FACET

informatieblad van de NVKG

dutch association for crystal growth

DACG

NVKG

nederlandse vereniging voor kristalgroei

oktober 2001

nummer 1

FACET

informatieblad van de NVKG

sectie van de KNCV en de NNV

redactie

J.W.M. Frenken

Redactieadres

Prof.dr. J.W.M. Frenken

Kamerlingh Onnes Laboratorium

Universiteit Leiden

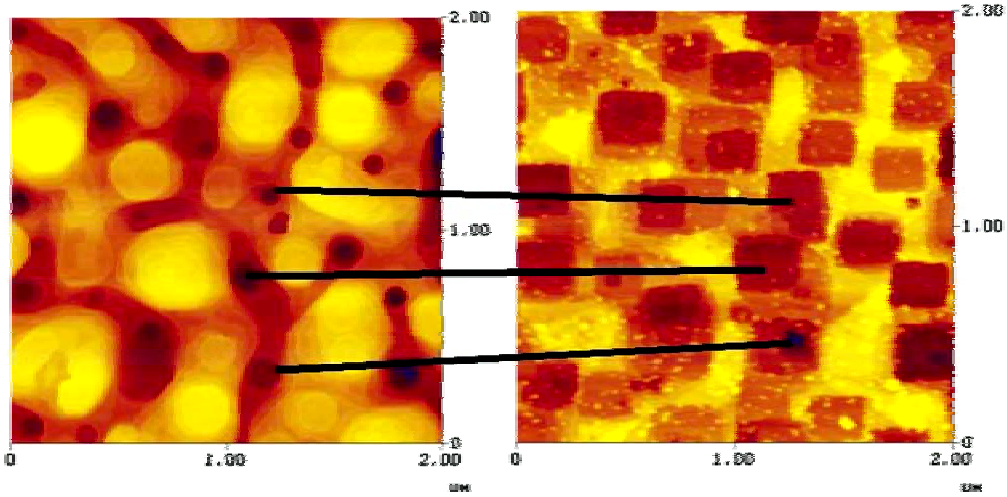
Postbus 9504

2300 RA Leiden

tel (071) 5275603 (5480)

fax (071) 5275404

frenken@phys.leidenuniv.nl



inhoud

redactioneel 2

excursie / algemene ledenvergadering: 30 november 2001, LEIDEN 3

notulen alg. Ledenvergadering 2000 5

jaarverslag NVKG 2001 6

aankondiging congressen / symposia 7

recente proefschriften 8

Secretariaat NVKG
Prof. dr. J.P.J.M. van der Eerden
Universiteit Utrecht
Scheikunde, sectie Grensvlakken
Padualaan 8
3584 CH Utrecht
Tel: 030 - 2533125
Fax: 030 - 2533946
E-mail: J.P.J.M.vanderEerden@chem.uu.nl

Bestuur NVKG

Dr ir HJM Kramer	voorzitter
Prof dr JPJM van der Eerden	secretaris
Dr R Geertman	penningmeester
Prof dr JWM Frenken	FACET
Prof dr E Vlieg	lid
Dr RFP Grimbergen	lid
Dr A van Geelen	lid

Omslagfoto

Een opname met een atomaire kracht-microscoop van het oppervlak van een laagje $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ op een ondergrond van $SrTiO_3$. Links het oppervlak direct na het maken ervan, rechts na vijf seconden etsen. Er zijn putjes ontstaan die rondom eilandjes liggen.

Er blijkt een direct verband tussen de hoeveelheid defecten en de sterkte van het magneetveld waarbij de kritische stroom-dichtheid maximaal is. Dat deze lineaire defecten de vortices zo goed vast pinnen, blijkt te komen omdat de lineaire defecten en de vortices evenwijdig aan elkaar staan en van dezelfde orde van grootte zijn. Daardoor worden de vortices over hun hele lengte vastgehouden. De lineaire defecten ontstaan vanzelf en blijken geordend (het putjespatroon dat door het oplossen ontstaat, is heel regelmatig). Proeven om kunstmatig dergelijke defecten aan te brengen, leverden een minder goed resultaat op omdat die defecten niet geordend ontstaan.

Foto aangeleverd door: Jeroen Huijbregtse en Bernard Dam, Vrije Universiteit Amsterdam

Redactioneel

Voor u ligt de eerste FACET van dit jaar. In deze FACET vindt u het programma en het aanmeldingsformulier van de NVKG-jaar-vergadering en de excursie bij het Kamerlingh Onnes Laboratorium van de Universiteit Leiden, op vrijdag 30 november 2001.
Zoals gebruikelijk doet de redactie op deze plaats een oproep naar input. Wat kunt u bijdragen?

- Aankondigingen van lezingen, symposia en congressen (niet alleen de activiteiten die u zelf organiseert, maar ook activiteiten waarover u langs andere weg bent geïnformeerd)
- Verslagen van (kristalgroei)-conferenties
- Artikelen (mag ook heel kort zijn!) over een opmerkelijke ontdekking
- Advertenties: bijvoorbeeld i.v.m. vacature
- Omslagfoto's (met toelichting). Telkens zal de beste ingezonden foto op de omslag van de FACET worden afgedrukt samen met een korte toelichting aan de binnenzijde van het blad. Bovendien zullen de foto's op de fotogalerij van onze webstek worden gepost: (http://www.kncv.nl/secties/kkn/index.html)

De drempel voor uw bijdragen is *zeer laag*: aanleveren kan per brief, fax, e-mail, of telefoon. En we staan natuurlijk open voor alle direct of indirect met de NVKG verwante onderwerpen.

Joost Frenken

Elektronische FACET

Bij voorkeur sturen wij u de FACET op in de vorm van een PDF-file, die als attachment wordt toegevoegd aan een e-mail bericht. Voor de "digibeten" onder ons: een PDF-file kan probleemloos op *elke computer* worden gelezen. Hiervoor hebt u het programma Acrobat Reader nodig, dat *gratis* op uw computer wordt gezet vanaf de website van de firma Adobe: klik op het logo, of surf naar http://www.adobe.com/)

Een afnemend aantal leden ontvangt de FACET nog altijd met de normale post. Het afdrukken en verzenden van deze exemplaren vormt voor het redactiesecretariaat echter een hinderlijke belasting. Staat u nog niet op onze elektronische verzendlijst, geef uw e-mail adres dan a.u.b. even aan ons door!

Net zoals de vorige elektronische FACETten, bevat ook dit exemplaar weer handige, automatische links voor web en e-mail.

Excursie / Algemene Ledenvergadering NVKG

Vrijdag, 30 november 2001
Kamerlingh Onnes Laboratorium
Universiteit Leiden

Het lezingen-programma is georganiseerd rondom het thema: *Atomaire en Moleculaire Processen aan Kristaloppervlakken*. Naast de lezingen wordt ook een rondleiding bij het Kamerlingh Onnes Laboratorium verzorgd. Het lezingen- en rondleidingprogramma wordt gecombineerd met de algemene ledenvergadering (2001) van de NVKG.

PROGRAMMA EXCURSIE / ALGEMENE LEDENVERGADERING 2001

09:30	ONTVANGST EN KOFFIE	
	Lezingenprogramma	
10:00	Welkomstwoord en Inleiding	Prof.dr. J.W.M. Frenken
10:10	Korrelgroei in Polykristallijne Films	Dr. M. J. Rost
10:40	Twee-Dimensionale Kristallisatie van Eiwitcomplexen	Dr. A. Stamouli
11:10	'Live' Waarneming van Katalyse op Metaalkristallen	Ir. B.L.M. Hendriksen
12:00	'Surfactanten': Rol van Verontreiniging in Kristalgroei	Prof.dr. J.W.M. Frenken
12:30	LUNCH (kantine Oortgebouw)	
13.30	ALGEMENE LEDENVERGADERING NVKG	
	Programma rondleiding	
14:30	Inleiding rondleiding	Prof.dr. J.W.M. Frenken
15:00	Rondleiding Kamerlingh Onnes Laboratorium	
16:15	BORREL EN AFSLUITING	

Aanmeldings formulier excursie Kamerlingh Onnes Laboratorium en Algemene Ledenvergadering NVKG

Opsturen (bij voorkeur per email) aan: rysewyk@phys.leidenuniv.nl

- ❑ Hierbij meld ik me aan voor de excursie naar het Kamerlingh Onnes Laboratorium, 30 november 2001
  Naam: _____
  Instituut/Bedrijf: _____
  Email/Tel: _____
- ❑ Ik wil deelnemen aan de lunch
- ❑ Ik heb de volgende onderwerpen voor de jaarvergadering
  _____
  _____

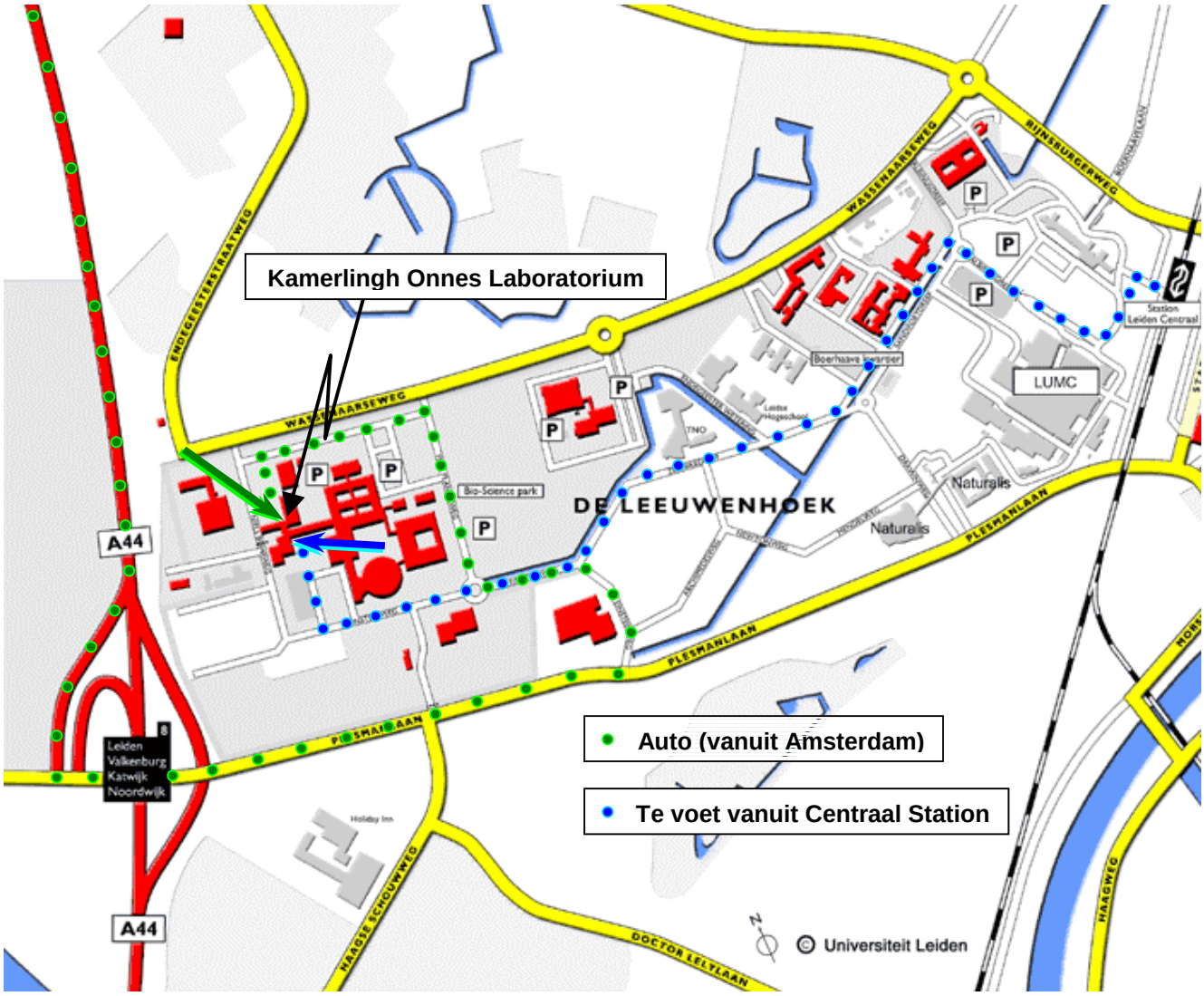
Aan de deelname van de excursie en lunch zijn geen kosten verbonden.
Wel is het noodzakelijk dat het aanmeldingsformulier tijdig wordt opgestuurd, dit in verband met zaalreservering en lunches.

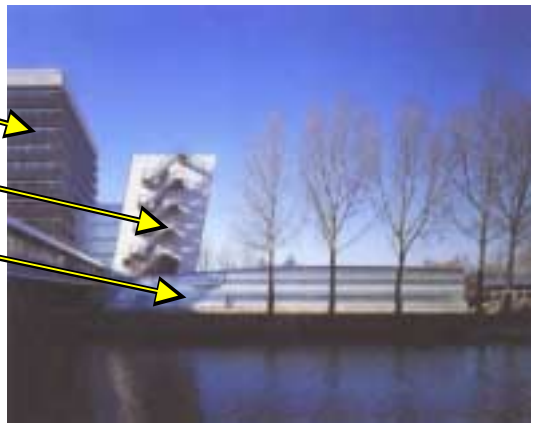
Correspondentie: Mw. Ellie van Rijsewijk, Kamerlingh Onnes Laboratorium, Universiteit Leiden
Postbus 9504, 2300 RA, Leiden
Tel.: 071 – 527 5480 Fax: 071 – 527 5404
email: rysewyk@phys.leidenuniv.nl

ROUTEBESCHRIJVING KAMERLINGH ONNES LABORATORIUM, UNIVERSITEIT LEIDEN

Oortgebouw, Niels Bohrweg 2, 2333 CA Leiden

Leiden can be reached by train from Den Haag (10 min.), Amsterdam (35 min.), Rotterdam (30 min.), Utrecht (45 Min.) and Schiphol Airport (20 min.). From the train station, you can either *walk* along the Rijnsburgerweg and the Wassenaarseweg (30 minutes, follow the map), take a *taxi*, or take *bus* number 30 to Oegstgeest (get out at the stop "Rekencentrum", just before a sharp curve in the Wassenaarseweg), or *bus* number 43 to Den Haag (get out at the stop "Universiteitsterrein", near a round lecture hall with a red roof). Each bus takes less than 10 minutes, leaving the station twice an hour. The Huygens Laboratory is a tall building covered with black panels. The Oort building is the slanted building next to the Huygens Laboratory.





Agenda Algemene Ledenvergadering NVKG 2001

Datum**:** vrijdag 30 november 2001
Plaats Universiteit Leiden

1: Opening
2: Notulen van de Algemene Leden-vergadering 2000 (12 januari 2001, Eindhoven)
3: Jaarverslag van de NVKG over het jaar 2001
4: Financiën
5: Mededelingen van het bestuur
6: Prijzen
7: Activiteiten 2002
8 Bestuursmutaties:
Het bestuur draagt Dr. Frank Heinrichsdorff (JDS Uniphase) voor als nieuw bestuurslid.
9: Rondvraag
10: Sluiting

Notulen van de Algemene Leden-vergadering 2000 van de NVKG, gehouden bij JDS Uniphase, te Eindhoven, op 12 januari 2001

Aanwezig zijn 29 leden waaronder 6 bestuursleden

Opening van de vergadering
De voorzitter opent de vergadering. Hij heet de aanwezigen welkom en bedankt de organisator van deze de excursie/ jaar-vergadering voor de organisatie van de dag.

Verslag van de vorige ledenvergadering
Het verslag van de vorige jaarvergadering, gehouden op 23 juni 2000 wordt goedgekeurd.

Jaarverslag NVKG 2000
De voorzitter biedt namens het bestuur zijn excuses aan voor het verlate tijdstip van de jaarvergadering. Zoals uit het jaarverslag blijkt zijn er het afgelopen jaar niet erg veel activiteiten geweest (Kristalgroeimarkt en verlate jaarvergadering 2000). Wel zijn er 3 nummers van de FACET verschenen en wordt er dit jaar weer een NVKG-Kristalgroeiprijs uitgereikt.

Financiën
De financiële stukken voor de jaren 1999 en 2000 worden behandeld. De financiële situatie is stabiel. In het vorige jaar heeft de vereniging een kleine winst behaald. Dit hangt echter samen met het lage niveau van de activiteiten. De stukken zijn goedgekeurd door de kascommissie bestaande uit dr. J.A.M. Meijer en dhr. J. van Kessel
De financiële stukken worden goedgekeurd door de leden en de penningmeester wordt gedechargeerd. Tevens worden de kas-commissie en de penningmeester bedankt voor hun diensten.

Komende activiteiten:
- In Juni zal de NVKG-Kristalgroeimarkt worden georganiseerd bij Akzo-Nobel door Rob Geertman. Nadere gegevens volgen nog.
- De najaarsexcursie / jaarvergadering zal komend jaar worden georganiseerd door een van de onderzoeksinstituten. Deze keer is de beurt aan Leiden.

NVKG-Kristalgroeiprijs
De kristalgroeiprijs wordt dit jaar weer uitgereikt. De jury bestaande uit R. Reijnhout, H. de Moor en J. Frenken had de moeilijke taak het beste werk te kiezen uit 5 sterke proefschriften. De Jury heeft unaniem besloten om de prijs dit jaar toe te kennen aan Dr. Reinier Grimbergen.

Bestuursmutaties
Statutair hebben er een aantal veranderingen moeten plaatsvinden in het bestuur.
- Joost Frenken treedt af als voorzitter maar blijft aan als lid van het bestuur. Hij wordt daarin verantwoordelijk voor de FACET en de webpagina van de vereniging.
- Herman Kramer treedt af als secretaris en wordt de nieuwe voorzitter van de vereniging.
- Jan van der Eerden wordt secretaris.
- Rob Geertman blijft de penningmeester van de vereniging.
- De leden Vlieg, van Geelen blijven lid van het bestuur.
- Reinier Grimbergen wordt met algehele instemming van de ledenvergadering benoemd als nieuw bestuurslid.

De (nieuwe) voorzitter sluit de vergadering

Herman kramer

Jaarverslag van de Nederlandse Vereniging voor Kristalgroei (NVKG)

november 2000-november 2001

Secretariaat:

Prof. dr. J.P.J.M. van der Eerden
Universiteit Utrecht
Scheikunde, sectie Grensvlakken
Padualaan 8
3584 CH Utrecht
Tel: 030 - 2533125
Fax: 030 - 2533946
E-mail: J.P.J.M.vanderEerden@chem.uu.nl

Ledenbestand:

Per 1 oktober 2001 bedroeg het aantal leden van de vereniging 135.

Bestuur:

De taakverdeling binnen het bestuur is momenteel als volgt.

• Dr ir HJM Kramer	Voorzitter
• Prof dr JPJM van der Eerden	Secretaris
• Dr R Geertman	Penningmstr.
• Prof dr JWM Frenken	FACET
• Prof dr E Vlieg	Lid
• Dr RFP Grimbergen	Lid
• Dr A Van Geelen	Lid

Verenigingsblad

Het verenigingsblad FACET wordt zoveel mogelijk elektronisch verspreid. Voor leden, die niet gebruik wensen te maken van email blijft er een mogelijkheid om de FACET per post te blijven ontvangen. Deze mogelijkheid wordt echter zoveel mogelijk ontmoedigd, om de tijdsinvestering in de verspreiding te minimaliseren.
In 2001 is er één editie van de FACET verschenen.

ACTIVITEITEN 2001

Jaarvergadering 2000.

De verlate jaarvergadering 2000 werd gehouden op vrijdag, 12 januari 2001 bij JDS Uniphase, te Eindhoven. De vergadering werd gecombineerd met een door André Geelen georganiseerd lezingenprogramma rond het thema “Kristalgroei van III-V halfgeleiders”, en een rondleiding door het bedrijf.

Kristalgroeimarkt 2001

De kristalgroeimarkt werd dit jaar op 29 juni georganiseerd door Rob Geertman, bij het Akzo-Nobel Technology Center te Hengelo. Na de lezingen en posters was er een rondleiding bij de zoutkristallisatiefabriek van Akzo Nobel.

VIIth European Conference on Surface Crystallography and Dynamics (ECSCD-VII)

Deze driejaarlijkse Europese bijeenkomst werd dit jaar, met financiële steun van de NVKG, georganiseerd door Joost Frenken, op 26-29 augustus bij de Universiteit Leiden. Er waren circa 100 deelnemers.
http://www.ecscd7.leidenuniv.nl

BIWIC 2001

8th International Workshop on Industrial Crystallization. Deze door P. Janssens en Herman Kramer, met financiële steun van de NVKG georganiseerde Workshop werd ter ere van Gerda van Rosmalen in Delft gehouden, op 19 en 20 september.

Jaarvergadering 2001

De jaarvergadering 2001 zal plaatsvinden op vrijdag, 30 november, bij het Kamerlingh Onnes Laboratorium van de Universiteit Leiden. De vergadering zal gecombineerd worden met een door Joost Frenken georganiseerd lezingenprogramma en rondleiding rond het thema “Atomaire processen aan kristaloppervlakken”.

Besluitenlijst Bestuursvergadering NVKG 10 september 2001

Voortaan zal er van iedere bestuurs-vergadering een besluitenlijstje gemaakt worden, en dat zal ook worden gepubliceerd in de FACET. Hierbij het eerste besluitenlijstje:

- De bestuursvergaderingen zullen voortaan plaatsvinden op de 3^{e} maandag van februari en de 3^{e} maandag van september. De eerstvolgende vergadering zal dus plaats-vinden op maandag 18 februari 2002.
- Frank Heinrichsdorff neemt de taken van André van Geelen over. Bij de komende jaarvergadering zal worden voorgesteld om Frank als nieuw lid in het bestuur op te nemen.
- De nieuwe kristalgroeiprijscommissie zal onder leiding staan van Elias Vlieg.
- Het afsluiten van de boeken van ICCG-XI /

ISSCG-IX in 1995 wordt uit handen genomen van H. de Moor en zal gedaan worden door Cees Woensdrecht, de toenmalige voorzitter van het organisatiecomité.

- Er wordt fl.1000,- subsidie verleend aan de organisatie van BIWIC-2001 en aan de organisatie van ECSCD-7.
- De NVKG is bereid een financiële bijdrage van ongeveer fl.1000,- per drie jaar te geven aan IOCG voor kristalgroei-prijswinnaars.
- De NVKG stelt IOCG voor een Young Scientist Award in te stellen en uit te reiken tijdens ICCG.

AANKONDIGING CONGRESSEN EN SYMPOSIA

Paon cursus : Industriële kristallisatie en precipitatie

3-daagse cursus: 7, 8 en 9 november 2001
Dish hotel, Delft

Inschrijven is nog mogelijk!!!

Docenten:

- Prof. Gerda van Rosmalen
- Prof. Peter Jansens
- Dr. Herman Kramer
- Dr. Marcelo Seckler

Inhoud van de cursus:

- Productkwaliteit van kristallijne producten
- Primaire processen die een rol spelen in een kristallisatie/precipitatie proces zoals groei, kiemvorming, attritie en agglomeratie
- Invloed van hydrodynamica en menging, en van verontreinigingen op het kristallisatie proces
- Mathematische beschrijving van het kristallisatieproces m.b.v. populatie-, massa- en enthalpiebalansen en de implementatie hiervan in een simulatiepakket
- Methodes om de invloed van de geometrie, schaalgrootte en procescondities op de productkwaliteit te beschrijven
- Basiskennis en procedures, noodzakelijk voor de keuze van het kristallisatieproces, de bedrijfsvoering, de keuze en dimensionering van de meest geschikte kristallisator en de optimalisatie van het proces
- Processen die aan de orde komen: verdampingskristallisatie, smeltkristallisatie, koelkristallisatie, precipitatie, en speciale technieken als superkritische kristallisatie en eutectische vrieskristallisatie
- Karakteristieke ontwerpaspecten van de meest gangbare types kristallisatoren
- Optimalisatie van de bedrijfvoering van zowel continue als batchprocessen
- Beschrijving van een kristalsuspensie o.a. aan de hand van de kristalgrootteverdeling alsmede de meting hiervan (on- of off-line) met commerciële instrumenten
- Behandeling van door uzelf aangedragen problemen

Inlichtingen:
Paon, Schipholweg 94, 2316 XD Leiden
Tel 071 521 4155, Fax 071 522 6549
Email, office@paon.nl; internet www.paon.nl

Japan-Netherlands Joint Symposium on Crystal Growth (JANE-2002)

14-17 January 2002, Akiu, Sendai, Japan

Inlichtingen:
Mail naar Prof.dr. Elias Vlieg (vlieg@sci.kun.nl), KUN.

Kristalgroeimarkt NVKG 2002

Vrijdag, 21Juni 2002, Fac. Natuurwetenschappen, Wiskunde en Informatica, KUN
Collegezaal N4, Toernooiveld 1, Nijmegen

Organisatoren: ***meldt u aan als spreker!***
Prof.dr. Elias Vlieg (vlieg@sci.kun.nl) en dhr. Jan van Kessel (Jan.van.Kessel@sci.kun.nl)

Jaarvergadering / Excursie NVKG 2002

Oktober 2002, DSM

Thema:
Crystallization in Life Sciences

Organisator: ***nadere aankondiging volgt***
Dr. Reinier Grimbergen

RECENTE PROEFSCHRIFTEN

Jeroen Huijbregtse

Titel proefschrift	Growth, Defect Structure and Critical Currents in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Films
Gepromoveerd	1 mei 2001, Vrije Universiteit Amsterdam
Promotor	Prof.Dr. R.P. Griessen
Co-promotor	Dr. B. Dam

Eén van de belangrijkste eigenschappen van een supergeleider is dat zijn elektrische weerstand verdwijnt beneden een zekere kritische – zij het zeer lage – temperatuur T_c. Dit betekent dat elektrische stromen zonder verliezen (dissipatie) kunnen worden getransporteerd! Naast T_c worden supergeleiders gekarakteriseerd door nog twee parameters: het kritische magneetveld H_{c_2} en de kritische (elektrische) stroomdichtheid j_c. Supergeleiding vindt alleen plaats beneden deze kritische waarden. Het zal duidelijk zijn dat het voor praktische toepassingen belangrijk is om T_c, H_{c_2} en j_c op de een of andere manier zo groot mogelijk te maken.
Met de ontdekking van de hoge-T_c supergeleiders in 1986 is T_c inmiddels een factor vijf toegenomen tot zo'n 170 K (ongeveer -100ºC), terwijl H_{c_2} onveranderd groot is gebleven (enkele honderden Tesla's). De meest spectaculaire toename is waargenomen voor j_c: maar liefst met een factor 100.000! Dit is een direct gevolg van het feit dat j_c wordt bepaald door *defecten* (kleine foutjes) in de structuur van de supergeleider. Dit kan men als volgt inzien. In deze supergeleiders dringt het magneetveld – mits dit veld voldoende sterk is – het materiaal binnen in de vorm van dunne buisjes. Deze buisjes omvatten elk een vaste hoeveelheid magneetveld en worden *vortices* genoemd. Als er nu tevens een elektrische stroom door de supergeleider wordt gestuurd, ondervinden de vortices een elektromagnetische kracht. Hoe groter de stroom, des te sterker deze Lorentzkracht op de vortices. Onder invloed van de Lorentzkracht zullen vortices gaan bewegen. Omdat deze beweging dissipatie veroorzaakt, wordt de supergeleidende toestand echter tenietgedaan. In een struktureel perfekte supergeleider (dus zonder defecten) kunnen de vortices ongehinderd bewegen, zodat $j_c = 0$. Met andere woorden: elektrische stromen kunnen niet zonder

dissipatie getransporteerd worden. Gelukkig zijn er in echte supergeleiders altijd defekten aanwezig, die de beweging van vortices belemmeren. Defekten houden de vortices als het ware vast (we noemen dit *pinnen*), zodat elektrische stromen toch zonder verliezen kunnen worden gestransporteerd. Dit gaat goed tot de kritische stroomdichtheid is bereikt (nu is $j_c > 0$).

Merkwaardig genoeg kan een structureel "slechte" supergeleider dus een grotere elektrische stroom zonder verliezen transporteren dan een bijna perfecte supergeleider! Deze paradox komt duidelijk naar voren als we éénkristallen (die weinig en zeer kleine defecten bevatten) met dunne lagen (veel en grote defecten) van hetzelfde supergeleidende materiaal vergelijken. In een éénkristal is de belemmerende werking van de kleine defecten gering, waardoor de elektrische stroomdichtheid j_c die we door zo'n soort supergeleider kunnen sturen voordat de vortices gaan bewegen erg klein is. In dunne lagen daarentegen, pinnen de vele grote defecten de vortices zo sterk dat j_c de theoretische limiet benadert. Hierbij moet men denken aan stroomdichtheden van de orde van 10.000 miljard Ampère per vierkante meter! Deze spectaculair grote stroomdichtheden zijn inderdaad waargenomen, bijvoorbeeld in dunne lagen van de hoge-T_c supergeleider $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Omdat er nog relatief weinig bekend is over de defecten die verantwoordelijk zijn voor dergelijke grote stroomdichtheden heb ik mij hier in dit promotieonderzoek op geconcentreerd. Hoe zien de defecten eruit? Hoe ontstaan ze? Kunnen we de supergeleidende eigenschappen – door middel van deze defekten – controleren? Dit zijn de drie centrale vragen in dit proefschrift.

1. *Welk defect in de microstructuur van dunne $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ lagen is nu eigenlijk verantwoordelijk voor de grote elektrische stromen die zonder dissipatie getransporteerd kunnen worden?*

In dit promotieonderzoek is naar voren gekomen dat lineaire defecten (zogenaamde dislocaties) verantwoordelijk zijn voor de grote stroomdichtheden. Deze dislocaties ontstaan op het grensvlak tussen het substraat en de dunne laag die daarop gedeponeerd is. Vervolgens lopen ze in een rechte lijn naar het oppervlak van de dunne laag in een richting loodrecht op het substraatoppervlak.
Om dislocaties in dergelijke dunne lagen ''zichtbaar'' te maken (de laagjes zijn ongeveer 0.0001 mm dik – dat is vele malen dunner dan een haar), hebben we de volgende truc ontwikkeld. We dompelen de dunne laag enkele seconden in een chemisch oplosmiddel (een oplossing van Broom in zeer zuivere alcohol). Het gevolg is dat de dunne laag langzaam oplost (en dus nog dunner wordt). Overal waar dislocaties aan het oppervlak komen, lost de dunne laag net iets sneller op. Hierdoor ontstaan er vierkante putjes met een scherpe bodem in het oppervlak van de laag (zie bijvoorbeeld de voorkant van dit proefschrift). Ieder putje komt precies overeen met één dislocatie. Door nu met een speciale microscoop deze putjes te tellen, kunnen we de dichtheid aan dislocaties nauwkeurig bepalen. Bovendien zien we dat deze putjes min of meer geordend zijn: ze zitten bijna nooit vlak naast elkaar.
Vervolgens hebben we in een hele reeks dunne lagen met verschillende dichtheden aan dislocaties (putjes) de kritische stroomdichtheid j_c gemeten als functie van het magneetveld. Hierbij viel het ons al snel op dat alle dunne lagen zich min of meer hetzelfde gedragen. Voor kleine magneetvelden hangt j_c niet af van het magneetveld dat we aanleggen: we zien dus een plateau. Echter, boven een karakteristiek magneetveld B^* neemt j_c zeer snel af. Het blijkt nu dat de (gemeten) waarde van B^* direct evenredig is met de (gemeten) dichtheid

aan etsputjes (dislocaties). Bovendien zien we dat j_c voor alle dunne lagen bij magneetvelden kleiner dan B^* (de plateauwaarde) ongeveer gelijk is qua grootte. Dit zijn nu precies de twee karakteristieke eigenschappen die je verwacht wanneer de beweging van vortices belemmerd wordt door lineaire defecten. Immers, bij kleine magneetvelden zijn er weinig vortices en kan iedere vortex door een dislocatie op zijn plek vastgehouden worden. Het resultaat is een zeer grote j_c die niet afhangt van de hoeveelheid dislocaties (zolang het aantal vortices kleiner is dan het aantal dislocaties). Leggen we een sterker magneetveld aan, dan ontstaan er meer vortices. Op een gegeven moment zijn er meer vortices dan defecten en niet iedere vortex kan door een dislocatie vastgehouden worden (er zijn immers niet genoeg defecten om alle vortices vast te houden). De vortices die niet door een dislocatie vastgehouden worden, kunnen gemakkelijker bewegen. Het gevolg is dat we minder stroom kunnen transporteren zonder verliezen. Met andere woorden: j_c neemt af bij grotere magneet-velden.

Gezien het bovenstaande is niet verbazend dat de waarde van B^* voorspeld kan worden door de dichtheid aan dislocaties te vermenigvuldigen met de hoeveelheid magneetveld die een vortex draagt. Doordat de dislocaties geordend zijn hoeven bovendien geen extra numerieke factoren in rekening te worden gebracht. Tot slot vermelden we nog dat we de dislocaties ook daadwerkelijk hebben waargenomen met speciale microscopie (gebruikmakend van elektronen-stralen).

Waarom kunnen nu juist *lineaire* defecten vortices zo stevig pinnen? Hiervoor zijn een aantal redenen. Ten eerste, omdat een dislocatie en een vortex parallel aan elkaar staan wordt een vortex over zijn gehele lengte (de dikte van laag) vastgehouden. Het is dus geen lokaal, maar een collectief effect. Een tweede reden is dat de breedte van een vortex en een dislocatie van dezelfde orde van grootte zijn, waardoor de vortex ook nog eens over zijn gehele breedte wordt vastgehouden. Het gevolg is dat we stroomdichtheden meten die kunnen oplopen tot zo'n 20% van de theoretische limiet.

Naast dislocaties – die altijd aanwezig zijn in dunne lagen – is er nog een ander type lineaire defecten. Door een materiaal te beschieten met zeer zware, doch kleine deeltjes kun je “buisjes” aanbrengen waar-binnen het materiaal sterk wanordelijk is. Dergelijke buisjes zijn, net als dislocaties, ook over de gehele laag gecorreleerd. Het zijn dus ook lineaire defecten. Deze truc is inderdaad toegepast in éénkristallen (die geen dislocaties bevatten). Zoals te verwachten is, neemt j_c in éénkristallen\ zeer sterk toe door deze beschieting. Er zijn echter enkele belangrijke verschillen met dislocaties in dunne lagen. Dislocaties worden door de natuur geïntroduceerd. Je krijgt ze als het ware op de koop toe. Het beschieten is een kunstmatig proces dat veel energie (en dus geld) kost. In tegenstelling tot dislocaties, zijn deze kunstmatige defecten niet geordend. Het gevolg is dat j_c in films (dislocaties) veel minder snel afneemt dan in beschoten éénkristallen, wanneer we het magneetveld in sterkte laten toenemen. Met andere woorden: dunne lagen kunnen grotere stroomdichtheden transporteren dan dergelijke éénkristallen! Kennelijk is de intrinsieke, door de natuur geordende structuur van dislocaties in dunne lagen veel efficiënter dan de structuur van lineaire defecten die gecreëerd wordt door middel van “bruut” bombarderen.

2. *Hoe worden de dislocaties precies gegenereerd tijdens het maken van de dunne $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ lagen?*

Omdat de dislocaties ontstaan aan het grensvlak tussen het substraat en de dunne laag komen zij óf voort uit het substraatmateriaal zelf óf vormen zij in de

eerste stadia van de groei van de dunne laag. Experimenteel hebben we vastgesteld dat de dislocatiestructuur ongevoelig is voor het verschil in roosterconstanten tussen het substraatmateriaal en de dunne laag, stappen in het oppervlak van het substraat, de buitenste laag atomen van het substraat en dislocaties die al in het substraat aanwezig zijn. Kennelijk hangen dislocaties in de dunne laag niet samen met het substraat, maar zijn ze het gevolg van een – nog niet geïdentificeerd – proces dat optreedt tijdens het maken van dergelijk dunne lagen. Bovendien nemen we waar dat we te maken hebben met een bepaald type dislocaties: zogenaamde *schroef*dislocaties. Deze waarneming sluit direct een groot aantal mogelijke mechanismen uit. Hoe ontstaan dislocaties dan wel? Hiervoor moeten we in detail kijken naar hoe dergelijk dunne laagjes gemaakt worden (groeien). Uitgaande van een kaal substraat, groeit de laag steeds verder aan (en wordt dus dikker en dikker). We vinden dat de lagen de zogenaamde Stranski-Krastanow groei volgen. Dit houdt in dat de laag in eerste instantie zeer vlak blijft (we noemen dit 2-dimensionale groei). Hierbij neemt een extreem dun laagje de roosterconstante van het substraat over. Aangezien de laag hierdoor oprekt, kost dit elastische energie. Deze elastisch energie neemt alleen maar toe naarmate het laagje dikker wordt. Aan de andere kant wordt energie gewonnen doordat nu het substraat en de dunne laag zeer sterk aan elkaar gebonden zijn. Deze interactie-energie is onafhankelijk van de dikte van de laag. Het gevolg is dat de 2-dimensionale groei slechts goed kan gaan tot een zekere laagdikte, namelijk zolang de interactie-energie de elastische energie kan compenseren.

Normaal gesproken relaxeert de dunne laag dan door plastische deformatie. Wij vinden echter een ander proces: er treedt zeer sterke verruwing op (zogenaamde 3-dimensionale groei). Het – in eerste instantie vlakke – oppervlak van de dunne laag transformeert tot een structuur van eilanden (een soort berglandschap). Deze eilanden zijn nog steeds elastisch gedeformeerd. Echter, omdat de deformatie nu zeer sterk geconcentreerd is aan de zijkanten van de eilandjes kost deze toestand veel minder elastische energie. Het belangrijkste gevolg is dat *dislocaties zeer gemakkelijk geïntroduceerd kunnen worden op punten waar dergelijke eilanden bij elkaar komen*. Dit verklaart direct waarom de dislocatiestructuur geordend is én samenhangt met de structuur van de eilandjes (die ook geordend zijn). Kennelijk zijn de dislocaties een direct gevolg van de merkwaardige groei van een dergelijke dunne laag op een ander, niet goed passend, materiaal (het substraat).

We zijn tot bovenstaande conclusie gekomen door op een slimme manier gebruik te maken van het buitenste laagje atomen van het substraatmateriaal $SrTiO_3$. Dit materiaal bestaat namelijk uit lagen SrO en TiO_2 die elkaar afwisselen. Er was al een methode bekend die TiO_2 als buitenste laag oplevert. Wij hebben een aanvullende methode ontwikkeld die SrO oplevert. Daarmee is het nu mogelijk geworden om de groei van twee verschillende materialen op elkaar te besturen volgens een compleet nieuwe methode. Door dunne lagen van hetzelfde materiaal op beide soorten substraten (dus buitenste laag SrO of TiO_2 te prepareren, variëren we slechts de grensvlakenergie tussen het substraat en de laag. De elastische energie en oppervlakte-energie van de dunne laag zijn in beide gevallen hetzelfde. Zodoende hebben we kunnen aantonen dat de grensvlakenergie een veel belangrijker parameter is dan men tot nu toe dacht. Voor dunne $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ lagen bijvoorbeeld, kunnen we de overgang van 2 naar 3-dimensionale groei een factor 2.5 (in laagdikte) vertragen door gebruik te maken van de grotere grensvlak-energie met TiO_2.

3. *Kunnen we de preparatie van de dunne $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ lagen op $SrTiO_3$ substraten zodanig controleren dat we de super-*

geleidende eigenschappen naar wens kunnen sturen?

Met al deze nieuw verworven kennis zijn we in staat om de *magneetveldafhankelijkheid*} van de kritische stroomdichtheid $j_c(B)$ te sturen. We hadden al gevonden dat j_c constant is tot een zeker magneetveld B^*. Boven dit veld neemt j_c zeer snel af. We kunnen $j_c(B)$ nu beïnvloeden via de dislocatiedichtheid. Als we meer dislocaties introduceren nemen we drie effecten waar. Ten eerste wordt het plateau waarover j_c constant is steeds langer (zoals we in het voorgaande al zagen, neemt B^* toe met het aantal dislocaties).
Ten tweede neemt de plateauwaarde van j_c bij magneetvelden kleiner dan B^* langzaam af. Dit komt omdat de sterkte waarmee dislocaties vortices kunnen vasthouden afneemt doordat de dunne laag *als geheel* slechter wordt. (Dit is eigenlijk niet in overeenstemming met hetgeen eerder vermeld werd (namelijk dat de plateauwaarde min of meer constant is). Echter, de geringe afname waarover we hier praten is het gevolg van de *methode* die we gebruiken om dunne lagen met veel dislocaties te prepareren: wanneer we meer dislocaties introduceren, wordt de film automatisch slechter (waardoor de plateauwaarde afneemt). Corrigeren we voor dit effect, dan zien we dat de plateauwaarde inderdaad *niet* afhangt van de dislocatiedichtheid.) Tot slot zien we dat de afname van j_c met toenemend magneetveld sneller gaat naar-mate we meer dislocaties introduceren.
Hoe kunnen we nu de dislocatiedichtheid sturen? In het voorgaande hebben we gezien dat dislocaties ontstaan op punten waar de 3-dimensionale eilanden bij elkaar komen. De grootte van de eilanden bepaalt dus de afstand tussen de dislocaties (en dus hun dichtheid). Deze eilandgrootte is kinetisch bepaald. Dit houdt in dat de afstand waarover atomen getransporteerd kunnen worden (ofwel kunnen diffunderen) afhangt van de temperatuur tijdens preparatie. Dit is dus de knop waaraan we moeten draaien om de gewenste dislocatiedichtheid in te stellen! Immers, bij een lage substraattemperatuur tijdens preparatie kunnen de atomen niet ver diffunderen en er ontstaat een structuur van kleine eilandjes. Het gevolg is dat er veel punten zijn waar eilanden samenkomen en dus zullen er veel dislocaties ontstaan. Door de temperatuur te verlagen kunnen we meer dislocaties generen! Helaas gaat dit proces niet onbeperkt goed. Bij lage temperaturen begint één van de andere kritische parameters T_c sterk af te nemen. Een alternatieve methode om de dislocatiedichtheid toch verder te vergroten is om op het kale substraat zeer kleine deeltjes neer te leggen (zogenaamde precipitaten). Als hieroverheen de dunne laag wordt aangebracht, ontstaan extra dislocaties op deze precipitaten.
In principe moet het nu ook mogelijk zijn om dunne lagen *zonder* dislocaties te maken (dat wil zeggen: zeer hoge temperaturen gebruiken). Tot op heden zijn we hier echter nog niet in geslaagd. Een methode die hierbij zou kunnen helpen is het langdurig nabehandelen van de dunne lagen in een oven bij zeer hoge temperaturen. We vinden namelijk dat dislocaties dan langzaam verdwijnen.

In dit proefschrift hebben we voor dunne $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ lagen op $SrTiO_3$ substraten laten zien dat het uiterst belangrijk is om de microstructuur (defecten) van dergelijke lagen goed in kaart te brengen. Alleen dan is het mogelijk op de fysische processen te begrijpen. Aangezien de microstructuur wordt gevormd tijdens preparatie, kunnen we – gebruikmakend van de preparatiecondities – nu zelfs de gewenste microstructuur en dus de gewenste fysische eigenschappen instellen.

Anke Berends

Titel proefschrift	Development of Supported Liquid Membrane Extraction Processes for Slurry Treatment
Gepromoveerd	2001, Technische Universiteit Delft

Supported liquid membrane (SLM) extraction is a continuous, one step version of liquid-liquid extraction, where the extraction and stripping take place in a single process step. This leads to compact equipment with low amounts of organic phase. A further major potential advantage of SLM extraction is the combination of a high selectivity and a high driving force. SLM extraction also has the potential to treat solids-containing process streams, which fulfils a great demand by industry as presently hardly any extraction technique can be used under these difficult process conditions. To this end, transverse flow hollow fiber modules should be applied. Transverse flow hollow fiber modules are much more suitable for the treatment of solids-containing process streams than classic parallel flow modules as with parallel flow clogging is difficult to avoid. Furthermore, with transverse flow modules the increased turbulence compared to parallel flow modules results in improved mass transfer rates. The aim of this thesis is to develop SLM extraction in transverse flow hollow fiber modules for the in-line treatment of solids-containing process streams.

A relevant industrial problem was chosen as test case: the selective removal of aluminum from pickling bath liquids. The pickling bath is an acidic mixture, with HF and H_3PO_4 as its main components, which is used to remove the Al_2O_3-layer from aluminum parts. The pickling bath is used in the chromium conversion coating process, which applies a coating to protect aluminum parts against, for instance, acid rain. The lifetime of the pickling bath liquid could be prolonged and a better pickling performance could be achieved if the aluminum could be kept at an optimum level by selective and in-line removal. To this end, the performance of several basic, neutral and acidic extractants, solvents and a modifier in the selective aluminum removal was investigated. Unfortunately, no extraction system was found suitable for industrial application. Either precipitation of several salts on the liquid membrane took place prohibiting efficient mass transfer, or mass transfer rates were too low or no extraction of aluminum took place.

The extraction of copper with LIX 84-I, which is a well-known extraction system, was used to compare the mass transfer in two different process designs: flat sheet and hollow fiber supported liquid membranes. The mass transfer coefficients obtained were compared to Sherwood-correlations. Results for flat sheet supported liquid membranes and for the lumen side of a transverse flow hollow fiber module agreed well with their respective Sherwood-correlations; shell side Sherwood-correlations varied, so further research is desired. Both process designs have comparable mass transfer characteristics.

Designs for a transverse flow hollow fiber module, for inlet and outlet diffusers were developed for the in-line treatment of solids-containing process streams with SLM extraction. The diffusers were designed to prevent stagnant or recirculation areas within the shell side of the module, where the solids-containing process stream flows. To investigate the performance of the module and diffusers, Residence Time Distribution (RTD) measurements and Computational Fluid Dynamics (CFD) simulations were carried out. One diffuser is, all measurements considered, the best design with the lowest amount of recirculation. At a superficial velocity v_s = 1 cm/s, a velocity often used for hollow fiber SLM extraction, only approximately 40% of the shell side volume of the module was active. At v_s = 5 cm/s and higher, the entire volume

became active. The addition of 10 wt% PVC or gypsum had no influence on the RTD.
While the agreement between CFD-simulations and RTD-measurements was good for v_s = 15 and 40 cm/s, at 1 cm/s the difference between the CFD-simulation and the RTD-measurement was quite large. This is due to the presence of both laminar and turbulent flow sections in the module section, which at present cannot be simulated correctly simultaneously by Fluent.

In the last part of the thesis, a cost evaluation shows that in-line treatment with transverse flow hollow fiber SLM extraction modules is more expensive than solvent extraction and ion exchange columns. Despite the higher costs, the unique in-line removal possibility poses a powerful selling point for such a process. Furthermore, guidelines for SLM research and for the design of SLM extraction systems are presented.

Jasper Nijdam

Titel proefschrift	Anisotropic wet-chemical etching of Silicon. Pits, peaks, principles, pyramids and particles
Gepromoveerd	18 januari 2001, Universiteit Twente
Promotor	Prof.Dr. M.E. Elwenspoek en Prof.Dr. E. Vlieg
Co-promotor	Dr.J.G.E. Gardeniers

Chapter 1
The main goal of the research described in this thesis is to explore anisotropic wet-chemical etching of silicon in such a way that deeper fundamental understanding from a crystal growth/etching point of view is obtained. Knowledge collected in this thesis can be used as input for the computer program that is developed by Erik van Veenendaal at the Department of Solid State Chemistry, University of Nijmegen.

CHEMISTRY AND THERMODYNAMICS

Chapter 2
The chemical composition of a large number of concentrated alkaline solutions containing various amounts of dissolved silicon has been measured using ^{29}Si-NMR. The results indicate that the chemistry of the solutions is comparable to silica solutions. In 25 $^{w}/_{w}$ KOH solutions the degree of polymerisation is lower than that in 10 $^{w}/_{w}$ KOH solutions. Temperature does not seem to have an influence on the concentration of the soluble species present. Isopropyl alcohol (IPA) has no influence on the composition of the solutions, neither has time nor temperature. The phenomenon of 'ageing of solutions' is an effect of silica polymer concentration. Silica polymers are present in substantial amounts and affect the reproducibility of an etching system.

Chapter 3
The enthalpy of dissolution of silicon in 25 $^{w}/_{w}$ KOH was determined at a value of -247 kJ/mol and compared with an estimate based on literature research. Also, a pungent odor was perceived above the etching solution. An analytical, qualitative experiment indicated that it is a silicon containing gas, probably silane, but its quantity was too small to be identified by mass spectrometry.

DIFFERENCES IN UNDERETCH RATES

Chapter 4
It was shown by DICM optical microscopy that the etching mechanism of the {111} planes in silicon does not only depend on the etchant composition and temperature but also on their orientation relative to the mask. This affects the underetch rate, which now cannot be related to $\mathbf{R}_{\{111\}}$ by a geometrical factor anymore because $\mathbf{R}_{UE}$ is determined by a step-nucleation process induced by the

silicon/mask-junction. This effect was identified as a velocity source. It is therefore preferred to use $\mathbf{R}_{\{100\}}/\ \mathbf{R}_{UE}$ for the anisotropy factor. The etch morphology as shown on the left side of the plate (fig.4) with a random distribution of etch pits over the surface is the genuine etch morphology of Si{111}.

Chapter 5

The difference in underetch rates that was discussed qualitatively in chapter 4, was quantified for several etching conditions and several angles between the underetched surface and the mask. The difference in underetch rates is caused by two etching mechansims that compete with one another. More research is needed on the physical background of the transition of one both mechanisms.

The etch rates of Si{100} and Si{110} have been measured at several temperatures and from this data, the activation for both orientations is calculated. It was shown that a different etching geometry influences the etch rate and activation energy of an orientation. The results of the etch rates are comparable to those in literature.

The anisotropy ratio is sensitive to the different etching mechanisms on Si{111}. Values of the anisotropy ratio should therefore be used with great precaution, and it does not suffice to only etch under similar etching conditions. The etching geometry of the etched sample, or better the etching mechanism, of the etched sample should be taken into account.

SURFACE MORPHOLOGY

Chapter 6

The nature of etch pits that arise during anisotropic etching in KOH on Si{111} surfaces was investigated. We found that bulk stacking faults in the crystal lattice give rise to deep etching pits. These dislocations give rise to locally increased mechanical stress in the crystal lattice. This area is etched slightly faster by KOH (and much faster by the Yang etch) than the surrounding stress-free area thus generating steps and pits. Since dissolved oxygen is causing the stacking faults, wafers with a low oxygen content will lead to flatter Si{111} surfaces.

Other dislocations of which the nature is still unclear, do not give rise to etching pits.

Chapter 7

Experiments and observations by SEM suggest that the pyramidal etch hillocks found on Si{100} surfaces are caused by the presence of semipermeable particles residing on the top of the hillocks. The hillocks forming ability of such semimasks was confirmed by Monte Carlo simulations of Si{100} etching. The computer experiments showed that semipermeable masks of a size down to four silicon atoms are capable of forming hillocks by local retardation of etching at the tops. However, the presence of a semipermeable particle on the top of a hillock alone is not sufficient to explain the stability of the etch hillocks. Therefore, the hypothesis is extended by assuming that a large number of tiny masking particles are present on the surface during etching and that these particles stabilize the protruding ridges of an etch hillock. The nature of the masking particles is unknown. Silicate colloid particles are the most likely candidates.

Summarizing, the hypothesis that semipermeable particles cause the formation of pyramidal etch hillocks on Si{100} during etching in alkaline solutions is supported by experiment, simulation and theory, as well as by examples from literature.

COMPUTER SIMULATION

Chapter 8

A new method to construct analytical functions that accurately describe anisotropic etch rate functions and use a limited number of physically meaningful phenomenological parameters has been developed.

The advantages of this method are:

- the method is based on physical insight and therefore can be used for getting a deeper understanding of the physical-chemical processes during etching
- an analytical function with a limited set of parameters is a practical input for a fast simulation algorithm
- the method enables us to define a continuum function in terms of the experimental parameters as orientation, composition and temperature
- it is possible to combine the analytical expression of the etching process mathematically with transport mechanisms as diffusion, viscous flow and chemical reactions which are usually also described by continuum equations and
- the method is universal: it works for all single crystalline materials, for etching, dissolution and growth (e.g. in CVD-reactors)

Chapter 9

All's well if it ends well.

Femke de Theije

Titel proefschrift	Diamond Surfaces. Growth and Etching Mechanisms
Gepromoveerd	2 maart 2001, Katholieke Universiteit Nijmegen
Promotor	Prof.Dr. E. Vlieg
Co-promotor	Dr. W.J.P. van Enckevort

This thesis focuses on growth and etching mechanisms of diamond. To validate a model that explains a mechanism, one needs experimental results, either from 'real world' experiments, or from computer simulations. For the 'real world' experiments, we use gas phase methods to grow and etch diamond. The computer simulations we use are Monte Carlo methods to simulate the growth, and continuum simulations to reproduce etch patterns.

The thesis consists of two parts. Part I describes the influence of nitrogen on the growth of CVD diamond. On {001} faces grown in the presence of nitrogen, it induces step bunching. This phenomenon is discussed in chapter 2, where we present a mesoscopic Monte Carlo model for impurity-induced step bunching. The patterns of bunched steps resulting from the simulations and those observed on the {001} diamond surfaces appear to be a remarkably identical. We have found a parameter set that is consistent with the observations from our diamond growth experiments. The paradox in predicted and observed growth rates of these faces is explained by the combination of two effects. On the one hand, nitrogen on the surface retards the step propagation by its lower reactivity. On the other hand, sub-surface nitrogen promotes the growth by activating surface reconstruction bonds via N-donor electrons.

Chapters 3 and 4 deal with polycrystalline diamond grown by flame deposition in the presence of nitrogen. The growth rate in the central area of flame deposited diamond layers can be increased by more than a factor two by addition of relatively small amounts of nitrogen in the source gases. Furthermore, upon nitrogen addition, the central area of the diamond deposits becomes less homogeneous in morphology and growth rate. Diamond crystallites with {001} top faces are obtained with nitrogen concentrations above 2.5 ppt, but the process window to obtain continuous {001} textured layers by the flame technique appears to be quite narrow. For high nitrogen concentrations the films become increasingly deteriorated and separated by voids with amorphous features. Generally, if a {001} textured surface is formed it consists of differently sized, seperately grown crystallites bounded by flat {001} top facets and rough,

deteriorated {111} side facets. In chapter 4 we demonstrate that the occurrence of such a morphology is in contradiction with the van der Drift model of evolutionary selection. From the observations we deduce a new growth mechanism in which deterioration of the {111} diamond faces by enhanced secondary nucleation and twinning and the presence of a decreasing deposition rate from the higher to the lower parts of the growing layer form the basis for the development of the {001} textured layers. Although most pronounced in flame deposition, we argue that this deterioration-gradient growth mechanism is valid for diamond CVD in general.

Part II is devoted to etching of diamond. Both {001} (chapter 5) and {111} (chapter 6) diamond is etched in the temperature range of 700EC - 900EC. Different oxidative methods are used: gas phase etching using 'dry' oxygen and using 'wet' oxygen, and liquid etching in molten potassium nitrate. In contrast to theory, the etched {001} surface, which is a K-face according to the PBC theory in all cases shows steps and behaves as an F-face. Although the exact atomic arrangement of the oxygen on the diamond {001} surface is unknown up to now, this indicates that they are strongly stabilized by the adsorption of oxygen. The rate-limiting step of the etching process is the removal of carbon atoms at the kink positions of the steps by reaction with adsorbed oxygen. For {111} faces, gas phase etching in 'dry' oxygen gives completely different results from gas phase etching in oxygen/water vapour. 'Dry' oxygen etching produces a roughened surface, which is in conflict with the PBC theory. The divalent oxygen causes a reduction in stability of the surface atoms, whereby step and kink atoms become at least as stable as surface atoms, which may lead to chemical roughening of the {111} face. 'Wet' oxygen etching results in etching via monoatomic steps and well-defined etch pits. Most pits have a 'positive' orientation, whereby the step atoms are bounded by two dangling bonds. The inclination of these pits depends on the etching temperature. Surface X-ray diffraction experiments, described in chapter 7, show that the atomic structure of these surfaces fits well with a single bond cleavage, –OH terminated diamond {111} surface with ordered water layers on top. Small relaxations are found in the first four layer spacings, whereby the contraction between the first two bilayers agrees with earlier measurements. Liquid etching results in a surface morphology dominated by 'positive' etch pits with rounded corners. It appears to be a good method to reveal the two types of dislocations ending on {111}. By applying the classical kinematic wave theory to the morphology of the pits, we deduced that for etching in liquid potassium nitrate, surface diffusion is not the rate-limiting step.

Chapter 8 deals with diamond etched in wet oxygen at very high temperatures, 1000EC - 1200EC. In this regime we find that two etching mechanisms are competing. On the one hand the global etching mechanism at the step edges, where diamond is directly converted to $CO_{(2)}$, on the other hand the local etching mechanism induced by the catalytic action of oxygen, where starting from a carbon nucleus, diamond is converted to graphite dots, which can coalesce to a closed layer.

Trigons are revisited in chapter 9. Experimental step patterns of interacting trigons on a natural diamond {111} surface allow us to formulate an analytical expression for the step velocity for etching as a function of the orientation of a step on the {111} surface. Using this step velocity function a continuum simulation of the evolution of step contours, based on the classical kinematic wave theory, reproduces the experimental step patterns very well. We conclude that apparently the necessary assumptions to obtain this result are valid: surface diffusion and bulk diffusion are not important at all during the etching process and two-dimensional nucleation is not

at all dominant over step flow even for large terraces in between steps.

Erik van Veenendaal

Titel proefschrift	From an Atomistic to a Continuum Description of Crystal growth. Application to Wet Chemical Etching of Silicon
Gepromoveerd	20 maart 2001, Katholieke Universiteit Nijmegen
Promotor	Prof.Dr. E. Vlieg en Prof.Dr. M.E. Elwenspoek
Co-promotor	Dr. W.J.P. van Enckevort

In this thesis the development of a full-fledged continuum description of crystal growth/etching is presented. Attention is focused to one specific application: wet chemical anisotropic etching of silicon, an important, technologically relevant process used in micro systems technology. The thesis can roughly be divided in three parts.

The first part of the thesis (chapters I-VI) introduces new concepts that are essential to come to a continuum description of crystal growth/etching. In chapters I and II, a method is presented for the construction of analytical expressions of the growth/etch rate as a function of crystal orientation. These network functions contain only a limited number of, physically meaningful, variables. In chapter III a network etch rate function is formulated for wet chemical etching of silicon in KOH, which is confronted with measurements of the etch rate as a function of orientation, using hemispherical specimen. In chapter IV the continuum theory of crystal growth and etching is generalized to imperfect crystals. The influence on the crystal shape of the presence of imperfections like dislocations, stacking faults, foreign particles adhering to the surface, or boundaries with a vessel wall, can all be described by introducing a point or line velocity source. In chapters V and VI, the surface morphology of wet chemically etched silicon surfaces on the hemisperical specimen is investigated. In chapter V the surface morphology is correlated with features of the corresponding network etch rate function. In chapter VI, the different instances of velocity source behavior encountered on silicon surfaces etched in KOH are identified and treated in detail.

The second part of the thesis (chapters VII-XII) studies crystal growth/etching from an atomistic point of view, using Monte Carlo simulation. Chapter VII explains the occurrence of protrusions on etched Si{100} and Si{110} surfaces, starting from the hypothesis that small permeable particles are present on the surface that locally slow down etching. In chapter VIII, the possible influence of the presence of a mask junction on the etch rate and the surface morphology is clarified. Chapter IX studies the different criteria used in literature to detect the onset of kinetic roughening, which confirms that kinetic roughening is no sharp transition. Chapter X presents a study of spiral growth/etching, focusing on the interaction of the different growth/etching mechanisms. Chapter XI studies the equilibrium properties of the Si{111} surface; the usual flat and rough phases, but no DOF phase, are found. The first part of chapter XII shows that crystal dissolution is not simply the opposite of crystal growth. Etching of a crystal will produce an atomically flat surface if the bonds in this surface are sufficiently strong, despite a very high driving force for dissolution, an effect we have coined kinetic smoothing. The second part of chapter XII presents an analytical model of anisotropic etching of exact and vicinal Si{111} surfaces.

In the third part of the thesis (chapters XIII-XVI) two different tools for continuum simulation of crystal shape evolution are presented and applied. The first simulation tool deals with crystal shape evolution in two dimensions in the case that the advance rate

of the surface solely depends on the surface orientation, i.e. in the case that volume diffusion is very fast and therefore not important. In chapter XIII, the detailed algorithms built into this tool are explained. In this chapter the simulation program is also applied to double-sided wet chemical etching of masked Si{100} wafers in KOH, which reveals that in this case the central assumption that the etch rate is constant and depends solely on the surface orientation is not valid everywhere on the surface all the time, because of the formation of zigzag patterns on emerging Si{110} surfaces. In chapter XIV, the simulation program is used to successfully reproduce the step patterns occurring on natural diamond {111} surfaces, which are due to slight etching during the ascent to the earth's surface via vulcanic eruption. The second simulation tool deals with crystal shape evolution in two dimensions combined with volume diffusion. In chapter XV, the detailed simulation algorithms built into this tool are explained. In chapter XVI the simulation tool is used to study the transition of polyhedral to hopper crystal growth. Also, the influence of spiral growth on this transition is shown.

Frank Hollander

Titel proefschrift	Growth and morphology of triacylglycerol crystals
Gepromoveerd	12 juni 2001, Katholieke Universiteit Nijmegen
Promotor	Prof.Dr. P. Bennema
Co-promotor	Dr. W.J.P. van Enckevort en Dr. H. Meekes

Fats and oils are, despite the hype for "light" and "diet" products, still an important ingredient to food industry. Fats can be distinguished in three different polymorphs, α, which is merely used in spreads, β', which is used for margarine and β which is important for the preparation of chocolate. Besides the polymorph used, always mixtures of different fats are used in food industry. This thesis however only contains pure fats.

After the introductory chapter, in which the reader is acquainted with the different pure fats, the present status of crystal morphology prediction models is presented. The goal of these models is to predict the crystal morphology using the internal crystallographic structure of the molecules as input. It is shown that, besides energetic criteria, also understanding of the growth mechanism of the crystals is necessary to understand the final crystal habit.

In chapters 3 and 4 are the predicted morphologies, based on the theory treated in chapter 2, compared to the experimentally observed habits. It is shown here, that for these crystals, the incorporation of the growth mechanism is essential to understand their habit.

In chapter 5 the two-dimensional morphologies of two different polymorphic fats are treated. It is shown that an analogue of the morphology prediction models mentioned above can be used to understand the shapes of growth spirals and two-dimensional nuclei observed on the {001} faces of these two polymorphic fats.

Chapter 6 shows the influence of supersaturation towards the growth speed of the needle shaped fat crystals grown from different media. It is shown that the exponential to linear behavior of the growth rate versus supersaturation curves is caused a transport limitation. For solution grown crystals this limitation is due to diffusion of growth units within the solution towards the growing crystal interface itself. In the case of melt growth, impurities present in the melt have to be put forward by the growing interface, and therefore limit the growth speed.

In chapter 7 the growth shapes of fast growing paraffin crystals, which are grown using a temperature gradient are explained. Initially these shapes look like dendrites but show directly after growth large recrystallisation effects. This is exemplified by an increasing thickness of the thin platelet crystals and furthermore by the creation of holes caused by “sweating” out of solvent material. These recrystallisation effects show a dramatic change in the shape, which makes the initially grown dendritic shape unrecognizable.
Chapter 8 and 9 describe a computer simulation model, which describes the cooperation between transport and processes acting at the crystal surfaces. The Diffusion Limited Aggregation (DLA) model is used to describe the diffusion of growth units within the solution, while for the processes happening at the surface a Monte-Carlo model is used. One simulation described the crystal growth history of a confined space, initially filled with a small seed crystal and a supersaturated solution. This model is given a thermodynamical interpretation and it shown that dissolution curves as a function of enthalpy of fusion and temperature can be simulated well. In chapter 8, the different morphologies occurring as a function of increasing supersaturation are described, which are facetted, hopper and dendritic crystals to entire networks. Here a network is defined to be a crystal which entirely fills the available space. Furthermore, it is shown that besides crystal growth, recrystallization is important, especially when the equilibrium concentration is not too small. In chapter 9 the effect of a binary system is treated, i.e. a system to which an extra growth unit, with different properties, is added. By changing the interaction between both species, mixed or separate crystals can be obtained. In some cases diffusion may cause a large difference to the composition, up to 10%, of the mixed crystals during growth.

Chantal Sweegers

Titel proefschrift	On the Diversity of Gibbsite Crystal Morphologies. Shapes, Defects and Kinetics
Gepromoveerd	3 april 2001, Katholieke Universiteit Nijmegen
Promotor	Prof.Dr. E. Vlieg
Co-promotor	Dr. H. Meekes en Dr. W.J.P. van Enckevort

The crystallization of gibbsite,γ-$Al(OH)_3$, is an important step in the production of alumina, Al_2O_3. The latter is the material from which aluminium is extracted. Nowadays, the production of alumina is most widely achieved via the Bayer process. In this process, gibbsite is crystallized from seeded sodium aluminate solution, $NaAl(OH)_4$, and is subsequently calcined to alumina. The quality of gibbsite determines the quality of alumina. For that reason, the particle size, the morphology, strength, amount of agglomeration of the gibbsite crystals and the incorporation of impurities are important parameters. Fundamental knowledge of the crystallization process is necessary to optimize the crystallization step and to improve the quality of the crystals. The results of a laboratory study of the crystallization of gibbsite according to the Bayer process are described in this thesis.
Experiments on the crystallization of gibbsite from unseeded sodium aluminate solutions reveal gibbsite crystals and agglomerates with various morphologies. Many of the crystals are twinned. The various kinds of twinning and the effects on the growth morphology and growth kinetics are discussed in chapter 2. It is shown that single non-twinned crystals are lozenge-shaped, mainly bounded by {001} top and {110} side faces. The relative occurrence of the various faces shows that the morphological

importance (MI) of the faces follows the sequence $MI\{001\} \gg MI\{110\} > MI\{100\} > MI\{101\} \approx MI\{112\}$. Single or multiple twinning, dislocations and the presence of impurities lead to the formation of other crystal shapes: large hexagonal plates and prisms. Most of the hexagonal plates are twinned sixfold on {110}, with {001} as basal faces and {100} as side faces. The twinning already occurs at the initial stage of nucleation. The combination of fast growing {100} faces and a nucleation mechanism at the reentrant corners results in large crystals with sizes up to 200 micrometers in diameter. The small prismatic crystals are formed when the lateral growth is inhibited, apparently by impurities. Because the lozenge-shaped gibbsite crystals are single crystalline, it is concluded that these crystals exhibit the basic morphology instead of the hexagons, normally considered as the basic morphology in the literature.

To understand the growth and interface properties of the three main types of gibbsite crystals, i.e. lozenges, hexagons and prisms, a study of the surface topography using optical and atomic force microscopy is done and described in chapter 3. Many of the lozenges show no dislocation sources. This suggests that the growth of these crystals proceeds exclusively by a 2D nucleation mechanism and subsequent step advancement. Lozenges which grow to somewhat thicker crystals show one or a few screw dislocations ending on the basal face. The second type of crystals, the sixfold twinned hexagons, has a complex surface topography as a result of many defects. The various growth features on the {001} faces are shown to be the result of defects in the crystals and inhomogeneities in their environment. The lowest steps observed are about 5 Å high, which is equal to half of the unit cell dimension along ***c*** in accordance with the selection rules of the space group. 2D nucleation at the reentrant corners at the outcrops of twin planes is shown, which verifies the lateral growth mechanism for sixfold twinned crystals as suggested in chapter 2. Crystals of the third major crystal morphology found, prisms, also exhibit many defects. Mosaicity is observed and related to the presence of misaligned crystallites or impurities. It is shown that most gibbsite crystals contain many defects and that each type of morphology reveals a different surface structure.

In-situ optical microscopy has been used to study the growth rates of the individual faces of the different types of gibbsite single crystals growing from aqueous sodium aluminate solutions. The growth rate measurements are presented in chapter 4. The growth rates are measured for the {100} and {001} faces in case of twinned hexagons and {110} faces for single crystalline lozenges. To interpret these results, a definition of the driving force adapted for gibbsite crystallization from caustic aluminate solution is derived in this chapter. Furthermore, besides the well-known crystal growth models for birth and spread and spiral growth, a new analytical model for enhanced 2D nucleation at the intersection lines of contacting crystals is introduced. Although the crystals were grown under the same external conditions, a significant growth rate dispersion was observed for crystallographically equivalent faces of crystals of the same type. The average growth rates measured as a function of the driving force are fitted with the growth rate equations for the various growth mechanisms. It is shown that a birth and spread-type growth rate equation as well as the equation for contact nucleation growth derived in this chapter can be used to describe the growth rate of gibbsite under various growth conditions for all crystallographic directions. This is in accordance with the surface topography studies reported in chapter 3.

In chapter 5 the effect of a wide range of growth conditions and inorganic impurity

additions on the growth morphology of gibbsite crystals is characterized using scanning electron microscopy. These observations lead to the description of a general morphology evolution during the crystallization process. Crystallization starts with the formation of thin, rounded hexagons and faceted lozenges, which upon further growth develop into faceted plates and blocks with well-formed basal, prismatic and chamfered faces. Finally, large blocks with many defects and stress regions are formed. This morphology evolution has only a weak dependence on the growth conditions. Changing the external conditions, i.e. increasing driving force and/or caustic concentrations, just leads to a faster development of the morphology evolution. Moreover, increasing the driving force or the caustic concentration leads to larger crystals. The influence of small amounts of inorganic impurities on the growth of gibbsite crystals turns out to be negligible. In contrast, gibbsite crystals grown from potassium aluminate solutions show a morphology, which is elongated along the *c*-axis. This indicates that the alkali ions of the solution have a major influence on the morphology of gibbsite crystals.

Experiments show that despite the fact that the structure of gibbsite is pseudohexagonal, a lozenge-shaped morphology is energetically the most favored one. The theoretical morphology of gibbsite on the basis of a detailed connected net analysis is the subject of chapter 6. This method relies on determining crystal faces parallel to connected nets in the crystal structure, followed by calculation of the edge energy of 2D nuclei for each face. By subscribing the highest morphological importance to the faces with the highest value of edge (free) energy, i.e. the highest nucleation barrier, the growth morphology is obtained. Growth units are defined as $Al(OH)_{6/2}$, specifically, an Al atom with half of the six surrounding OH groups. It shows that 251 different connected nets corresponding with 12 crystal faces can be identified. Monte Carlo simulations based on 2D nucleation growth of these faces show that their MI follows:

$MI\{002\} \gg MI\{110\} > MI\{200\} > MI\{112\},\{11\bar{2}\} \approx MI\{101\},\{10\bar{1}\} \gg MI\{011\} \approx MI\{211\},\{21\bar{1}\}$. This corresponds well with the experimental observations. In this chapter, it is shown, with the complete connected net analysis of gibbsite, that the growth rate of faces is no longer proportional to the attachment energy, but is determined by the actual edge (free) energy together with the relevant 2D growth mechanism.

In conclusion, gibbsite crystals have many different growth morphologies. It is fascinating that crystals with different morphologies grow simultaneously in the same batch. This study reveals that gibbsite crystals free from dislocations mainly expand laterally, resulting in an ultra thin lozenge-shaped morphology. Here, growth probably proceeds by a 2D nucleation mechanism. Furthermore, this study indicates that the variation in growth morphology of gibbsite crystals is primarily the result of intrinsic properties of the material, like twinning and accumulation of growth imperfections, but also the continuous formation of nuclei during crystallization, agglomeration and probably restructuring of the solution. This also explains the dispersion in growth rate of the crystals. External conditions, such as driving force, caustic concentration and impurities, seem to have only a small effect on the growth mechanism of gibbsite crystallization. There is still an open question why the lateral growth rate of prisms is lower than that of plates and lozenges. This and several other aspects of gibbsite crystal growth are still shrouded in mystery and need clarification in the future.