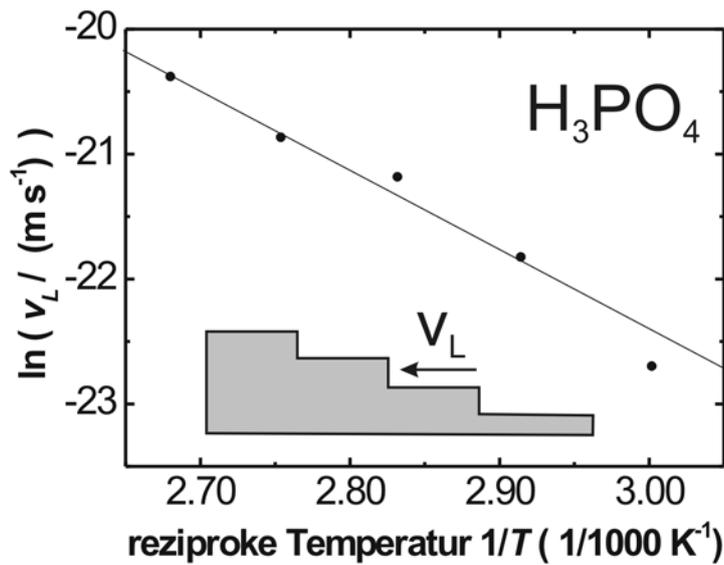
Tabelle 1: Geschwindigkeit für die laterale und frontale Geschwindigkeit bei der Bildung von Versetzungsätzgruben für verschiedene getestete Säuren.

In der Literatur sind einige Angaben für die Aktivierungsenergien bei der Auflösung zu finden. Nicoara ermittelte mittels der Arrhenius-Methode für verschiedene Salzsäurekonzentrationen Aktivierungsenergien von 0,3 - 0,6 eV abhängig von der Säurekonzentration. Für 2M Salzsäure wurden 0,75 eV⁴⁷ gefunden und Desai fand für die Aktivierungsenergie von Schwefelsäure Werte von 0,49 - 0,82 eV abhängig von der Konzentration.⁴⁸ Der große Wertebereich zeigt eine starke Abhängigkeit von der verwendeten Schwefelsäurekonzentration. Das Maximum der Aktivierungsenergie bei einer Konzentration von 10M spricht für einen sehr stark reaktionskontrollierten Auflösungsmechanismus. Für konzentrierte Schwefelsäure wurde 0,46 eV gefunden.

Für Phosphorsäure und Salpetersäure sind keine Werte für die laterale Stufenbewegung bekannt. Da Phosphorsäure langsam ätzt und gut definierte Ätzgrubenränder bildet, kann hierfür die Aktivierungsenergie ermittelt werden und so der dominierende Mechanismus bestimmt werden.

Aus Kinetikmessungen wird mittels eines Arrheniusplots die Aktivierungsenergie bestimmt. Dafür wird die Geschwindigkeit v_L zu verschiedenen Temperaturen T bestimmt. Zur Geschwindigkeitsermittlung v_L werden bei zwei bis drei Ätzungen mit unterschiedlichen Ätzdauern die größten Ätzgruben ausgewählt. Durch Auftragen des Logarithmus der Geschwindigkeit gegen die reziproke absolute Temperatur erhält man aus der Steigung die Aktivierungsenergie.

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse



Temp T	v_L (Stufen)	$\text{err}(v_L)$
[°C]	10^{-9} [m/s]	10^{-9} [m/s]
60	0,139	0,010
70	0,333	0,005
80	0,633	0,080
90	0,868	0,049
100	1,411	0,035

Abb. 4.2.17

Arrhenius Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie zur Auflösung aus der Geschwindigkeit für die Stufenbewegung bei Ätzgruben. Tabelle mit den Stufengeschwindigkeiten und den zugehörigen Fehler $\text{err}(v_L)$

Für die Aktivierungsenergie der lateralen Stufenbewegung mit Phosphorsäure wurde $(0,60 \pm 0,083)$ eV ermittelt. Dies entspricht einem reaktionskontrolliertem Mechanismus, d.h. Oberflächenreaktionen bestimmen und die Auflösung mehr als der Transport von gelösten Gitterbausteinen in den Lösemittelkörper.

Es ist anzunehmen, dass für die Oberflächenreaktionen die Eigenschaften des gebildeten Reaktionsproduktes maßgeblich sind. Insbesondere sollte die Kinetik der Auflösung durch die Löslichkeit der Reaktionsprodukte beeinflussen werden. Zur Abschätzung der Löslichkeit des Reaktionsproduktes auf der Fluoritoberfläche wird die Löslichkeit in

reinem Wasser herangezogen. Der Vergleich der Löslichkeiten der Reaktionsprodukte der Säuren mit Fluorit zeigt, dass jenes gebildet durch Phosphorsäure am schlechtesten löslich ist gefolgt von dem Reaktionsprodukt von Schwefelsäure (Tabelle 2). Dies stützt die Annahme, dass die Eigenschaft des Reaktionsproduktes einen wesentlichen Einfluss auf den Mechanismus der Auflösung hat. Je schwerer löslich das Reaktionsprodukt ist (relativ zu dem aufzulösenden Kristall), desto mehr wird die Auflösung von den Eigenschaften dieses Produktes bestimmt und die Auflösung wird eher oberflächenreaktionskontrolliert.

Säure	Reaktionsprodukt	Löslichkeit des Reaktionsprodukts (mol/l) bezogen auf Ca^{2+}
HNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	8,7
HCl	CaCl_2	7,3
H_2SO_4	CaSO_4	0,015
H_3PO_4	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,000012

Tabelle 2: Vergleich der Löslichkeit der Reaktionsprodukte von Fluorit mit den getesteten Säuren. Die Angaben beziehen sich auf den Gehalt an Ca^{2+} in gesättigter Lösung von dem Reaktionsprodukt alleine. Zum Vergleich die Löslichkeit von Fluorit ist 0,0002 mol/l. Daten sind berechnet aus dem Löslichkeitsprodukt L (Quelle⁵⁸)

4.2.4.2 Ditrigonale Ätzgruben

Ditrigonale Ätzgruben haben im Gegensatz zu trigonalen Ätzgruben zusätzliche Seitenwände (Abb. 4.2.18). Generell gibt es auf der (111) Oberfläche von fcc (face centered cubic) Kristallen zwei Arten von Stufen: A-Typ $\{100\}$ Stufen und B-Typ $\{111\}$ Stufen (Vgl. Diffusion entlang von Stufenkanten in 2.3.3). Ditrigonale Ätzgruben haben neben Seitenwänden aus A-Typ Stufen dazu noch abwechselnd Seitenwände mit B-Typ Stufen. Die B-Typ Stufen sind reaktiver als A-Typ Stufen, da ihre Bausteine leichter herausgelöst werden können.

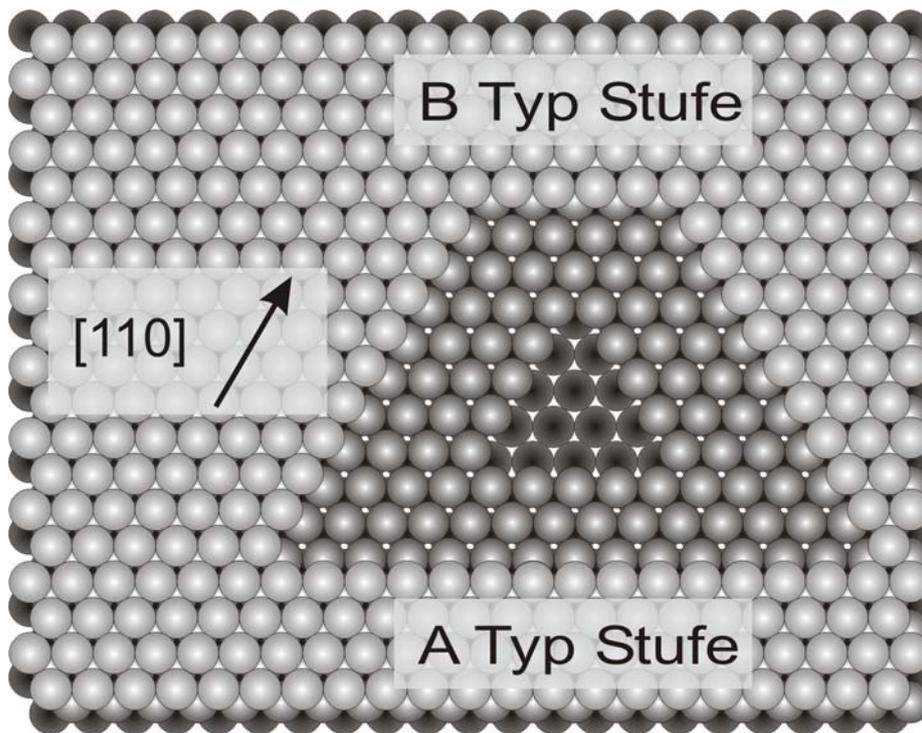


Abb. 4.2.18

Auf (111) fcc Oberflächen ist der PBC Vektor in [110] Richtung, und dafür gibt es zwei Arten von Stufen: A- und B-Typ. Aus B-Typ Stufen können leichter Gitterbausteine entfernt werden und sind daher instabiler.

Bei den Experimenten zeigten nur konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salzsäure Ätzgruben mit B-Typ Stufen. Diese erscheinen aber nicht immer, denn bei kurzen Ätzzeiten konnten keine ditrigonale Ätzgruben gefunden werden: z.B. mit konzentrierter Salzsäure wurde bei 30 °C und 150 Sekunden Ätzdauer keine ditrigonale Ätzgrube gefunden (rechtes Bild in Abb. 4.2.12). Erst nach längerem Ätzen erscheinen solche ditrigonale Gruben, nicht aber in verdünnter Salzsäure (rechtes Bild in Abb. 4.2.13). Längere Ätzzeiten führen dazu, dass die Längen der B-Typ Stufen immer weiter zunehmen bis die Ätzgrube hexagonal erscheint. Es lassen sich auf Proben mit ditrigonalen Ätzgruben immer auch noch Gruben finden, die nur aus A-Typ Stufen bestehen, was ein Hinweis darauf sein kann, dass sich diese Gruben erst später gebildet haben. Die Ursache für die Ausbildung von B-Typ Stufen liegt in der Bewegung der A-Typ Stufenkanten bei der Auflösung.

Gemäß der BCF Theorie bestimmen zwei Prozesse die Bewegung und Entwicklung der Stufenkanten.³⁵ Einer ist die Bildung von Doppelkinken durch das Herauslösen eines Gitterbausteins aus einer geraden Stufenkante. Der andere ist das anschließende Entfernen von Einzelkinkenpositionen bis die Kinke am Ende der Stufe verschwindet.

In Ätzgruben, die nur aus A-Typ Stufen bestehen ist das Ereignis der Doppelkinkbildung viel seltener als das Entfernen von Einzelkinken, was dazu führt, dass Stufenkanten glatt und gerade bleiben. Durch weiteres Wachsen von Ätzgruben werden Stufenkanten immer länger, was die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass die Bildung einer Doppelkinke eintritt, obwohl Einzelkinken noch nicht an das Stufenende gewandert sind. In diesem Falle wird die gerade Stufenkante durch die Kinken verkürzt und am Stufenende sammeln sich immer weiter Kinken an. Ist das Verhältnis der Ausbildung von Doppelkinken gegenüber der Wandergeschwindigkeit von Einzelkinken hoch, dann bildet sich eine B-Typ Stufe aus.

Ditrigonale Ätzgruben könnten eine Hilfe darstellen um z.B. zwischen Ätzgruben zu unterscheiden, die von Beginn der Ätzung entstanden (Versetzungssätzgruben) und jenen, die sich erst später entwickelt haben (z.B. durch nicht an der Oberfläche endende Versetzungslinien).

4.2.4.3 Terrassierung von Ätzgrubenseitenwänden

Auffällig ist das Auftreten der Zwischenplateaus in den Seitenwänden von Ätzgruben bei Ätzungen mit konz. Salpetersäure (Abb. 4.2.19). Dieses Terrassenphänomen wird als Stufenstau (eng.: step bunch) bezeichnet und meint das Anhäufen von mehreren Monostufen zu Makrostufen. Diese Erscheinung ist auch bei Kristallwachstumsprozessen bekannt, aber trotz des Interesses an den Umständen der Stufenstaubildung kann bisher nicht eindeutig festgelegt werden, was genau die Einflussfaktoren im einzelnen für dieses Phänomen sind. Allgemein kann angenommen werden, dass Stufenstau durch Störungen in der Bewegung eines Stufenzuges entsteht (vgl. 2.3.3 Stufenbewegung im Stufenzug).

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

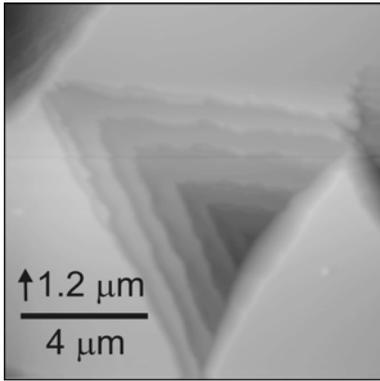


Abb. 4.2.19

Die Seitenwände, dieser stark exzentrische Ätzgrube haben unterschiedliche Neigungen. Die rechte steile Wand der Ätzgruben hat keine erkennbare Terrassierung. Die Terrassen sind 200 bis 400 nm breit und haben Höhenabstände von 50 bis 200 nm.

Ein Erklärungsansatz für die Ausbildung von Stufenstaus liefert die kinematische Theorie nach Cabrera.^{54, 59} Der wesentliche Aspekt dabei ist, dass durch die Adsorption von kristallfremden Stoffen (Adatome oder Possions) auf einen Stufenzug die Geschwindigkeiten der Einzelstufen gestört werden. Da die Einzelstufen nicht mehr gleich schnell laufen, stoßen die schnelleren Stufen in die langsameren.

Wie bereits für den Zusammenhang zwischen Stufenbreite und Stufengeschwindigkeit (Abb. 2.3.11 in Kapitel 2.3.3 Diffusion und Stufenbewegung) gezeigt, kann bei ausreichend kleinem Abstand zwischen Stufenkanten die Bewegungen dieser gegenseitig beeinflusst werden. Bei geringen Stufenabständen wirken die aus Stufenkanten emittierten Adatome auf Nachbarstufen ein, und die Ablöserate von Gitterbausteinen wird verändert, was die Geschwindigkeit der Stufen verändert. Allerdings lassen sich bei keiner bzw. vollständiger Bedeckung der Stufen durch Adatome zwei Extremfälle formulieren die keinen Stufenstau zur Folge haben, weil die Einzelstufen sich immer gleich schnell bewegen. Dabei wirkt eine sehr hohe Stufendichte vergleichbar dem vorhergenannten Extremfall der vollständigen Bedeckung und eine niedrige Stufendichte dem Extremfall von keiner Bedeckung. Das bedeutet, hohe und niedrige Stufendichten haben keinen Stufenstau zur Folge sondern behalten die Form des Stufenzuges. In Abb. 4.2.19 zeigt die rechte sehr steile Seitenwand keinen Terrassierungseffekt.

Die Bedeckung durch Poissons und der Stufenabstand bestimmen die Geschwindigkeit von Einzelstufen. Durch Adsorption aus dem Lösemittelkörper verändert sich die

Teilbedeckung einzelner Stufen und es treten Schwankungen der individuellen Stufenbewegungen auf. Dadurch sind die Geschwindigkeit einzelner Stufen innerhalb eines Stufenzuges nicht mehr gleich und so können Stufen ineinander laufen.

4.2.4.4 Bildung von Whiskern und Erhebungen

Ätzungen mit halbkonzentrierter Schwefelsäure (7M) verursachen Erhebungen auf der Oberfläche während der Ätzung (Abb. 4.2.20), die in der Literatur als Whisker (Haar, lange Nadeln) bezeichnet werden.⁴⁸ Wenn sich eine solche Erhebung auf einem Ätzloch bildet, dann wird die gleichmäßige Entwicklung dieser verändert (Ätzgrubenkanten sind z.B. nicht mehr gerade durch solche Erhebungen). Zudem verdecken sie die Ätzgruben, was z.B. das Vermessen seiner Kantenlängen sehr erschwert. Diese Whiskerbildung ist eine Art Passivierung der Oberfläche, da die gesamte Auflösungsgeschwindigkeit durch ihre Eigenschaften verändert wird.

Beim Auflösenvorgang werden Calciumatome aus dem Gitter herausgelöst. Diese reagieren aber sofort mit dem Sulfat der Schwefelsäure zu schwerlöslichen Calciumsulfat, und dies verlangsamt die weitere Auflösung. Die Auflösung des Calciumsulfats ist wiederum vom pH Wert abhängig. So löst sich Calciumsulfat bei sehr tiefen pH Werten besser als bei leicht sauren pH Werten. Daher beobachtet man keine Whiskerbildung bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure während der Ätzung.

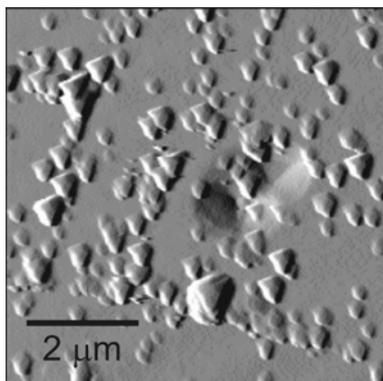


Abb. 4.2.20

Erhebungen (Whisker) durch 7M H_2SO_4 . In der Mitte kann die Ätzgrube kaum untersucht werden, da sie stark durch diese Erhebungen bedeckt ist.

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

4.2.4.5 Kontaktinduzierte Bildung von Niederschlägen

Eine Besonderheit bei diesen Untersuchungen mit dem Kontakt-Rasterkraftmikroskop sind die bei Schwefelsäure und Phosphorsäure beobachteten drastischen Veränderungen von aufeinanderfolgenden Aufnahmen. Die zuerst aufgenommenen AFM-Bilder zeigen eine meist von Erhebung freie Oberfläche. Anschließende Abbildungen zeigen deutliche Veränderungen wie z.B. eine mit H_3PO_4 geätzte Oberfläche von einer Messung zur nächsten (Abb. 4.2.21). Auch die mit konz. Schwefelsäure geätzten Proben verändern ihre Oberflächen in aufeinanderfolgenden Aufnahmen. Spätere Folgeaufnahmen zeigen meistens keine weiteren Veränderungen. Auch treten diese Veränderungen nicht immer sofort auf, sondern manchmal erst nach einigen Stunden. Da diese bis über 50 nm hohen Erhebungen oft Ätzgruben überdecken, stören sie eine quantitative Ausmessung von Ätzstrukturen.

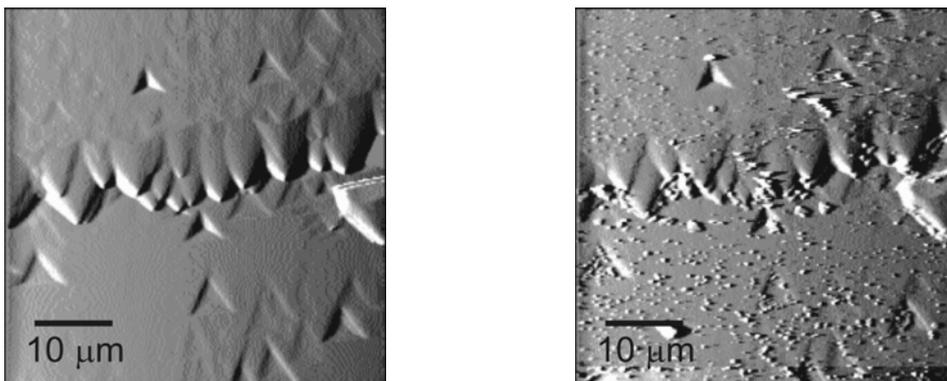


Abb. 4.2.21

Eine aufeinanderfolgende Aufnahme der gleichen Position einer mit konz. Phosphorsäure geätzten Probe. Durch Wechselwirkungen der AFM-Spitze und Säureresten auf der Oberfläche bildeten sich auf der rechten Abbildung viele Erhebungen.

Diese Entwicklung von Erhebungen ähnelt dem Bericht von Finot.⁶⁰ Dort wird ein Präzipitationsphänomen auf einer Gipsoberfläche ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) beobachtet, welches durch die Spitze eines Kontakt-AFM's ausgelöst wird, abhängig von Temperatur und Luftfeuchtigkeit. Es wurde geschlossen, dass der Wasserminiskus zusammen mit dem Kraftfeld zwischen Spitze und Oberfläche zu diesen Niederschlagsbildungen führt (Abb. 4.2.23).

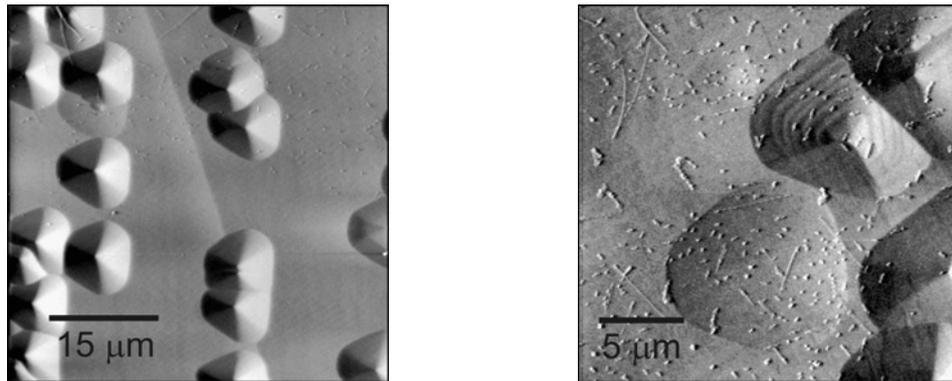


Abb. 4.2.22

Nachfolgende Aufnahme an der gleichen Untersuchungsprobe geätzt mit konzentrierter Schwefelsäure. Links: die Probe zeigt keinerlei besondere Erhebungen. Rechts: nach ca. 2 Stunden haben sich viele Erhebungen gebildet.

Ein vergleichbarer Vorgang scheint sich bei den hier durchgeführten Experimenten abzuspielen, wobei sich hier vermutlich im Falle für Schwefelsäure Calciumsulfat auf Fluorit kristallisiert bzw. Calciumphosphat für Phosphorsäure.

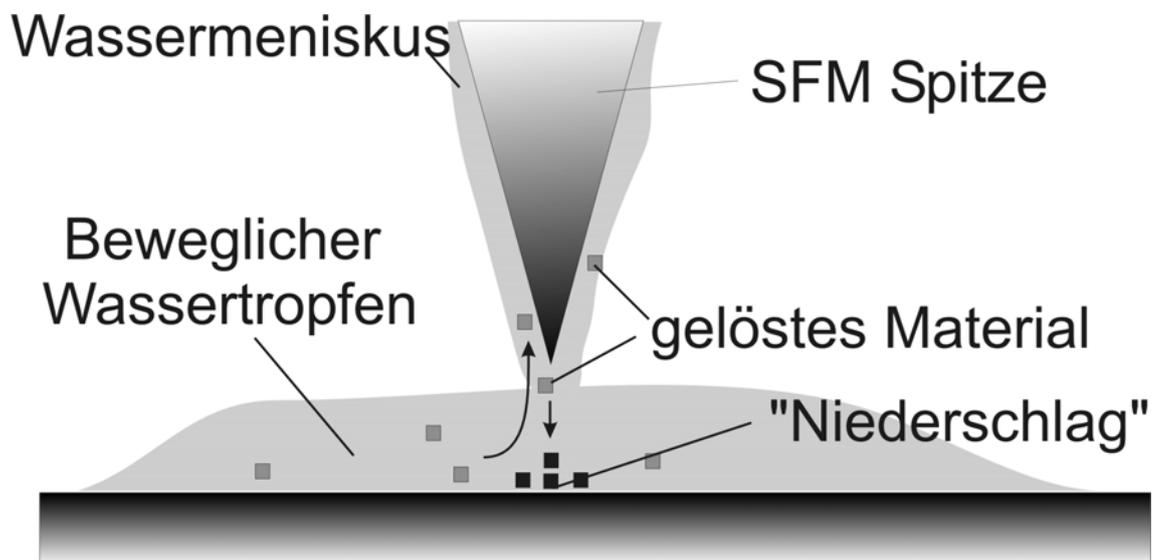


Abb. 4.2.23

Schema zur Erklärung der kontaktinduzierten Prezipitation. Durch die Spitze des AFM-Geräts wird unmittelbar unter der Spitze eine Fällung von im Wassermeniskus gelösten Ionen verursacht. In der Nachbarschaft der Spitze werden Ionen mobilisiert und wandern mit der Bewegung der Spitze im Wassermeniskus mit.

Um diese Bildung von Erhebungen zu vermeiden, wurden verschiedene Nachbehandlungen nach dem Ätzen getestet. Ein intensives Spülen mit Wasser reicht nicht aus um diese zu vermeiden. Auch Versuche mit verdünnter Natronlauge als Neutralisations-

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

mittel gefolgt von Wasser verändern zwar die Erscheinung der Präzipitate und verzögern deren Erscheinung, aber die Bildung wird nicht befriedigend verhindert (Abb. 4.2.24).

Da diese Niederschlagsentwicklung durch anhaftende Säurereste entstehen muss, wurde versucht, diese Reste durch drastischere Maßnahmen zu entfernen. Da sich bei Ätzungen mit Salpetersäure keinerlei Präzipitate bildeten war es naheliegend, diesen Effekt zu kombinieren durch eine sehr kurze anschließende Ätzung, welche die Oberfläche nicht merkbar verändert. Es zeigte sich, dass bei kurzem Eintauchen in verdünntere Salpetersäure nach der Ätzung mit Phosphorsäure die Präzipitatebildung völlig unterbunden werden kann (Abb. 4.2.25).

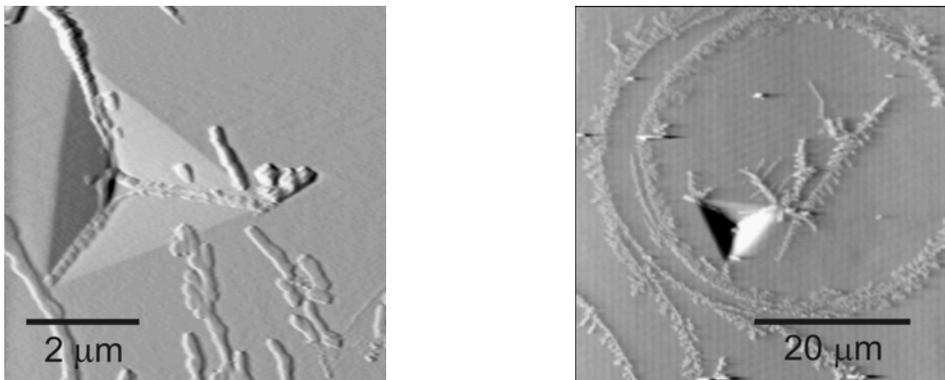


Abb. 4.2.24

Mit konz. Phosphorsäure geätzte Proben, die nach der Ätzung in ein ca. pH 8-9 Natronlaugebad getaucht wurden und mit deionisiertem Wasser gespült wurden.

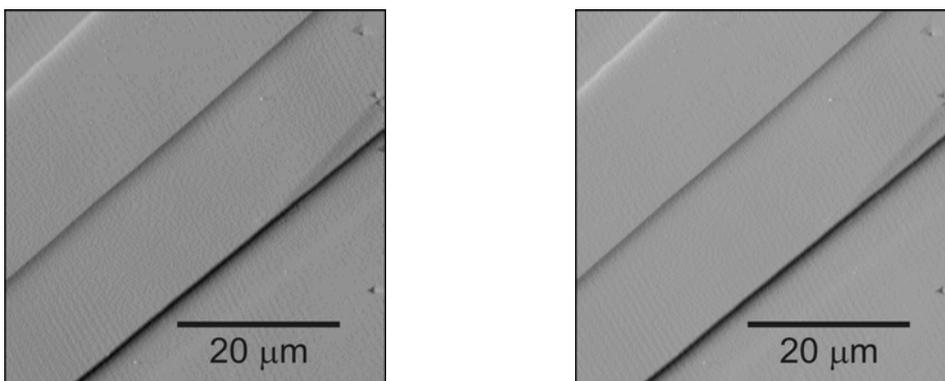


Abb. 4.2.25

Eine mit Phosphorsäure geätzte Oberfläche, die nach der Ätzung kurz in verdünnte Salpetersäure getaucht wurde und danach mit Wasser von Säureresten befreit wurde. Nach der linken Aufnahme folgte die rechte ca. 2 Stunden später und zeigt keinerlei wesentliche Veränderungen.

4.3 Quantitative Auswertung der Ätzgruben

Die mittels AFM-Messungen gewonnenen Daten erlauben eine direkte quantitative Auswertung der Ätzgruben bezüglich ihrer Tiefen und Seitenlängen. Wie im vorherigen Abschnitt gesehen eignen sich dafür am besten Proben, die mit Phosphorsäure oder verdünnter Salzsäure geätzt wurden, da sich ihre Ätzgrubenränder scharf abzeichnen und gut vermessbare Kantenverläufe haben. Bei der Betrachtung von Ätzgruben fällt ein Zusammenhang zwischen ihrer Tiefe und ihrer Exzentrizität auf, der genauer untersucht werden soll. Dafür wird die Geometrie von spitzen Ätzgruben miteinander verglichen und die Ergebnisse den flachbödigen Ätzgruben gegenübergestellt, um ein Modell zu deren Entwicklung vorzustellen.

4.3.1 Seitenlängen von Versetzungsätzgruben

Um eine Ätzgrubenspezies wie die spitzen Ätzgruben untereinander vergleichen zu können, müssen sie vergleichbare Größen haben. Als erstes Kriterium wird dazu die Seitenlänge herangezogen. MacInnis und Brantley haben 1993 eine Untersuchung über die Verteilung von lateralen Ätzgrubengrößen von Calcit veröffentlicht.⁶¹ Sie konnten zwei Ätzgrubenarten allgemein durch ihre Seitenlängenverteilung unterscheiden, aber diese nicht näher beschreiben. Sie unterschieden zwischen einer zunehmenden Population von Gruben, deren Seitenlängen sich fortwährend vergrößern, gegenüber einer anderen Population, mit kleineren Seitenlängen, deren Population näherungsweise konstant bleibt.

Auch bei der Untersuchung von gegenüberliegenden geätzten Spaltflächen, zeigt sich eine Abweichung der Ätzfigurenpositionen bei kleinen Ätzgruben, deren Defektursprung unterhalb der Spaltfläche vermutet wird.⁶²

Die Ätzgrubengrößen deuten also auf Unterschiede ihrer zugrundeliegenden Defektstruktur hin und müssten daher in verschiedene Typen eingeteilt werden können. Als Kriterium hierfür wurde die Ätzgrubengröße bzw. ihre Seitenlängen herangezogen. Um zu testen ob dieses Kriterium für eine einzelne Probe aussagekräftig ist, wurde für eine einzelne Probe die Verteilung der Seitenlängen auf einer mit konz. Phosphorsäure geätzte Probe untersucht (70 °C und 60 Minuten Ätzdauer). Eine systematische Untersuchung der Gesamtfläche des Kristalls wird nicht angefertigt, da dies einen sehr großen Aufwand darstellen würde (Eine typische Oberfläche mit 1 cm² entsprechen 40'000 Messungen bei einem Messbereich von 50x50 µm²). Um den Vergleich der

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

Seitenlängen auf eine Ätzgrubenart zu beschränken, werden nur exzentrische Ätzgruben dafür herangezogen.

Bereich	Seitenlängen in μm	Mittelwertabweichung in μm	Anzahl der Ätzgruben:
Seite A - 1	2,71	0,03	13
Seite A - 2	2,30	0,03	4
Seite A - 3	1,57	0,05	5
Seite A - 4	1,86	0,03	3
Seite A - 5	2,5	0	1
Seite A - 6	2,61	0,01	2
Seite B - 1	2,61	0,02	5
Seite B - 2	2,56	0,06	7

Tabelle: In willkürlich ausgewählten Bereichen eines geätzten Kristalls werden eine Anzahl von benachbarte Ätzgrubengrößen von Versetzungsätzgruben untersucht. A und B sind die beiden Seiten einer Spaltprobe.

Es zeigt sich, dass benachbarte Ätzgruben sehr ähnliche Seitenlängen haben, diese aber an verschiedenen Stellen der Probe deutlich voneinander abweichen. Im Gegensatz dazu haben zentrische Ätzgruben in der Nachbarschaft der gefundenen exzentrischen gelegentlich eine etwas geringere Seitenlänge aber der Unterschied ist nicht immer deutlich. Um Ätzgruben eindeutig miteinander vergleichen zu können, sind die absoluten Größen schlecht geeignet, und es wird daher im nächsten Abschnitt ein geometrischer Parameter zur Unterscheidung festgelegt.

4.3.2 Geometrische Zusammenhänge

Bei der Betrachtung der Ätzgruben fällt auf, dass sie unterschiedliche Seitenlängen und unterschiedliche Tiefen haben. Um spitze Ätzgruben unterschiedlicher Seitenlänge miteinander vergleichen zu können wird ein Verhältnisfaktor r eingeführt, der die Tiefe h und die Seitenlänge L in Beziehung zueinander setzt:

$$r = \frac{h}{L}$$

Es wird berichtet, dass die Tiefe der Ätzgruben von dem Winkel der Versetzungslinie gegen die Oberfläche abhängt (siehe S. 274-278 in⁵⁴), wobei Versetzungslinien mit größerer Neigung flachere Ätzgruben verursachen. Allerdings sind diese Beobachtungen nicht einheitlich, da ebenfalls berichtet wird, dass in bestimmten Ätzmedien die

Ätzgruben von Versetzungslinien senkrecht zur Oberfläche eine geringere Tiefe haben als geneigte.⁶³ Im folgenden Kapitel werden diese Verhältnisfaktoren für verschiedene Winkel der Versetzungslinien gegen die Oberfläche miteinander verglichen.

Der Versetzungswinkel θ , mit dem die Versetzung ursprünglich gegen die Oberfläche auftraf, lässt sich aus der Tiefe h der Ätzgrube und der Abweichung ε des Fußpunktes vom geometrischen Mittelpunkt herleiten (Abb. 4.3.1):

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{\varepsilon}{h}\right)$$

In Abb. 4.3.2 ist eine schematische Aufsicht auf eine spitze Ätzgrube skizziert, was die Exzentrizität ε als den Abstand des Fußpunktes Ω vom geometrischen Mittelpunkt ω des Ätzgrubenrandes veranschaulicht.

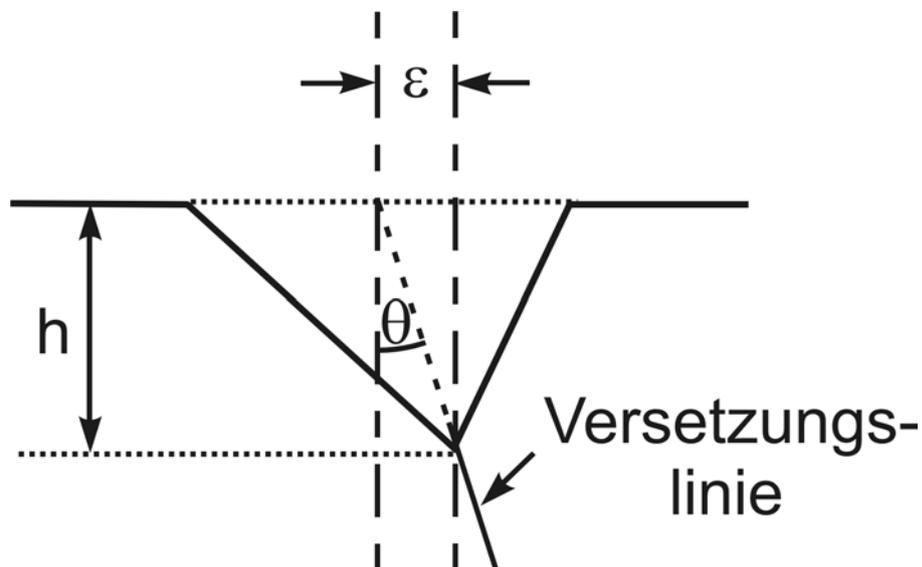


Abb. 4.3.1

Die Exzentrizität ε ergibt sich durch die Neigung θ der zugrundeliegenden Versetzungslinie gegen die Oberfläche.

Die AFM Aufnahmen entsprechen der Aufsicht auf eine Ätzgrube, und daher können die Seitenlängen L und die Projektionen der Innenkanten auf die Oberfläche die Längen a, b, c direkt ausgemessen werden. Durch diese Vermessungen kann die Exzentrizität ε ausgerechnet werden (Herleitung der Formel siehe Anhang):

$$\varepsilon = \sqrt{\left(\frac{a^2 - b^2}{2L}\right)^2 + \left(\frac{L}{2\sqrt{3}} - \frac{1}{2L} \sqrt{((a+b)^2 - L^2)(L^2 - (b-a)^2)}\right)^2}$$

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

Da die geometrische Konstruktion des Mittelpunktes durch a , b , c und L überbestimmt ist, benötigt man nur zwei Innenkantenlängen und die letzte kann zur Fehlerabschätzung herangezogen werden.

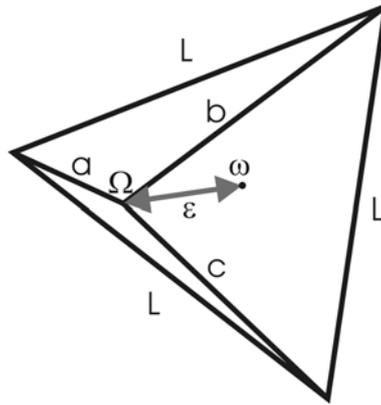


Abb. 4.3.2

Schematische Aufsicht auf eine exzentrische Ätzgrube mit den Seitenlängen L . Die Exzentrizität ε ist die Entfernung des Mittelpunktes ω des regelmäßigen Dreiecks und seinem Fußpunkt Ω in der Spaltflächenebene. Die Projektionen der Innenkanten auf die Aufsichtsebene sind die direkt gemessenen Längen a , b , c .

4.3.3 Spitze Ätzgruben

Zur Charakterisierung der Ätzgruben werden ihre Seitenlängen L zusammen mit den Projektionen der Innenkantenlängen a , b , c und der Höhe h ausgewertet. Daraus wird der Versetzungswinkel θ und der Verhältnisfaktor r ermittelt und miteinander verglichen. Sowohl durch Phosphorsäure als auch durch 2,3M Salzsäure erzeugte Ätzgruben werden so analysiert. Viele Ätzgruben haben Unregelmäßigkeiten in den Seitenwänden und hier werden nur Ätzgruben betrachtet werden, die glatte Seitenwände ohne Knicke haben.

Dabei lassen sich zwei Typen von Ätzgruben voneinander unterscheiden. Es gibt exzentrische Ätzgruben (Typ-I) und zentrische Ätzgruben (Typ-II), deren Fußpunkte mit den geometrischen Mittelpunkten zusammenfallen (Abb. 4.3.3).

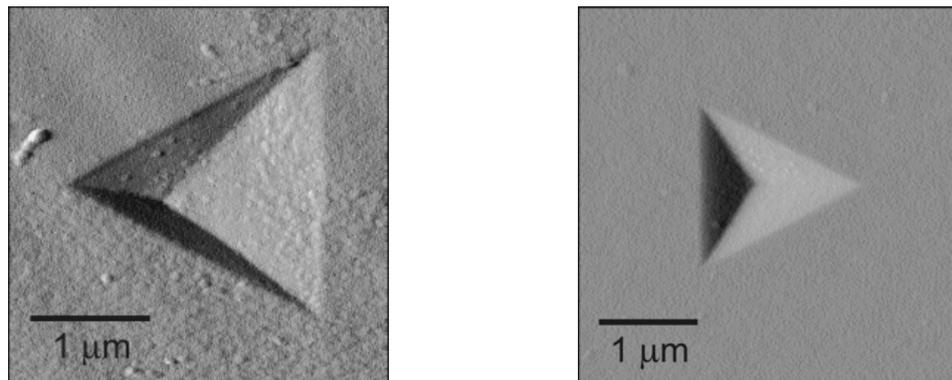
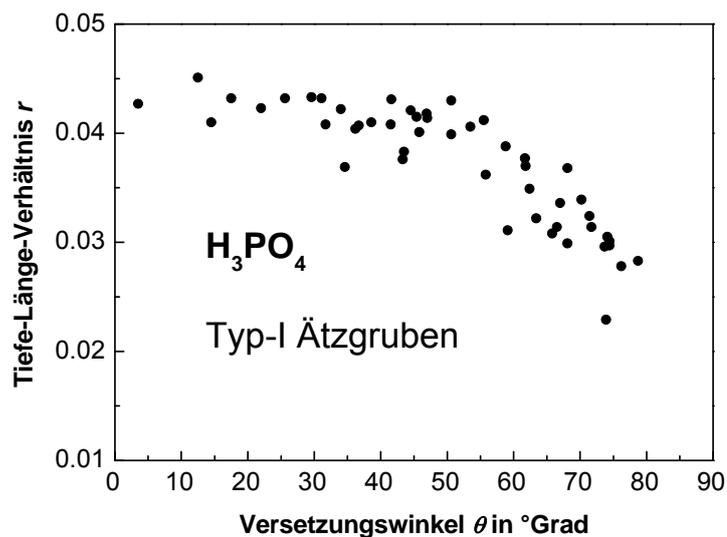


Abb. 4.3.3

Zwei Ätzgruben auf der gleichen geätzten Spaltfläche. Die linke Abbildung zeigt eine Typ-I Ätzgrube mit deutlich exzentrische Fußpunkt, wohingegen bei der rechten Abbildung eine zentrische Typ-II Ätzgruben zu sehen ist.

Der Verhältnisfaktor r ist für Ätzgruben desselben Typs auch bei verschiedenen Temperaturen und Ätzdauern gleich und ermöglicht es somit, Ätzgrubendaten aus verschiedenen Ätzungen zusammenzuführen und miteinander zu vergleichen. Für die exzentrischen Typ-I Ätzgruben ist in Abb. 4.3.4 der Zusammenhang zwischen r und dem Versetzungswinkel θ dargestellt. Je größer der Versetzungswinkel ist, desto geringer ist die Tiefe dieser Ätzgruben.



4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

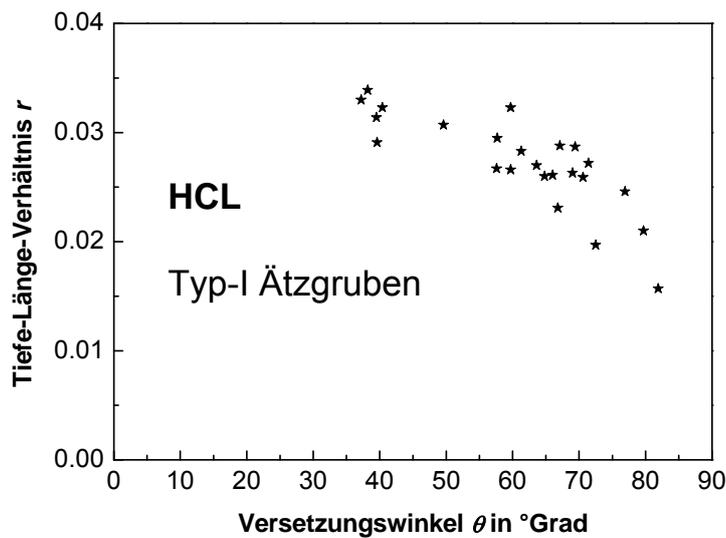


Abb. 4.3.4

Bei beiden Säuren wird für Typ-I Ätzgruben beobachtet, dass je geneigter eine Versetzungslinie gegen die Oberfläche auftritt (Winkel θ) desto kleiner ist ihr Verhältnis r . Durch Krümmungen der Versetzungslinien streuen die Werte.

Zentrische Ätzgruben des Typ-II haben eine deutlich geringere Tiefe als Typ-I Ätzgruben mit kleinen Versetzungswinkeln. Eine Abschätzung des Verhältnisfaktor r für sehr kleine Versetzungswinkel (θ gegen 0°) bei Typ-I Ätzgruben ergibt für Phosphorsäure ein $r \sim 0,045$, wohingegen Typ-II Ätzgruben nur ein r von $0,034$ haben. Für Salzsäure Typ-I Ätzgruben geht r gegen $0,045$ und Typ-II Ätzgruben haben ein r von $0,021$.

Da die r -Werte für Typ-I beider Säuren sich zufälligerweise ähneln, können die r -Werte der Typ-II Gruben direkt miteinander verglichen werden. Die r Werte für zentrischen Typ-II Ätzgruben der beiden Säuren unterscheiden sich deutlich. Ätzgruben des Typs II sind für Phosphorsäure tiefer als solche für Salzsäure. Da die mit Salzsäure erzeugten zentrische Typ-II Ätzgruben eine deutlich geringere Tiefe als Typ-I Ätzgruben (mit geringem Versetzungswinkel) haben und können diese daher leicht unterschieden werden.

Die Werte in Abb. 4.3.4 für Typ-I Ätzgruben streuen auffällig, tatsächlich können nicht alle spitzen Ätzgruben für diesen Zusammenhang herangezogen werden. Abb. 4.3.5 zeigt die Streuung der für Salzsäure gefundenen exzentrischen Ätzgruben. Eine

genauere Betrachtung der Ausreißer zeigt den Grund für die Abweichungen. Die Innenkanten der Ätzgruben sind nicht gerade, sondern haben Krümmungen oder Knicke. Das geometrische Modell betrachtet nur perfekte Pyramiden, allerdings verändern gekrümmte Versetzungslinien die Ätzgeschwindigkeit und folglich die Tiefe drastisch.

Eine weitere Auffälligkeit in Abb. 4.3.5 ist das nicht Erfassen von Typ-I Salzsäure-ätzgruben mit sehr kleinen Versetzungswinkeln. Bei kleinen Versetzungswinkeln entstehen durch die schnelle Ätzgeschwindigkeit der Salzsäure sehr tiefe Ätzgruben. Je tiefer eine Versetzungslinie geätzt wird, desto höher ist natürlich auch die Chance, dass eine Krümmung der Linie auftritt. Sehr tiefe Ätzgruben ohne deutliche Unregelmäßigkeiten in ihren Seitenwänden konnten kaum gefunden werden, weshalb für den Bereich unter 30° hier keine Auswertungen erscheinen.

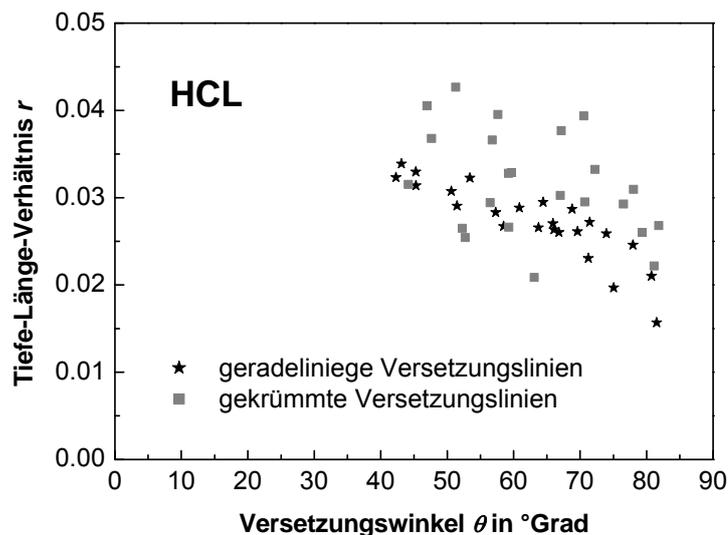


Abb. 4.3.5

Typ-I Ätzgruben für Salzsäure zusammen mit Ätzgruben, die keinen geraden Kantenverlauf haben. Unter 30° Versetzungswinkel werden die Ätzgruben sehr tief und zeigen deutliche Knicke an ihren inneren Seitenwänden. Durch die Unregelmäßigkeiten streuen die Werte stark.

Phosphorsäure hat den Vorteil, dass sehr definiert kleine Ätzgruben erzeugt werden können. Allerdings unterscheiden sich für Salzsäure die Ätzgrubentypen deutlicher voneinander. Typ-I Ätzgruben müssen durch mehr oder weniger geneigte Versetzungslinien entstanden sein. Typ-II Ätzgruben müssen einen anderen Entstehungshintergrund haben, als an der Oberfläche endende Versetzungslinien.

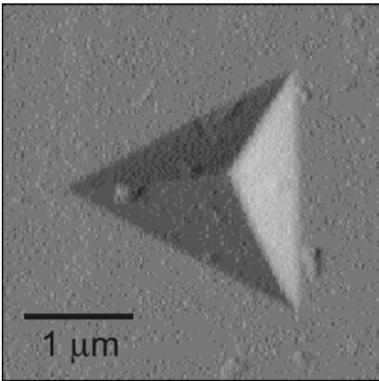


Abb. 4.3.6

Der innere Kantenverlauf dieser Ätzgrube ist durch den Versetzungslinienvverlauf gekrümmt. Am äußeren Rand der Grube erkennt man einen leichten Knick.

Allgemein kann aus den Graphen gelesen werden, dass je größer die Winkel θ sind, desto kleiner werden die Verhältniswerte r und für sehr kleine Winkel θ die Verhältniswerte einen Grenzwert haben.

4.3.4 Ätzgruben mit flachem Boden

Neben den spitzen Ätzgruben werden auch immer Ätzgruben mit flachem Boden beobachtet. In der Literatur wird diesen wenig Aufmerksamkeit geschenkt, da sie mit bisherigen Methoden schlecht erfassbar sind und allgemein angenommen wird, dass sie nicht mit der Versetzungsdefektstruktur zusammenhängen. Auf gegenüberliegenden Spaltflächenseiten wird keine 1-zu-1 Korrespondenz der Flatpitpositionen gefunden und weil sie bei weiterem Ätzen wieder verschwinden wird vermutet, dass ihr Ursprung in lokalen Defekten unterhalb der Oberfläche liegt. Daher werden sie nicht für die Auswertung der EPD als Maß für die Versetzungsdichte herangezogen.^{62, 64}

Die hier untersuchten Ätzgruben mit flachen Böden sind nicht aus Reihen von benachbarten Ätzgruben (vgl. 4.2.3: Anordnungen von Ätzgruben), die durch beweglichen Versetzungslinien entstanden sind, genommen worden.

Die beobachteten Ätzgruben mit flachen Böden können analog den spitzen Ätzgrubentypen im vorherigen Kapitel ebenfalls in die zwei Gruppen eingeteilt werden (Abb. 4.3.7). Insgesamt finden sich auf den Proben weniger flachbödige Ätzgruben die deutlich exzentrisch sind (F-Typ-I) und viele flachbödige Ätzgruben die zentrisch sind (F-Typ-II).

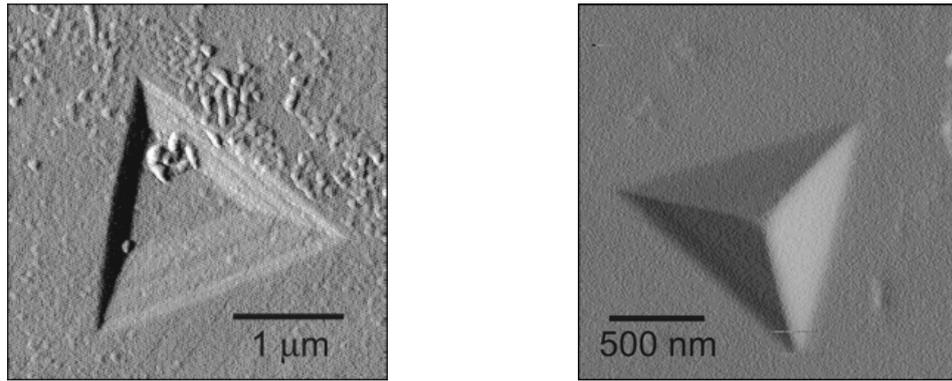


Abb. 4.3.7

Typ-I exzentrische (links) und Typ-II zentrische Flatpits (rechts) lassen sich auf einer Probe finden.

Bei einer genauen Betrachtung des Bodens, bei diesen flachbödigen Ätzgruben kann gelegentlich eine Vertiefung erkennen. Diese, nun Topf genannte Vertiefung, ist gekennzeichnet durch einen 1-100 nm oberhalb des Bodens befindlichen Knick in den Seitenwänden (Abb. 4.3.8). Die Tiefe der Ätzgrube bis zu diesem Knick wird h_{Kink} genannt und die Tiefe des Topfes h_{Pot} .

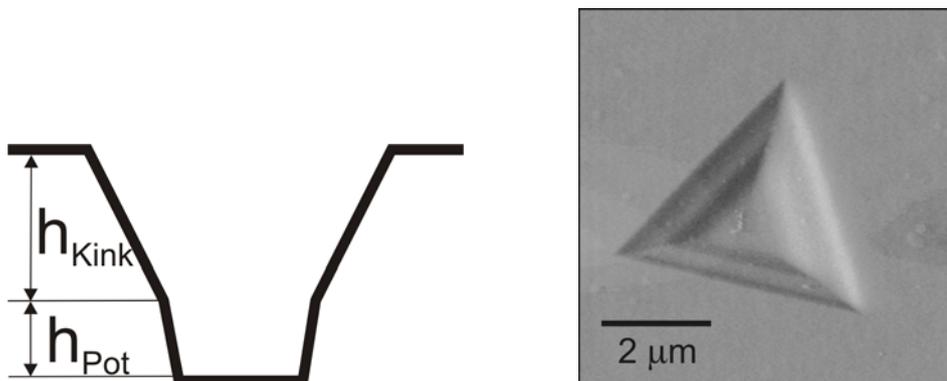


Abb. 4.3.8

Links: Profil für eine flachbödige Ätzgrube mit Topf. Der obere Teil hat die Tiefe h_{Kink} und der Topf hat die Tiefe h_{Pot} . Rechts: Beispiel für eine Ätzgrube dessen Topf sehr deutlich ausgeprägt ist.

Der Topf hat meistens eine etwas steilere Neigung als der äußere, obere Teil der Seitenwände, was auf eine erhöhte Auflösungsgeschwindigkeit hindeutet. Der Übergang zwischen dem Knick bei h_{Kink} und dem tatsächlichen Boden ist nicht unbedingt geradlinig, sondern unregelmäßig und gekrümmt.

In den Aufnahmen der flachbödigen Ätzgruben ist der Topf gelegentlich nicht deutlich zu erkennen, was daran liegt, dass dieser, verglichen mit der Gesamttiefe h der Ätzgrube (z.B. über 100 nm), nur einen geringen Anteil hat (wenige nm).

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

Der Verhältnisfaktor r aus Kapitel 4.3.2 wurde für spitze Ätzgruben entwickelt. Mit der Annahme, dass sich flachbödige Ätzgruben aus spitzen Ätzgruben heraus entwickeln, können die vorher entwickelten Formeln modifiziert werden. Ab dem Zeitpunkt, an dem eine spitze Ätzgrube sich in eine flachbödige Ätzgrube umwandelt, verlängert sich die obere äußere Kante $L_{\text{obere Kante}}$ mit der gleichen Geschwindigkeit wie sich die neue Kante $L_{\text{untere Kante}}$ am Boden ausbildet. Die Länge der unteren Kante entspricht somit der Längenveränderung seit der Ausbildung des Topfes und daher kann auf die ursprüngliche Seitenlänge der spitzen Ätzgrube geschlossen werden:

$$L = \Delta L = L_{\text{obere Kante}} - L_{\text{untere Kante}}$$

Die inneren Kantenlängen a , b , c bleiben bei Entwicklung der flachbödigen Ätzgruben erhalten (Abb. 4.3.9).

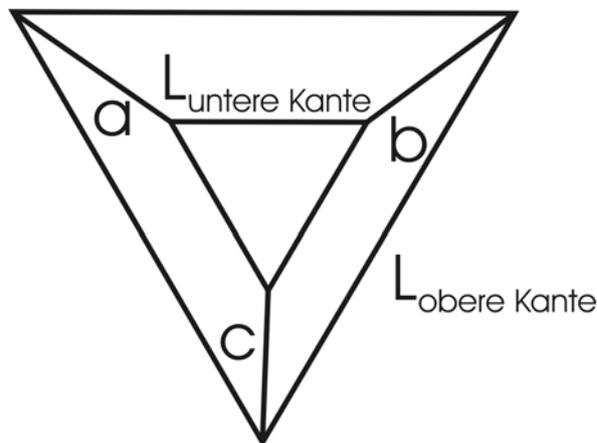


Abb. 4.3.9

Schematische Aufsicht auf eine flachbödige Ätzgrube. Bei der Entwicklung einer solchen Ätzgrube werden die äußeren Ätzränder $L_{\text{obere Kante}}$ und unteren Seitenlängen $L_{\text{untere Kante}}$ gleich schnell wachsen, wohingegen die Längen der Projektionen der inneren Kanten a , b , c erhalten bleiben.

Durch diese Vorgehensweise können die flachbödigen Ätzgruben über die r -Werte wieder in die zwei Ätzgrubentypen eingeteilt werden. Abb. 4.3.10 zeigt eine exzentrische, flachbödige Ätzgrube, deren Innenkanten geradlinig sind und für die der r -Wert aus h_{Kink} zusammen mit der ursprünglichen Versetzungslinienneigung ausgerechnet wurde. Der r -Wert hat die gleiche Abhängigkeit gegenüber dem ursprünglichen Versetzungswinkel wie er auch bei den Ätzgruben mit spitzen Boden im vorherigen Kapitel gefunden wurde. Dementsprechend lassen sich auch hier wieder Typ-I und Typ-II aus der Symmetrie und dem r -Wert einteilen.

Es ist anzunehmen, dass die Größe der Vertiefung h_{Pot} mit der Ausdehnung eines Defekts zusammenhängt, an dem eine Versetzung lokalisiert war bzw. dies Ursache für die Typ-II Ätzgrube ist.

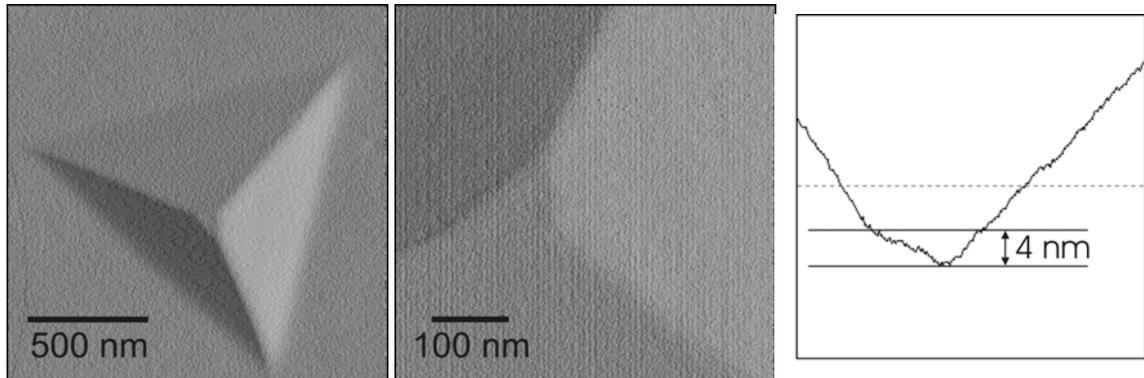


Abb. 4.3.10

Das hier durch konz. Phosphorsäure geätzte Flatpit ist nicht zentrisch, und daher muss es sich um den Typ-I handeln (links). Der Zusammenhang zwischen dem Versetzungswinkel θ und dem Faktor r aus Abb. 4.3.4 gilt auch hier und lässt sich für Flatpits anwenden. Mit der Differenz aus der Kantenlänge des Ätzgrubenrandes und Kantenlänge am Boden, sowie dem ursprünglichen Versetzungswinkel θ , ergibt sich hier ein r von 0,030 für einen Versetzungswinkel von 66° . Dieser Wert fügt sich in die Reihe für spitze Ätzgruben gefundenen Werte und zeigt, dass diese Ätzgrube aus einer exzentrischen spitzen Ätzgrube entstand. Das Plateau der Ätzgrube ist unregelmäßig (Mitte) und hat eine Tiefe von 4 nm hat (Rechts).

4.3.5 Spitze Ätzgruben mit Knick in den Seitenwänden

Die Beobachtung der Vertiefungen und Knicke bei den Ätzgruben mit flachen Böden legt einen Übergang zwischen flachen und spitzen Ätzgruben nahe. In der Tat existieren viele Aufnahmen, die in Kapitel 4.3.3 bei der Ermittlung des Verhältnisses zwischen r und dem Versetzungswinkels rausgefallen sind, da sie Knicke in den Seitenwänden haben. Bei nochmaliger Betrachtung der Daten wird deutlich, dass sich die gefundenen geometrischen Beziehungen aus den beiden vorhergehenden Kapiteln auch hier anwenden lassen. Statt der gesamten Tiefe der Ätzgruben mit einem Knick in den Seitenwänden muss einfach nur die Höhe bis zu diesem Knick zur Ermittlung des Typs betrachtet werden.

Typ-I und Typ-II Ätzgruben lassen sich für diese Ätzgruben durch Vergleich des r -Wertes und einer vorhandenen Exzentrizität voneinander unterscheiden (Bsp. Abb. 4.3.11). Insbesondere bei Typ-II Ätzgruben wird deutlich, dass die Seitenwände des

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

Topfes steiler sind, was auf eine gesteigerte Auflösungsgeschwindigkeit zurückgeht. Die Größenordnung der Vertiefung nach dem Knick ist ca. 5-100 nm.

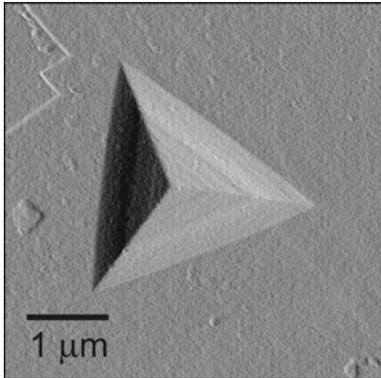


Abb. 4.3.11

Übergang von einer spitzen Ätzgrube zu einem Flatpit. Durch die Auflösung des Defektzentrums entstehen steilere Seitenwände. Betrachtet man die Höhe bis zur Knickstelle in der Seitenwand h_{Kink} und ΔL aus der äußeren Seitenlänge und der Seitenlänge in der Knickhöhe, dann errechnet sich ein Verhältnis r von 0,021, welcher charakteristisch für den Typ-II ist.

4.3.6 Modell zur Entwicklung von Ätzgruben

Ein Großteil der Datenerfassung für diese Arbeit wurde verwendet um spitze Ätzgruben zu vermessen. Doch gerade bei einer genaueren Betrachtung zeigen sich Abweichungen in der Form von Krümmungen und Knicke in den Seitenwänden. Es sollen nun die Beobachtungen in ein erklärendes Modell zusammengeführt werden.

Typ-I Ätzgruben, die durch an der Oberfläche endenden Versetzungen entstehen, entwickeln sich von Beginn der Ätzung an und haben daher die größten Seitenlängen. Ihre Exzentrizität ist durch die Neigung der zugrundeliegenden Versetzungslinie bedingt. Krümmungen in den Seitenwänden dieser exzentrischen Ätzgruben lassen sich auf gebogene Versetzungen zurückführen. Je geneigter die Versetzungslinie gegen die Oberfläche ist, desto geringer ist die Tiefe der Ätzgrube und für senkrechte Versetzungslinien erreicht die Tiefe ein Maximum. Biegungen in der Versetzungslinie führen allerdings zu Streuungen dieses Verhältnisses bei Typ-I Ätzgruben. Abb. 4.3.12 zeigt die Entwicklung einer Ätzgrube, deren Ursprung eine Versetzung ist, die an einem lokal begrenzten Defekt im Kristall endet (a). Zuerst entwickelt sich die Ätzgrube über eine sich vergrößernde exzentrische Ätzgrube (b). Erreicht diese den Defekt, dann bilden sich zusätzliche Ätzgrubenwände aus erkennbar an dem Knick (c). Nach völligem Entfernen des lokalen Defekts verbreitert sich die Ätzgrube nur noch, wobei

ihre Tiefe und die Längen der Innenkanten erhalten bleiben (d). Am Boden lässt sich gelegentlich durch die Größe des lokalen Defekts eine Vertiefung erkennen.

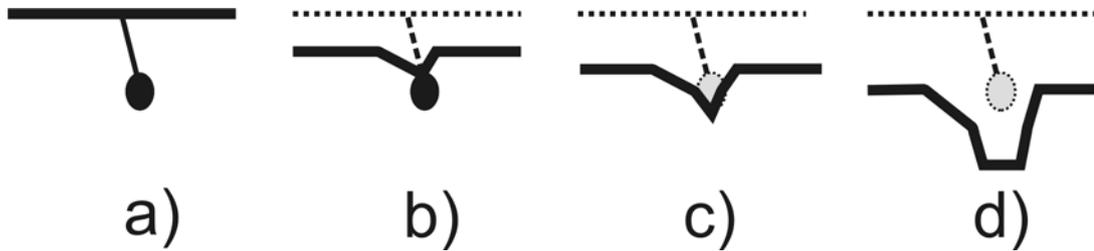


Abb. 4.3.12

Schema für die Entwicklung von Typ-I Ätzgruben. a) Eine Versetzung die im Festkörper an einem lokalen Defekt endet. b) Durch die Auflösung entsteht eine exzentrische Ätzgrube. c) Während der Auflösung am lokalen Defekt entstehen zusätzliche Seitenwände. d) Bei weiterer Auflösung nimmt die Tiefe der Ätzgrube nicht weiter zu und es entsteht eine exzentrische Ätzgrube mit einer Vertiefung am Boden.

Die Typ-II zentrischem Ätzgruben haben eine geringer Tiefe als Typ-I Ätzgruben, bei denen die Versetzungslinie senkrecht zur Oberfläche verläuft. Abb. 4.3.13 zeigt das Schema für die Entwicklung dieser Ätzgruben. Dadurch, dass das Spannungsfeld des Defektes keine Vorzugsrichtung hat entwickelt sich über dem Defekt eine zentrische Ätzgrube (a). Wenn die Ätzgrube an den Defekt heranreicht beschleunigt sich die Auflösung und es entwickeln sich nach einem Knick steilere Seitenwände in der Mitte (b). Die weitere Auflösung verbreitert die Ätzgrube nur noch, und die ursprüngliche Größe des lokalen Defekts bestimmt die Höhe der Vertiefung (c).

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

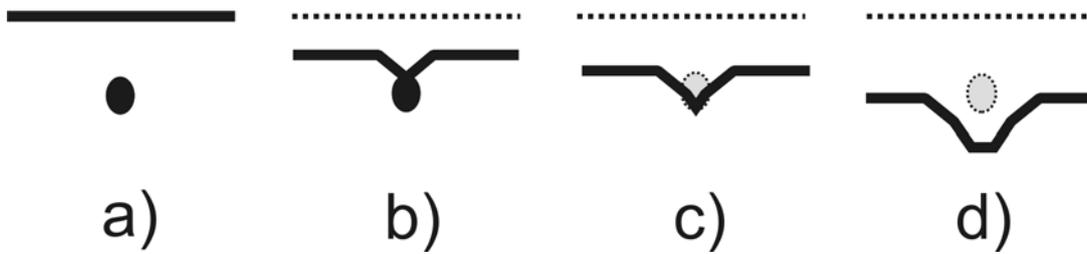


Abb. 4.3.13

Schema für die Entwicklung von Typ-II Ätzgruben. a) Ein lokaler Defekt im Festkörper b) Die Ätzung führt zur Ausbildung einer zentralen Ätzgrube. c) Während der lokale Defekt gelöst wird entwickeln sich zusätzliche Seitenwände bekommt. c) Die weiterer Auflösung führt zu einer zentralen Ätzgrube mit Vertiefung, deren Tiefe nicht weiter zunimmt.

Solange sich nicht eine Ätzgrube mit flachem Boden ausgebildet hat, kann natürlich nicht auf die Natur des lokalen Defekts geschlossen werden. Es ist auch denkbar, dass z.B. die Ursache eine Versetzungslinie ist, die unterhalb der Oberfläche verläuft ohne das während des Ätzvorgangs diese erreicht wird.

Bei einigen Aufnahmen fanden sich lineare Folgen von Typ-II Ätzgruben (über 100 μm), die im unregelmäßigen Abstand auftauchten, sodass der Eindruck entstand, dass sie eine gemeinsame Ursache haben.

4.3.7 Entstehung von Ätzgrubenreihen neben Spaltstufen

In Kapitel 4.2.3 wurde beschrieben, dass gelegentlich Reihen von flachbödigen Ätzgruben neben Spaltstufen auf der tieferen Terrasse gefunden werden. In Abb. 4.3.14 ist eine solche Anordnung von diesen flachbödigen Ätzgruben zu sehen. Die Tiefe bis zu dem Knick h_{Kink} ist in der Größenordnung von ca. 5 - 10 nm und die Vertiefung h_{Pot} ist ca. 5 nm. Mit dem Modellbild aus dem vorangegangenen Kapitel gedeutet, weisen diese Ätzgruben auf kleine Versetzungsdefekte knapp unter der Oberfläche hin. Somit wäre der Ursprung dieser Ätzgruben ca. 10 nm unter der Oberfläche gelegen und hätte eine Ausdehnung von ca. 5 nm.

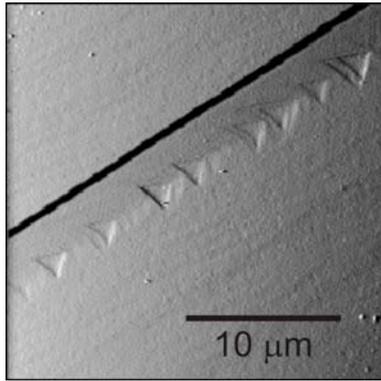


Abb. 4.3.14

Reihe von Flatpits neben einer Spaltstufe. Diese Ätzgruben besitzen meistens deutliche Vertiefungen und sind nur 10 nm tief.

Da sich diese Ätzgrubenanordnungen deutlich häufiger bei Proben finden, auf denen hohe und viele Spaltstufen sind, aber bei Spaltungen des gleichen Probenmaterial mit wenigen Spaltstufen diese sich nur gelegentlich zeigen, liegt der Verdacht nahe, dass diese hier keine Defekte des Probenmaterials sind, sondern erst durch die Spaltung entstehen.

Ein Erklärungsansatz könnte die Auswirkung von Spaltstufenkanten auf der gegenüberliegenden Seite der untersuchten Spaltfläche sein. Bei der Spaltung wirkt nicht nur die Kraft entlang der Spaltebene, sondern, bedingt durch das Ansetzen und die Dicke des Spaltmessers, entsteht eine leichte Verkippung zwischen dem Kristallstab und der abzuspaltenden Probe (Abb. 4.3.15). Durch diese minimale Verkippung können nun Spaltstufenkanten auf der gegenüberliegenden Seite etwas Druck ausüben. Dieser Druck könnte zur Bildung von kleinen Versetzungen nahe unter der Oberfläche führen. Daher erscheinen diese Ätzgrubenreihen immer auf der tieferliegenden Terrasse. Diese Erkenntnis steht im Widerspruch zu der Aussage von Keig und Coble, die annahmen, dass keine zusätzlichen Versetzungen durch den Spaltvorgang entstehen.⁴⁵ Durch die Miteinbeziehung von flachbödigen Ätzgruben muss dieses Bild erweitert werden, weil sehr kleine Versetzungsdefekte von 10 nm Größenordnung durch den Druck der Spaltstufen auf der gegenüberliegenden Seite entstehen. Bei der Erfassung der EPD müsste also bei sehr kleinen Ätzgruben bedacht werden, dass Ätzgruben neben Spaltstufen durch die Spaltung bedingt werden können.

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

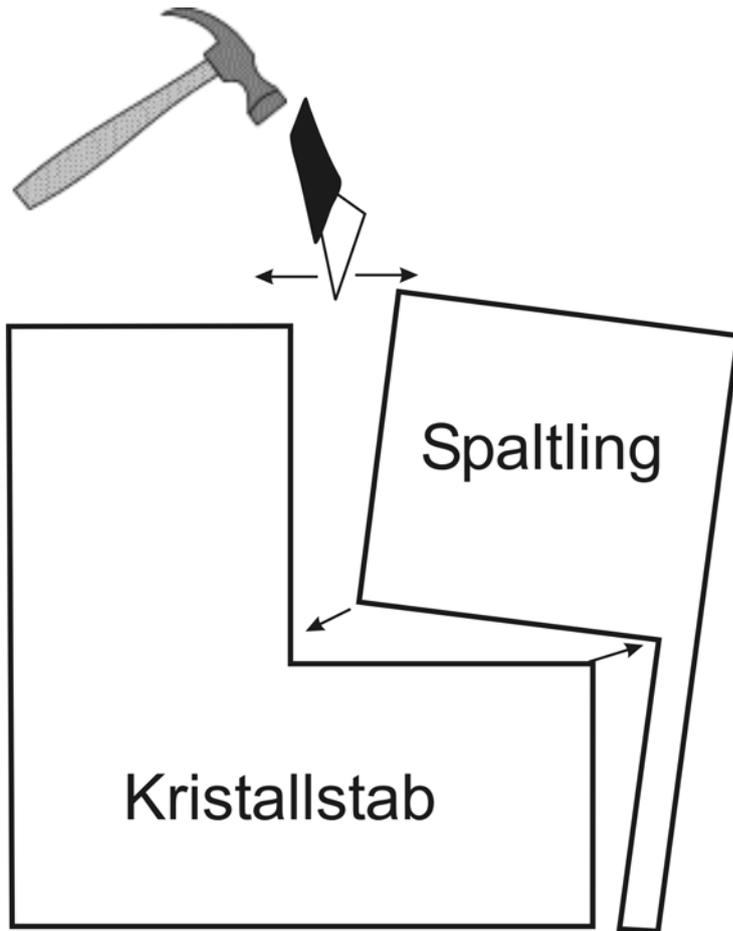


Abb. 4.3.15

Bei der Spaltung des Fluoritkristallstabs mit dem Spaltmesser können bei der Abtrennung Spaltstufenkanten auf den gegenüberliegenden Seiten etwas Druck erzeugen. Dieser Druck führt zu kleinen Versetzungsdefekten neben Spaltstufen.

5 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der rasterkraftmikroskopischen Untersuchung von geätzten (111) CaF₂ Oberflächen. Die Schwerpunkte sind zum einen eine qualitative Einordnung der beobachteten Veränderung durch die Ätzung und zum anderen eine quantitative Studie an den dabei erzeugten Ätzgruben.

Im Experiment wurden aus Calciumfluoritkristallen mittels mechanischer Spaltung Spaltflächen erzeugt, die mit verschiedenen Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure behandelt und anschließend mit einem Rasterkraftmikroskop untersucht wurden. Diese Aufnahmen zeigen, dass hauptsächlich Ätzgruben mit spitzen oder flachem Boden gebildet werden, neben größeren Ätzgruben, die zwei kleine Grübchen enthalten (Doppelspitzengruben). Spitze Ätzgruben werden allgemein als Folge von Versetzungsdefekten verstanden, für die eine Ätzgrubendichte von $2,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ermittelt wurde, welche typisch für synthetisch hergestellte Fluoritkristalle ist. Die großen Doppelspitzenätzgruben entstehen vermutlich durch sich kreuzende Versetzungen (Versetzungsknoten). Aneinanderreihungen von spitzen Ätzgruben deuten auf Kristallgrenzen (wie z.B. Korngrenzen) hin. Manche dieser Anordnungen enthalten eine sehr hohe Anzahl von Versetzungsknoten weshalb diese viele Doppelspitzengruben enthalten bzw. als Gräben erscheinen.

Bestimmte Aneinanderreihungen von Ätzgruben mit flachen Böden sind zurückzuführen auf bewegliche Versetzungslinien.

Abhängig von der verwendeten Säure haben die Ätzgruben ein charakteristisches Aussehen. Mit verdünnter Salzsäure, konzentrierter Phosphorsäure und konzentrierter Salpetersäure ist der Ätzgrubenrand in der Form eines regelmäßigen Dreiecks. Bei längerer Ätzdauer entwickeln sich mit konzentrierter Salzsäure sowie konzentrierter Schwefelsäure ditrigonale Ätzgrubenränder. Die durch Salpetersäure erzeugte Ätzgruben haben im Gegensatz zu den anderen getesteten Säuren unregelmäßige Kantenverläufe und statt glatten Seitenwänden haben sie unregelmäßige treppenartige Stufen. In dieser Arbeit wird erstmalig berichtet, dass auf Proben, die mit konzentrierter Schwefelsäure oder konzentrierter Phosphorsäure geätzt werden, durch die Kontakt-Rasterkraftmikroskopischen Untersuchung ein Kristallisationsprozess ausgelöst wird. Diese wird durch einen Restfilm des Ätzmediums auf der Oberfläche und der Spitzenwechselwirkung mit der Oberfläche ausgelöst. Zur Vermeidung, dass dieser

5 Zusammenfassung

Kristallisationsprozess die zu untersuchenden Strukturen verdeckt, wurde dieser Film durch eine zusätzliche sehr kurze Ätzung mit halbkonzentrierter Salpetersäure entfernt. Mit der Zielsetzung einer qualitativen Größenauswertung der Ätzgruben wurden verdünnte Salzsäure und konzentrierte Phosphorsäure ausgewählt, da diese klare und gut auswertbare Formen haben. Phosphorsäure hat eine geringe Ätzgeschwindigkeit, was es erlaubt, definiert kleine Ätzgruben zu erzeugen, die nicht mit anderen zusammenfallen. H_3PO_4 eignet sich daher besonders zur Untersuchung bei hohen Versetzungsdichten wie sie in Korngrenzen auftreten. Auch für eine quantitative Auswertung der Ätzgruben, d.h. für die Erfassung der Größenparameter der Hohlpyramiden, sind kleine Ätzgruben vorteilhaft, da diese auf kleinere Versetzungsabschnitte zurückgehen. Größere Ätzgruben, die auf längere Versetzungsabschnitte zurückgehen, weichen häufig von einer Idealhohlpyramidenform ab. Diese Abweichungen gehen auf die Krümmungen der Versetzungslinien zurück. Um spitze Ätzgruben miteinander vergleichen zu können, wurde ihre Tiefe relativ zur Seitenlänge ausgewertet. Durch die Exzentrizität der Hohlpyramiden schließt man auf den Versetzungswinkel. Dabei zeigt sich, dass für gerade Versetzungslinien die Tiefe h abhängig ist vom Versetzungswinkel θ (Typ-I Ätzgruben: Je größer der Winkel θ ist desto kleiner wird r). Es wurden allerdings auch Ätzgruben gefunden die zentrisch sind, aber eine geringere Tiefe haben (Typ II) als jene deren Tiefen vom Versetzungswinkel abhängen (Typ-I). Diese Typ-II Ätzgruben wurden für konz. Phosphorsäure und 2,3M Salzsäure identifiziert, dabei zeigte sich, dass sich Typ-II Ätzgruben für Salzsäure deutlicher von Typ-I durch ihre wesentlich geringere Tiefe unterscheiden.

Untersuchungen an Ätzgruben mit flachen Böden zeigten, dass diese beiden Typen sich auch dort unterscheiden lassen. Zusätzlich haben flache Ätzgruben eine, an der Wandneigung erkennbare Vertiefung von bis zu 100 nm, die auf einen lokalen Defekt hindeutet. Diese Beobachtungen werden in ein Model zusammengeführt, das die Entwicklung von exzentrischen und zentrischen Ätzgruben mit einem lokalisierten Defekt erklärt. Dabei entwickeln sich Typ-I exzentrische Ätzgruben durch die bevorzugte Auflösung an Versetzungsdefekten. Endet der Versetzungsdefekt an einem lokalisierten Defekt, findet kurzfristig eine schnellere Auflösung statt, die zusätzliche Seitenwände bewirkt, und anschließend vergrößert sich die Ätzgrube nur noch seitwärts. Ein Knick in den Seitenwänden, der bestimmt ist durch die Größe des lokalisierten Defekts, bleibt in der flachen Ätzgrube erhalten. Typ-II zentrische Ätzgruben entwickeln sich aufgrund von unter der Oberfläche befindlichen Defekten, und

ihre Tiefe ist geringer als die durch an der Oberfläche endende Versetzungslinien verursachten Ätzgruben. Die Ausbildung einer Vertiefung ist dabei durch einen lokalisierten Defektkern begründet, und es entwickeln sich bei weiterer Auflösung dann eine Ätzgrube mit flachen Boden mit symmetrischen Seitenwänden. Die Größe der Vertiefung der Ätzgruben mit flachen Böden deutet darauf hin, dass der Defektkern bis zu 100 nm groß ist. Da die verwendeten Proben hochrein sind und somit Ausscheidungen auszuschließen sind, zusammen mit der Tatsache, dass durch das Spalten selbst Ätzgruben deren Ursprung nur 10 nm unter der Oberfläche liegen, ist die naheliegende Vermutung, dass der Defektkern meistens ein kleiner Versetzungsring ist.

6 Abbildungsverzeichnis

2.1.1:	Einheitszelle von Fluorit und dessen (111) Oberflächenstruktur.	4
2.2.1:	Schema zur Schrauben- und Stufenversetzung, sowie dem Burgersvektor.	8
2.2.2:	Schema für eine Versetzung mit gemischten Schrauben- und Stufencharakter.	9
2.2.3:	Schema für einen Versetzungsknoten.	10
2.3.1:	Schema zur Entstehung von Oberflächenladungen.	16
2.3.2:	Schema für das elektrische Doppelschicht Modell (EDL).	18
2.3.3:	Graph für den elektrostatischen Potentialverlauf der diffusen Schicht (Sternschicht).	20
2.3.4:	Schema für die grundlegenden Schritte der Auflösung.	22
2.3.5:	Schema für Oberflächendefekte.	23
2.3.6:	Schema für Flat, Stepped, Kinked Oberflächen auf einem Kosselkristall.	24
2.3.7:	Schema zur Diffusion von Leisten auf einem Kosselkristall.	27
2.3.8:	Schema für Adatominseln aus A-Typ bzw. B-Typ Stufen.	29
2.3.9:	Seitenansicht von A-Typ bzw. B-Typ Stufen auf CaF ₂ .	29
2.3.10:	Schema für die eindimensionale Diffusion in einem Stufenzug nach dem BCF-Modell.	30
2.3.11:	Graph für die Geschwindigkeit von Stufen in einem Stufenzug in Abhängigkeit von der Terrassenbreite.	31
3.0.0:	Prinzipielle Schritte des Experimentes. (Rechtes Schema bearbeitet aus ⁶⁵)	34
3.1.1:	Fotografie des Versuchsaufbaus zur Ätzung.	35
3.2.1:	Schema der wesentlichen Komponenten eines SFM-Systems. (Schema bearbeitet aus ⁶⁶)	36
3.2.2:	Darstellung des Regel- und Steuersignal eines Testgitters.	38
3.2.3:	Fotografie des AFM-Messaufbaus.	40
3.2.4:	Regelungsartefakt im Topographiesignal in einer Rasterzeile.	41
3.2.5:	Regelungsartefakt im Topographiesignal über mehrere Rasterzeilen hinweg (Scangeschwindigkeit 1 Zeile/s mit einer Regelungskraft von 20 nN).	43
3.2.6:	Wellenförmige Muster im Topographiesignal bei frisch geätzten Proben. Ätzung mit konz. H ₃ PO ₄ bei 100 °C und 10 Minuten Ätzdauer.	43
4.1.1:	Große und kleine Spaltstufen auf der (111) Fluoritoberfläche. Die Wellenmuster auf der rechten Abbildung sind durch Messartefakte bedingt.	47

- 4.2.1: Typische Ätzfiguren. Linke Abbildung: Ätzung mit konz. HNO_3 bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ und 5 Minuten Ätzdauer. Die Ätzgruben sind bis 800 nm tief. Die rechte Abbildung zeigt durch Ätzung mit konz. H_3PO_4 bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ und 60 Minuten Ätzdauer erzeugte Ätzgrube mit flachen Boden von einer Tiefe von 20 nm . 48
- 4.2.2: Schema zur Entwicklung von Ätzgruben. 49
- 4.2.3: Zwei angrenzende Ätzgruben. Ätzung mit 2,3M Salzsäure bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und 4 Minuten Ätzdauer. 50
- 4.2.4: Ineinanderentwicklung von zwei Ätzgruben. Ätzung mit konz. HCl bei $29\text{ }^\circ\text{C}$ und 150 s Ätzdauer. 51
- 4.2.5: Beispiel für eine Doppelspitzenätzgrube sowie ein Schema für einen Versetzungsknoten: Ätzung mit konz. H_3PO_4 bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ und 20 Minuten Ätzdauer. Seitenlängen: $6,48\text{ }\mu\text{m}$. Die Tiefe des geneigten Plateaus reicht von 108 nm bis 148 nm . Die obere kleine Ätzgrube hat Seitenlängen von $1,3\text{ }\mu\text{m}$ und eine Tiefe von 45 nm Pit. Die untere kleine Ätzgrube hat Seitenlängen von $1,7\text{ }\mu\text{m}$ und eine Tiefe von 86 nm . 52
- 4.2.6: Relative Anordnungen von Ätzgruben zueinander: Versetzungsgrubenpaare. Ätzung mit konz. H_3PO_4 bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und 15 Minuten Ätzdauer. 53
- 4.2.7: Ätzgrubenreihe durch eine Kristallgrenze. Ätzung mit 2,3M Salzsäure bei $21\text{ }^\circ\text{C}$ und 2 Minuten Ätzdauer. 54
- 4.2.8: Beispiele für Ätzgräben. Links und Mitte durch Ätzung mit Phosphorsäure bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ und 60 Minuten Ätzdauer. Rechts Ätzung mit 2,3M Salzsäure bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und 4 Minuten Ätzdauer. 54
- 4.2.9: Schema für Korngrenzen, die Reihen von Ätzgruben bilden oder zu Ätzgräben führen. 55
- 4.2.10: Reihen von Flatpits durch bewegliche Versetzungslinien. Ätzung mit konz. H_3PO_4 bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ und 10 Minuten Ätzdauer. 56
- 4.2.11: Reihen von Flatpits neben Spaltstufen. Linke Abbildung durch Ätzung mit 2,3M HCl bei $21\text{ }^\circ\text{C}$ und 2 Minuten Ätzdauer. Rechte Abbildung durch Ätzung mit 2,3M HCl bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und 4 Minuten Ätzdauer. Die Flatpits sind auf den Aufnahmen ca. 12 nm tief. 56
- 4.2.12: Ätzungen mit konzentrierter Salzsäure: Links: Ditrigonale spitze Ätzgrube durch Ätzung bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und 10 Minuten Ätzdauer. Tiefe 491 nm und Seitenlänge A: $9,87\text{ }\mu\text{m}$ B: $5,46\text{ }\mu\text{m}$. Mitte: Flatpit durch Ätzung bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und 5 Minuten Ätzdauer. Tiefe 28 nm und Seitenlängen von A: $4,68\text{ }\mu\text{m}$ und B:

6 Abbildungsverzeichnis

- 2,56 μm . Rechts: Ätzung bei 29 °C und 150 Sekunden Ätzdauer. Tiefen der Ätzgruben bis 230 nm. Seitenlängen ca. 6,8 μm . 57
- 4.2.13: Ätzungen mit verdünnter Salzsäure (2,3M). Links: Ätzung bei 25 °C für 4 Minuten. Ätzgruben haben 2,2 μm Seitenlängen und Ätzgrubentiefen bis 65 nm. Rechts: Ätzung bei 25°C für 10 Minuten. Ätzgruben mit 14,5 μm Seitenlängen und 260 nm Tiefen. 57
- 4.2.14: Ätzung mit konzentrierter Salpetersäure. Abbildung Links und Mitte: Ätzung bei 23 °C für 30 Minuten. Die Seitenlänge der Ätzgrube in der linken Abbildung sind ca. 14 μm und die Tiefe 1,4 μm . Abbildung Mitte: Flatpit mit 11,3 μm Seitenlängen und 311 nm Tiefe. Rechts Ätzung bei 40°C für 5 Minuten. Die Spaltstufe mit unregelmäßigen abgerundeten Vorsprüngen hat eine Höhe von 600 nm. 58
- 4.2.15: Ätzung mit Schwefelsäure. Abbildung Links und Mitte: Ätzungen mit konzentrierter Schwefelsäure bei 24 °C und 5 Minuten Ätzdauer. Breite der Ätzgrube in der linken Abbildung ist ca. 10 μm und hat eine Tiefe von 0,8 μm . Abbildung Mitte zeigt ein Flatpit mit 61 nm Tiefe. Rechte Abbildung zeigt (durch Ätzung mit 7M Schwefelsäure bei 30 °C und 5 Minuten Ätzdauer) ein Flatpit mit einer Tiefe von 88 nm. 59
- 4.2.16: Ätzung mit konzentrierter Phosphorsäure. Links: Ätzung bei 68 °C und 30 Minuten Ätzdauer. Die Seitenlängen sind 2,20 μm und die Tiefe 112 nm. Rechts: Ätzung bei 80 °C und 45 Minuten Ätzdauer. Die Seitenlängen sind 4,6 μm und die Tiefen bis 195 nm. 59
- 4.2.17: Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die laterale Stufenbewegung bei Ätzungen mit konz. H_3PO_4 . 62
- 4.2.18: Schema für A und B Stufen auf (111) fcc Oberflächen. 64
- 4.2.19: Terrassierte exzentrische Ätzgrube mit einer Tiefe von 0,53 μm und Seitenlängen von ca. 12 μm durch Ätzung bei 23 °C und 30 Minuten Ätzdauer. 66
- 4.2.20: Beispiel für Whisker. Ätzung mit 7M H_2SO_4 bei 70 °C und 30 Minuten Ätzdauer. Typische Höhe der Erhebungen 35 nm, die höchste Erhebung ist 70 nm. 67
- 4.2.21: Beispiel für kontaktinduzierten Prezipitation bei aufeinanderfolgenden Messungen. Ätzung mit konz. H_3PO_4 bei 105 °C für 15 min Ätzdauer. 68
- 4.2.22: Beispiel für kontaktinduzierten Prezipitation bei aufeinanderfolgenden Messungen. Ätzung mit konz. H_2SO_4 bei 24 °C und 5 Minuten Ätzdauer. 69

4.2.23:	Schema zur Erklärung der kontaktinduzierten Prezipitation..	69
4.2.24:	Beispiel für kontaktinduzierte Prezipitation mit konz. H_3PO_4 . Abbildung links: ca. 190 nm tiefe Ätzgrube mit 4,1 μm langen Seiten durch Ätzung bei 95 °C und 15 Minuten Ätzdauer. Abbildung rechts: durch Ätzung bei 105 °C und 10 Minuten Ätzdauer.	70
4.2.25:	Demonstration zur Verhinderung der kontaktinduzierten Prezipitation. Ätzung mit konz. H_3PO_4 bei 82 °C und 15 min Ätzdauer.	70
4.3.1:	Seitenansicht der Ätzgruben zur Darstellung der geometrische Größen.	73
4.3.2:	Schematische Aufsicht auf eine Ätzgrube zur Darstellung der geometrischen Größen.	74
4.3.3:	Gegenüberstellung der zwei Ätzgrubentypen. Beispiele mit konz. H_3PO_4 bei 70 °C und 60 Minuten Ätzdauer. Links: exzentrische Typ-I Ätzgrube mit Seitenlängen von 2,50 μm und einer Tiefe von 42 nm. Rechts: zentrische Typ-II Ätzgrube mit Seitenlängen von 1,88 μm und 71 nm Tiefe.	75
4.3.4:	Graph für den Zusammenhang zwischen der Exzentrizität ε und dem Verhältnisfaktor r für Typ-I Ätzgruben mit 2,3M HCl und konz. H_3PO_4 (gerade Versetzungslinien).	76
4.3.5:	Graph für den Zusammenhang zwischen der Exzentrizität e und dem Verhältnisfaktor r für Typ-I Ätzgruben mit 2,3M HCl (gerade und leicht gekrümmte Versetzungslinien).	77
4.3.6:	Beispiel für Ätzgrubenform durch gekrümmte Versetzungslinie. Ätzung mit konz. H_3PO_4 bei 70 °C und 60 Minuten Ätzdauer. Die exzentrische Ätzgrube hat 2,64 μm Seitenlängen und 102 nm Tiefe.	78
4.3.7:	Flatpits können auch in Typ-I und Typ-II unterschieden werden. Abbildungen der Ätzgruben durch Ätzung mit H_3PO_4 bei 70 °C und 60 min Ätzdauer. Links: Typ-I exzentrisches Flatpit mit Seitenlängen von 2,41 μm und 44 nm Tiefe. Rechts: Typ-II zentrische Flatpit mit Seitenlängen von 1,88 μm und einer Tiefe von 71 nm.	79
4.3.8:	Schema und Beispiel für Ätzgruben mit Vertiefung (Topf). Rechte Abbildung durch Ätzung mit konz. H_3PO_4 bei 90 °C für 20 Minuten. Typ-I Flatpit mit Seitenlängen $L_{\text{obere Kante}} = 4.72 \mu m$ bzw. $L_{\text{untere Kante}}=2.73 \mu m$ und Tiefen von $h_{\text{Kink}}=30 \text{ nm}$ bzw. $h_{\text{Pot}}=25 \text{ nm}$.	79
4.3.9:	Schema einer Aufsicht eines Flatpits.	80

6 Abbildungsverzeichnis

- 4.3.10: Beispiel für Typ-I Flatpit. Ätzung mit konz. H_3PO_4 bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ und 120 Minuten Ätzdauer. Seitenlängen $L_{\text{obere Kante}} = 1,39\text{ }\mu\text{m}$ und $L_{\text{unter Kante}} = 170\text{ nm}$. Die Längen der inneren Kanten betragen 736 nm , 773 nm und 634 nm und die Tiefe der Ätzgrube $36,2\text{ nm}$. 81
- 4.3.11: Übergang von einer spitzen Ätzgrube zu einem Flatpit. Ätzung mit $2,3\text{M}$ Salzsäure bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und 4 Minuten Ätzdauer. Tiefe der Ätzgrube: $h = 79\text{ nm}$. Tiefe bis zur Knickstelle: $h_{\text{Kink}} = 40\text{ nm}$. Äußere Seitenlängen $L_{\text{obere Kante}} = 3,07\text{ }\mu\text{m}$. innere Seitenlänge $L_{\text{untere Kante}} = 1,95\text{ }\mu\text{m}$. 82
- 4.3.12: Schema für die Entwicklung von Typ-I Ätzgruben. 83
- 4.3.13: Schema für die Entwicklung von Typ-II Ätzgruben. 84
- 4.3.14: Reihe von Flatpits neben einer Spaltstufe. Ätzung mit konz. H_3PO_4 bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ und 10 Minuten Ätzdauer. Der Abstand zwischen der 50 nm hohen Spaltstufe und der Mitte der Flatpits beträgt $3,26\text{ }\mu\text{m}$. Die $9,8\text{ nm}$ tiefen Flatpits haben Seitenlängen von ca. $2,3\text{ }\mu\text{m}$ und $h_{\text{Kink}} = 4,5\text{ nm}$. 85
- 4.3.15: Schema zur Erläuterung wie Spaltstufenkanten bei der Spaltung Druck auf gegenüberliegende Spaltflächen ausüben. 86

7 Literaturverzeichnis

1. W. C. Dash, Silicon crystals free of dislocations, *Journal of Applied Physics* **29**, 736 (1958).
2. G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters* **56**, 930 (1986).
3. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Calcium Teil B - 28 - Lieferung 1-2, 392f (1956)
4. S. Lloyd, Ultimate physical limits to computation, *Nature* **406**, 1047 (2000).
5. V. Liberman, T. M. Bloomstein, M. Rothschild, J. H. C. Sedlacek, R. S. Uttaro, A. K. Bates, C. Van Peski, K. Orvek, Materials issues for optical components and photomasks in 157 nm lithography, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **17**, 3273 (1999).
6. P. Maushake, Calcium fluoride offers unique optical properties, *Optics & Laser Europe* **151**, 35 (2007).
7. A. Molchanov, J. Friedrich, G. Wehrhan, G. Müller, Study of the oxygen incorporation during growth of large CaF₂-crystals, *Journal of Crystal Growth* **273**, 629 (2005).
8. J. M. Ko, S. Tozawa, A. Yoshikawa, K. Inaba, T. Shishido, T. Oba, Y. Oyama, T. Kuwabara, T. Fukuda, Czochralski growth of UV-grade CaF₂ single crystals using ZnF₂ additive as scavenger, *Journal of Crystal Growth* **222**, 243 (2001).
9. H. Johansen, G. Kästner, Surface quality and laser-damage behavior of chemo-mechanically polished CaF₂ single crystals characterized by scanning electron microscopy, *Journal of Materials Science* **33**, 3839 (1998).
10. G. S. Lodha, K. Yamashita, H. Kunieda, Y. Tawara, J. Yu, Y. Namba, J. M. Bennett, Effect of surface roughness and subsurface damage on grazing-incidence x-ray scattering and specular reflectance, *Applied Optics* **37**, 5239 (1998).
11. R. S. Retherford, R. Sabia, V. P. Sokira, Effect of surface quality on transmission performance for (111) CaF₂, *Applied Surface Science* **183**, 264 (2001).
12. B. Wang, R. R. Rockwell, J. List, Linear birefringence in CaF₂ measured at deep ultraviolet and visible wavelengths, *Journal of Microlithography, Microfabrication, and Microsystems* **3**, 115 (2004).
13. J. H. Burnett, Z. H. Levine, E. L. Shirley, Intrinsic birefringence in calcium fluoride and barium fluoride, *Physical Review B* **64**, 241102 (2001).
14. A. M. Stoneham, Dislocation-induced birefringence in CaF₂ for lithography optics, *Semiconductor Science and Technology* **17**, L15 (2002).
15. E. Orowan, Zur Kristallplastizität, *Zeitschrift für Physik* **89**, 605 (1934).
16. G. I. Taylor, A theory of the plasticity of crystals, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **89**, 375 (1934).
17. M. Polanyi, Über eine Art Gitterstörung, die einen Kristall plastisch machen könnte, *Zeitschrift für Physik* **89**, 660 (1934).
18. P. B. Hirsch, R. W. Horne, M. J. Whelan, Direct observations of the arrangement and motion of dislocations in aluminum, *Philosophical Magazine* **1**, 677 (1956).

7 Literaturverzeichnis

19. K. Morgenstern, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, STM study of step dynamics around a bulk dislocation intersection with a Ag(111) surface, *Physical Review B* **71**, 155426 (2005).
20. J. D. Livingston, Density and distribution of dislocations in deformed copper crystals, *Acta Metallurgica* **10**, 229 (1962).
21. E. Martinez, J. Marian, A. Arsenlis, M. Victoria, J. M. Perlado, Atomistically informed dislocation dynamics in fcc crystals, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **56**, 869 (2008).
22. D. Hull, D. J. Bacon, *Introduction to dislocations*(Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001).
23. S. Amelinckx, The direct observation of dislocation nets in rock salt single crystals, *Philosophical Magazine* **1**, 269 (1956).
24. F. L. Vogel, W. G. Pfann, H. E. Corey, E. E. Thomas, Observations of dislocations in lineage boundaries in germanium, *Physical Review* **90**, 489 (1953).
25. V. H. Babu, K. G. Bansigir, Branching and bending of dislocations in sodium chloride crystals, *Journal of Applied Physics* **40**, 4306 (1969).
26. X. Xu, R. P. Vaudo, J. Flynn, G. R. Brandes, Acid etching for accurate determination of dislocation density in GaN, *Journal of Electronic Materials* **31**, 402 (2002).
27. R. M. Tromp, J. B. Hannon, Thermodynamics of nucleation and growth, *Surface Review and Letters* **9**, 1565 (2002).
28. Gouy, Constitution of the Electric Charge at the Surface of an Electrolyte, *J. Physique* **9**, 457 (1910).
29. H. Ni, R. C. Amme, Ion redistribution in an electric double layer, *Journal of Colloid and Interface Science* **260**, 344 (2003).
30. G. E. Brown, V. E. Henrich, W. H. Casey, D. L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D. W. Goodman, M. Gratzel, G. Maciel, M. I. McCarthy, K. H. Nealon, D. A. Sverjensky, M. F. Toney, J. M. Zachara, Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms, *Chemical Reviews* **99**, 77 (1999).
31. C. Koretsky, The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective, *Journal of Hydrology* **230**, 127 (2000).
32. K. A. Becraft, G. L. Richmond, In Situ Vibrational Spectroscopic Studies of the CaF₂/H₂O Interface, *Langmuir* **17**, 7721 (2001).
33. J. V. Macpherson, P. R. Unwin, Recent advances in kinetic probes of the dissolution of ionic crystals, *Progress in Reaction Kinetics* **20**, 185 (1995).
34. A. G. Naumovets, Z. Zhang, Fidgety particles on surfaces: how do they jump, walk, group, and settle in virgin areas?, *Surface Science* **500**, 414 (2002).
35. W. K. Burton, N. Cabrera, E. C. Frank, The growth of crystals and equilibrium structure of their surfaces, *Philosophical transactions of the Royal Society of London* **A243**, 299 (1951).
36. D. Bosbach, W. Rammensee, In situ investigation of growth and dissolution on the (010) surface of gypsum by scanning force microscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 843 (1994).
37. T. Michely, M. Hohage, M. Bott, G. Comsa, Inversion of growth speed anisotropy in two dimensions, *Physical Review Letters* **70**, 3943 (1993).
38. T. Ala-Nissila, R. Ferrando, S. C. Ying, Collective and single particle diffusion on surfaces, *Advances in Physics* **51**, 949 (2002).
39. H.-C. Jeong, E. D. Williams, Steps on surfaces: experiment and theory, *Surface Science Reports* **34**, 171 (1999).

40. P. J. Feibelman, Self-diffusion along step bottoms on Pt(111), *Physical Review B* **60**, 4972 (1999).
41. V. E. Puchin, A. V. Puchina, M. Huisinga, M. Reichling, Theoretical modelling of steps on the CaF₂(111) surface, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, 2081 (2001).
42. K. J. Farley, D. A. Dzombak, F. M. M. Morel, A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides, *Journal of Colloid and Interface Science* **106**, 226 (1985).
43. K. Henriksen, S. L. S. Stipp, Image distortion in scanning probe microscopy, *American Mineralogist* **87**, 5 (2002).
44. J. B. Engelhardt, H. Dabringhaus, K. Wandelt, Atomic force microscopy study of the CaF₂(111) surface. From cleavage via island to evaporation topographies, *Surface Science* **448**, 187 (2000).
45. G. A. Keig, R. L. Coble, Mobility of edge dislocations in single-crystal calcium fluoride, *Journal of Applied Physics* **39**, 6090 (1968).
46. C. C. Desai, X-ray topographic investigation of growth defects in natural calcium fluoride crystals, *Crystal Research and Technology* **16**, 437 (1981).
47. I. Nicoara, O. F. G. Aczel, D. Nicoara, Z. Schlett, Dissolution kinetics and etch pit morphology of calcium fluoride single crystals, *Crystal Research and Technology* **21**, 647 (1986).
48. C. C. Desai, V. John, Kinetics of dissolution and calcium sulfate growth on {111} faces of calcium fluoride crystals etched in sulfuric acid, *Kristall und Technik* **14**, 295 (1979).
49. W. Kleber, M. Hahnert, I. Lütke, Etching of fluorite cleavage planes, *Kristall und Technik* **1**, 585 (1966).
50. N. Cabrera, The formation of etch pits and of oxide nuclei at dislocations, *Journal de Chimie Physique* **53**, 675 (1956).
51. W. Schaarwächter, Zum Mechanismus der Versetzungsätzung, *Physica Status Solidi A* **12**, 375 (1967).
52. W. Schaarwächter, K. Lücke, Der Einfluß der Versetzungsstruktur auf die Auflösung von Kristallen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **53**, 367 (1967).
53. F. C. Frank: Kinematic theory of crystal growth and solution processes in *Growth Perfection Crystals*, edited by R. H. Doremus, B. W. Roberts and D. Turnbull (Wiley, New York, 1958), p. 411.
54. K. Sangwal, *Etching of Crystals: Theory, Experiment and Application (Defects in Solids, Vol 15)*(Elsevier Science Ltd, Amsterdam, 1987).
55. V. V. Bulatov, L. L. Hsiung, M. Tang, A. Arsenlis, M. C. Bartelt, W. Cai, J. N. Florando, M. Hiratani, M. Rhee, G. Hommes, T. G. Pierce, T. Diaz de la Rubia, Dislocation multi-junctions and strain hardening, *Nature* **440**, 1174 (2006).
56. R. Madec, B. Devincre, L. P. Kubin, From Dislocation Junctions to Forest Hardening, *Physical Review Letters* **89**, 255508 (2002).
57. B. Cockayne, D. S. Robertson, Calcium Fluoride: Slip und Polygonization during Crystal Growth, *Nature* **203**, 1376 (1964).
58. D. R. Lide, H. P. R. Frederikse, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83th Edition*(B&T, 2003).
59. K. Sangwal, Growth kinetics and surface morphology of crystals grown from solutions: recent observations and their interpretations, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **36**, 163 (1998).
60. E. Finot, E. Lesniewska, J. C. Mutin, J. P. Goudonnet, Reactivity of gypsum faces according to the relative humidity by scanning force microscopy, *Surface Science* **384**, 201 (1997).

7 Literaturverzeichnis

61. I. N. MacInnis, S. L. Brantley, Development of etch pit size distributions on dissolving minerals, *Chemical Geology* **105**, 31 (1993).
62. A. R. Patel, C. C. Desai, Etching of calcium fluoride cleavages, *Acta Crystallographica* **18**, 373 (1965).
63. A. R. Patel, C. C. Desai, Observations of various shapes of dislocation etch pits on calcium fluoride single crystals, *Indian Journal of Pure & Applied Physics* **14**, 884 (1976).
64. A. R. Patel, R. P. Singh, Discrepancies in the etch patterns on matched pairs of barium fluoride, *Indian Journal of Pure & Applied Physics* **7**, 335 (1969).
65. SFM Schema aus der Anleitung für das easyScan E-AFM der Firma nanoSurf (Version 1.0)
66. SFM Schema aus der Anleitung für das easyScan E-AFM der Firma nanoSurf (Version 1.0)
67. N. H. de Leeuw, J. A. Purton, S. C. Parker, G. W. Watson, G. Kresse, Density functional theory calculations of adsorption of water at calcium oxide and calcium fluoride surfaces, *Surface Science* **452**, 9 (2000).

8 Anhang

Messdaten und berechnete Werte

Tabelle Ia: Versetzungsgruben mit 2,3 M HCl (Typ I: gerade Versetzungslinien)

Nr	Ätz- dauer	Temperatur	Tiefe	Seitenlängen L			Innenseitenlängen a,b,c		
	t	T	h	A	B	C	a	b	c
	min	°C	µm	µm	µm	µm	µm	µm	µm
1	10	25,5	0,432	13,20	13,50	13,40	7,53	7,54	7,55
2	10	25,5	0,408	12,90	13,20	12,90	7,74	7,30	7,26
3	10	25,5	0,399	13,50	14,10	13,90	8,41	8,75	7,17
4	10	25,5	0,286	13,30	13,80	13,70	8,35	6,29	8,93
5	10	25,5	0,453	14,50	14,90	14,80	8,16	8,10	8,79
6	4	25	0,0827	2,57	2,59	2,53	1,40	1,58	1,38
7	4	25	0,140	7,13	7,13	7,08	4,11	4,24	3,60
8	4	25	0,185	7,51	7,52	7,55	3,94	5,20	4,19
9	4	25	0,193	7,22	7,23	7,22	4,19	4,48	3,96
10	4	24,6	0,162	4,72	4,83	4,79	2,65	2,85	2,83
11	4	24,6	0,125	4,74	4,74	4,76	2,46	3,01	2,71
12	4	24,6	0,109	4,62	4,79	4,77	2,72	2,47	2,89
13	4	24,6	0,133	4,63	4,70	4,76	2,65	2,92	2,52
14	2	29	0,1390	4,79	4,95	4,79	3,10	2,47	2,94
15	2	29	0,1040	4,02	4,05	3,98	2,10	2,37	2,61
16	2	29	0,1200	4,14	4,07	4,00	2,40	2,56	2,25
17	2	29	0,1400	5,17	5,14	5,13	3,31	3,05	2,59
18	2	29	0,1260	4,83	4,86	4,83	2,54	2,96	2,94
19	2	29	0,1140	4,29	4,29	4,29	2,40	2,43	2,70
20	2	29	0,1270	4,90	4,89	4,80	2,55	2,92	3,03
21	2	29	0,0789	5,00	5,05	5,04	3,47	2,57	2,81
22	2	21	0,0474	1,73	1,74	1,79	0,963	1,010	1,120
23	2	21	0,0493	1,71	1,69	1,69	0,956	1,010	1,010
24	2	21	0,0544	1,66	1,65	1,64	0,963	0,953	0,903

8 Anhang

Tabelle Ib: Exzentrizität, Versetzungswinkel, Verhältnissfaktor für die Ätzgruben aus Tabelle Ia (für 2,3M HCl)

Nr	Exzentrizität	Versetzungs- winkel	Fehler des Versetzungswinkel	Verhältnis- faktor $r = h/L$	Fehler Verhältnis- faktor
	ε	θ	$\Delta\theta$	r	Δr
	μm	$^{\circ} \text{deg}$	$^{\circ} \text{deg}$		
1	0,38	40	0,68	0,032	0,0003
2	0,26	39	8,25	0,031	0,0003
3	1,10	67	2,58	0,029	0,0005
4	1,67	80	0,59	0,021	0,0003
5	0,81	50	10,61	0,031	0,0004
6	0,11	60	7,65	0,032	0,0003
7	0,15	72	7,74	0,020	0,0001
8	0,86	77	1,62	0,025	0,0001
9	0,36	58	4,21	0,027	0,0000
10	0,12	38	4,23	0,034	0,0003
11	0,32	69	2,10	0,026	0,0001
12	0,32	67	4,94	0,023	0,0004
13	0,21	61	3,05	0,028	0,0003
14	0,36	69	1,85	0,029	0,0004
15	0,24	71	2,74	0,026	0,0002
16	0,26	58	9,12	0,029	0,0004
17	0,41	71	0,14	0,027	0,0001
18	0,26	65	1,33	0,026	0,0001
19	0,13	60	5,91	0,027	0,0000
20	0,26	66	1,77	0,026	0,0002
21	0,57	82	0,43	0,016	0,0001
22	0,06	64	6,06	0,027	0,0004
23	0,03	40	8,58	0,029	0,0002
24	0,01	37	13,88	0,033	0,0002

**Tabelle IIa: Versetzungsgruben mit konz. H₃PO₄ (Typ I: gerade Versetzungs-
linien) bei 68 °C und 60 Minuten Ätzdauer.**

Nr	Tiefe	Seitenlängen L			Innenseitenlängen a,b,c		
	h	L ₁	L ₂	L ₃	a	b	c
	µm	µm	µm	µm	µm	µm	µm
1	0,0917	2,57	2,65	2,66	1,460	1,670	1,640
2	0,1010	2,75	2,70	2,78	1,660	1,310	1,700
3	0,1170	2,70	2,69	2,71	1,580	1,560	1,630
4	0,1180	2,69	2,75	2,76	1,660	1,600	1,560
5	0,1120	2,73	2,76	2,71	1,530	1,630	1,660
6	0,1000	2,68	2,71	2,73	1,570	1,480	1,580
7	0,1010	2,69	2,68	2,69	1,530	1,540	1,670
8	0,1080	2,67	2,70	2,71	1,470	1,610	1,650
9	0,1160	2,70	2,76	2,77	1,590	1,550	1,630
10	0,0971	2,34	2,35	2,41	1,360	1,340	1,380
11	0,0684	2,27	2,28	2,31	1,450	1,160	1,330
12	0,0656	1,53	1,55	1,60	0,915	0,977	0,900
13	0,0563	1,47	1,48	1,46	0,867	0,898	0,808
14	0,0538	1,59	1,56	1,61	0,995	1,060	0,821
15	0,0643	1,54	1,63	1,66	0,959	0,999	0,867
16	0,0679	1,86	1,86	1,91	1,160	1,150	1,010
17	0,1130	2,60	2,63	2,61	1,540	1,480	1,500
18	0,0816	2,59	2,60	2,61	1,430	1,730	1,520
19	0,0781	2,63	2,64	2,63	1,420	1,780	1,360
20	0,1050	2,60	2,60	2,59	1,580	1,510	1,450
21	0,1140	2,64	2,64	2,64	1,540	1,580	1,490
22	0,0799	2,54	2,58	2,58	1,450	1,470	1,650
23	0,0964	2,49	2,49	2,48	1,590	1,330	1,400
24	0,0825	2,57	2,55	2,56	1,460	1,390	1,660
25	0,0745	2,57	2,52	2,45	1,730	1,370	1,350
26	0,0685	2,45	2,52	2,42	1,700	1,360	1,260
27	0,0975	2,61	2,68	2,61	1,630	1,330	1,550
28	0,0761	2,51	2,55	2,52	1,250	1,690	1,410
29	0,0970	2,58	2,57	2,56	1,460	1,700	1,420
30	0,0809	2,56	2,63	2,54	1,620	1,580	1,230
31	0,0787	2,55	2,57	2,54	1,430	1,670	1,400
32	0,0564	2,46	2,46	2,46	1,370	1,310	1,620
33	0,1100	2,57	2,58	2,57	1,490	1,480	1,490
34	0,0873	2,90	2,84	2,86	1,390	1,920	1,690
35	0,0805	2,82	2,89	2,83	1,720	2,000	1,300
36	0,1240	2,99	3,04	2,96	1,830	1,680	1,620
37	0,1220	2,97	3,00	2,99	1,800	1,760	1,620
38	0,1230	2,97	2,99	2,99	1,820	1,830	1,550
39	0,1220	3,00	2,99	3,00	1,760	1,640	1,790
40	0,1240	2,97	3,01	2,98	1,640	1,780	1,630
41	0,0976	3,03	3,05	2,97	1,980	1,710	1,500
42	0,1350	2,99	3,02	2,98	1,720	1,730	1,700
43	0,1260	2,97	3,03	2,95	1,790	1,660	1,680

8 Anhang

44	0,1250	2,96	3,04	2,97	1,840	1,610	1,760
45	0,1290	3,01	2,98	2,99	1,840	1,770	1,650
46	0,1210	2,99	2,99	2,97	1,820	1,550	1,750
47	0,1240	3,04	3,05	3,03	1,810	1,680	1,750
48	0,0993	2,97	2,93	2,97	1,960	1,600	1,640
49	0,1260	2,92	2,97	2,91	1,860	1,740	1,610

Tabelle IIb: Exzentrizität, Versetzungswinkel, Verhältnissfaktor für die Ätzgruben aus Tabelle IIa (für konz. H₃PO₄)

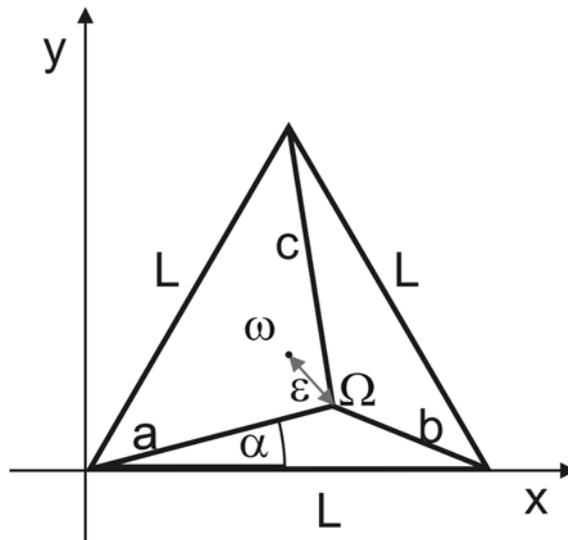
Nr	Exzentrizität	Versetzungswinkel	Fehler Versetzungswinkel	Verhältnis- faktor h/L	Fehler Verhältnissfaktor
	ε	θ	$\Delta\theta$	r	Δr
	μm	$^{\circ}\text{deg}$	$^{\circ}\text{deg}$		
1	0,1542	62	7,2	0,0349	0,0005
2	0,2961	68	4,0	0,0368	0,0004
3	0,0249	30	11,0	0,0433	0,0001
4	0,1053	31	12,4	0,0432	0,0005
5	0,0579	39	9,0	0,0410	0,0003
6	0,0937	35	12,1	0,0369	0,0003
7	0,0333	43	13,2	0,0376	0,0001
8	0,0860	46	6,1	0,0401	0,0003
9	0,0363	22	3,5	0,0423	0,0005
10	0,0353	14	4,9	0,0410	0,0005
11	0,1694	68	2,1	0,0299	0,0002
12	0,0925	44	15,3	0,0421	0,0008
13	0,0666	43	5,6	0,0383	0,0002
14	0,1989	70	4,9	0,0339	0,0004
15	0,0954	51	4,8	0,0399	0,0013
16	0,1319	56	6,1	0,0362	0,0005
17	0,0347	17	1,5	0,0432	0,0002
18	0,2307	66	9,0	0,0314	0,0001
19	0,2599	74	1,4	0,0297	0,0001
20	0,0970	36	6,6	0,0404	0,0001
21	0,0731	26	6,5	0,0432	0,0000
22	0,0462	59	11,7	0,0311	0,0002
23	0,1587	59	0,1	0,0388	0,0001
24	0,1195	63	4,5	0,0322	0,0001
25	0,2811	74	2,1	0,0296	0,0006
26	0,2827	76	0,3	0,0278	0,0005
27	0,1905	62	4,2	0,0370	0,0005
28	0,2562	74	2,1	0,0301	0,0002
29	0,2277	62	8,0	0,0377	0,0001
30	0,2064	72	1,9	0,0314	0,0005

31	0,2007	66	4,1	0,0308	0,0002
32	0,1816	74	0,8	0,0229	0,0000
33	0,0059	4	0,6	0,0427	0,0001
34	0,3063	74	0,2	0,0305	0,0003
35	0,4126	79	0,2	0,0283	0,0003
36	0,0999	47	7,0	0,0414	0,0005
37	0,1091	41	0,2	0,0408	0,0002
38	0,1903	55	1,2	0,0412	0,0001
39	0,0925	37	0,5	0,0407	0,0001
40	0,0856	45	11,5	0,0415	0,0002
41	0,2498	71	2,3	0,0324	0,0004
42	0,0118	12	5,3	0,0451	0,0003
43	0,0753	34	5,8	0,0422	0,0005
44	0,1328	47	2,3	0,0418	0,0005
45	0,1506	42	7,3	0,0431	0,0002
46	0,1726	54	4,7	0,0406	0,0001
47	0,0776	32	4,4	0,0408	0,0001
48	0,2530	67	2,6	0,0336	0,0002
49	0,2092	51	9,6	0,0430	0,0004

8 Anhang

Exzentrizität

Die Exzentrizität ε in einer (tetragonalen) Ätzgrube bezeichnet den Abstand zwischen Fußpunkt Ω (genauer die Projektion dessen Punktes auf die Oberfläche) und Mittelpunkt ω . Mittels trigonometrischer Zusammenhänge wird für ein gleichseitiges Dreieck die Exzentrizität ε aus der Seitenlänge L und den Innenkantenlängen a, b, c bestimmt (siehe folgendes Schema).



Schema zur Berechnung der Exzentrizität ε in einem gleichseitigen Dreieck mit den Seitenlängen L , den Innenkanten a, b, c , sowie dem Fußpunkt Ω und der Mitte des Dreiecks ω . Der Winkel α wird für die Herleitung der Exzentrizitätsformel benötigt.

Herleitung des Formelzusammenhangs:

Die Exzentrizität entspricht dem Abstand zwischen Fußpunkt Ω und Mittelpunkt ω :

$$\varepsilon = \left| \overrightarrow{\omega\Omega} \right| = \sqrt{(\Omega_x - \omega_x)^2 + (\Omega_y - \omega_y)^2}$$

Wobei die Indizes die jeweiligen Koordinaten angeben.

Die zur Berechnung notwendigen Koordinaten ($\Omega_x, \Omega_y, \omega_x$ und ω_y) lassen sich in Abhängigkeit der gegebenen Parametern (a, b, c und L) berechnen.

Der geometrische Mittelpunkt ω des gleichseitigen Dreiecks ist gegeben durch:

$$\begin{pmatrix} \overrightarrow{0\omega} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{L}{2} \\ \frac{L}{2\sqrt{3}} \end{pmatrix}$$

Die Koordinaten für den Fußpunkt Ω lassen sich über die Beziehungen des Dreiecks L , a , b herleiten, wobei a und L den Winkel α einschließen:

$$\begin{pmatrix} \overrightarrow{0\Omega} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega_x \\ \Omega_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \cos \alpha \\ a \sin \alpha \end{pmatrix}$$

Für das Dreieck L , a , b lässt sich der Kosinussatz formulieren:

$$b^2 = L^2 + a^2 - 2aL \cos \alpha$$

wodurch der Fußpunkt Ω sich schreiben lässt als:

$$\begin{pmatrix} \overrightarrow{0\Omega} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega_x \\ \Omega_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{L^2 + a^2 - b^2}{2L} \\ a \sqrt{1 - \left(\frac{L^2 + a^2 - b^2}{2aL} \right)^2} \end{pmatrix}$$

Die Exzentrizität lässt sich somit in Abhängigkeit der Seitenlänge L und zwei Innenkantenlängen formulieren:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \left| \overrightarrow{\omega\Omega} \right| = \sqrt{(\Omega_x - \omega_x)^2 + (\Omega_y - \omega_y)^2} \\ \varepsilon &= \sqrt{\left(\frac{L^2 + a^2 - b^2}{2L} - \frac{L}{2} \right)^2 + \left(a \sqrt{1 - \left(\frac{L^2 + a^2 - b^2}{2aL} \right)^2} - \frac{L}{2\sqrt{3}} \right)^2} \end{aligned}$$

Nach Umformung lässt sich schreiben:

$$\varepsilon = \sqrt{\left(\frac{a^2 - b^2}{2L} \right)^2 + \left(\frac{L}{2\sqrt{3}} - \frac{1}{2L} \sqrt{((a+b)^2 - L^2)(L^2 - (b-a)^2)} \right)^2}$$

8 Anhang

Fehlerrechnung

Für die, aus den Messdaten gewonnenen, Werte wie den durchschnittlichen Seitenlängen L , dem Versetzungswinkel θ , der Exzentrizität ε und dem Verhältnisfaktor r wird hier die Fehlerrechnung aufgezeigt. Die Formeln für die Zusammenhänge in den geometrischen Figuren finden sich in Kapitel 4.3.2.

Da die Seitenlängen L der trigonalen Ätzgruben dreimal vermessen wurden (L_A , L_B und L_C), kann daraus ein Mittelwert $\bar{L} = (L_A + L_B + L_C) / 3$ berechnet werden

Mit der Standardabweichung σ_L gibt $\bar{L} \pm \sigma_L$ den Bereich an, für den 68% der Messwerte zu erwarten sind.

Die Standardabweichung σ_L berechnet sich (für die Grundgesamtheit):

$$\sigma_L = \sqrt{\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n (L_i - \bar{L})^2}, \text{ wobei } n=3 \text{ für die drei Seitenlängen ist.}$$

Der Versetzungswinkel θ errechnet sich aus $\theta = \tan^{-1}\left(\frac{\varepsilon}{h}\right)$ aus der Exzentrizität ε und der Ätzgrubentiefe h . Der Fehler der Tiefe h ist mit unter 0,25 % vernachlässigbar. Der Fehler $\Delta\theta$ für den Versetzungswinkel ergibt sich dann unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung der Exzentrizität.

Fehlerfortpflanzung:

Der Folgefehler für Werte in Funktionen wird mittels der Fehlerfortpflanzung aus den Messwerten und ihren Fehlern berechnet.

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\Delta x_i \cdot \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2}$$

Hierbei ist Δy der Folgefehler aus einer Funktion $y(x_1, x_2, \dots, x_i)$, wobei alle x_i Werte einen Fehler Δx_i haben.

Der Fehler des Versetzungswinkels $\Delta\theta$ ergibt sich dann unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung:

$$\Delta\theta = \frac{\Delta\varepsilon}{h * \left(1 + \left(\frac{\varepsilon}{h}\right)^2\right)}$$

Die Exzentrizität wird berechnet aus dem überbestimmten System eines gleichseitigen Dreieckes mit den Seitenlängen L und den Innenkantenlängen (a , b , c) (siehe auch Abb. 4.3.2). Da nur drei Angaben (Seitenlänge und zwei Innenkantenlängen) zur vollständigen Charakterisierung nötig sind, wird mittels Permutation der Messwerte (a , b , c) die Exzentrizität dreimal berechnet: ε_1 ergibt sich aus (L , a , b) und ε_2 aus (L , a , c) und ε_3 aus (L , b , c). Diese drei Ergebnisse liefern einen Mittelwert für die Exzentrizität mit einem Fehler $\Delta\varepsilon$ durch die Standardabweichung dieses Mittelwertes.

(Der Fehler der Seitenlängen L wird auch hier nicht berücksichtigt, da er unter 1 % liegt.)

Der Fehler Δr für das Verhältnis $r = \frac{h}{L}$ ergibt sich aus der Fehlerfortpflanzung unter

Vernachlässigung des Fehlers für die Ätzgrubentiefe ($\sim 0,3\%$) zu:

$$\Delta r = \frac{h}{L^2} \Delta L$$

8 Anhang

Stoffeigenschaften

CaF₂:

Gitterkonstante: $a = 5,462 \text{ \AA}$

Scher-Modul: $G = 3,39 \cdot 10^{11} \text{ dyne/cm}^2 = 3,39 \cdot 10^6 \text{ N/cm}^2 = 3,39 \text{ GPa}^{54}$

freie Oberflächenenergie(111): $450 \text{ erg/cm}^2 = 0,45 \text{ J/m}^2$ ⁵⁴
 $0,39 \text{ J/m}^2$ ⁶⁷

Atomvolumen: $\Omega(\text{CaF}_2) = a^3 = 0,04069 \text{ nm}^3$

Höhe einer Tripellage (F-Ca-F): 315 pm

Phosphorsäure:

Molmasse: $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 97,9952 \text{ g/mol}$

pKs-Werte: pKs1 : 2,15 pKs2: 7,1 pKs3: 12,4

konzentrierte Phosphorsäure:

Massenanteil: $w = 85 \%$

Konzentration: $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 14,83 \text{ mol/l}$

Dichte: $\rho = 1,71 \text{ g/ml}$

Schwefelsäure:

Molmasse: $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,1 \text{ g/mol}$

pKs-Werte: pKs1: -3 pKs2: 1,9

konzentrierte Schwefelsäure:

Massenanteil: $w = 98 \%$

$c(\text{konzentrierte Schwefelsäure}) = 18,19 \text{ mol/l}$

Dichte: $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$

halbkonzentrierte Schwefelsäure:

$c(\text{Schwefelsäure}) = 7 \text{ mol/l}$

Salpetersäure:

pKs = -1,3

Molmasse: $M(\text{HNO}_3) = 63,0128 \text{ g/mol}$

konzentrierte Salpetersäure:

Massenanteil: $w = 70 \%$

$c(\text{HNO}_3) = 15,77 \text{ mol/l}$

Dichte: $\rho(\text{konz. HNO}_3) = 1,42 \text{ g/ml}$

Salzsäure:

$\text{pK}_s = -7$

Molmasse: $M(\text{HCl}) = 36,46 \text{ g/mol}$

konzentrierte Salzsäure:

Massenanteil: $w = 38 \%$

$c(\text{HCl}) = 12,4 \text{ mol/l}$

Dichte: $\rho(\text{konz. HCl}) = 1,19 \text{ g/ml}$

Löslichkeitsprodukt:

$K_{\text{SP}}(\text{CaF}_2) = 3,45 * 10^{-11} \text{ mol}^3\text{l}^{-3}$

$K_{\text{SP}}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 3,12 * 10^{-26} \text{ mol}^5\text{l}^{-5}$

$K_{\text{SP}}(\text{CaSO}_4) = 2,27 * 10^{-4} \text{ mol}^2\text{l}^{-2}$

9 Konferenzbeiträge

Folgende Konferenzbeiträge wurden präsentiert:

DPG-Tagung (Regensburg) 11.03-15.03.2002: Posterbeitrag

DPG-Tagung (Berlin) 04.03.-09.03.2005: Posterbeitrag und Vortrag

DPG-Tagung (Regensburg) 26.03-30-03.2007: Vortrag

10 Danksagung

Diese Arbeit umfasst interdisziplinär verschiedene Gebiete zwischen Chemie, Physik, und Mineralogie. Und genauso übergreifend sind die Kontakte und Begegnungen, die für das Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. An allererster Stelle ist dafür Michael Reichling zu danken, der als Doktorvater an meiner Seite gestanden hat. Auch Guntram Jordan für die hilfreichen fachlichen Hinweise insbesondere zur kontaktinduzierten Niederschlagsbildung. Meinen Kollegen Olivier Sellès, der geätzte Fluoritoberflächen mit dem Lichtmikroskop untersuchte und bei der Mathematik der Geometrie mithalf. Matthias Reinelt für die Auswertung der Ätzgrubendichte aus den vielen Aufnahmen. Den Kollegen des Arbeitskreises für das freundliche und hilfreiche Beiseitenstehen in vielen praktischen Belangen. Besonders gilt dieser Dank Lutz Tröger für viele anregende Gespräche. Sehr wichtig waren auch die Korrekturleser Holger Schnieder und Frank Ostendorf um die sprachlichen Mißgeschicke ein wenig zu verringern. Doch ebenso hilfreich war auch die Sekretärin des Arbeitskreises, Frauke Riemann, denn erst sie ermöglichte den reibungslosen Arbeitsablauf durch Bereitstellung wichtigster Büromaterialien.

Ich wünsche euch allen weiterhin gutes Gelingen und Erfolg auf euren Wegen.