

**Kristallisationskinetik von Forsterit in
dünnen amorphen Schichten bei hohen
Temperaturen –
Labordaten zur Modellierung von
protoplanetaren Scheiben**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Physikerin Bianca Oehm

aus Heidelberg

**Kristallisationskinetik von Forsterit in
dünnen amorphen Schichten bei hohen
Temperaturen –
Labordaten zur Modellierung von
protoplanetaren Scheiben**

Gutachter:

Prof. Dr. Dominique Lattard

Prof. Dr. Horst Pentinghaus

Tag der mündlichen Prüfung:

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	12
Abstract	17
1 Einleitung	22
1.1 Astronomische Grundlagen, Beobachtung und Simulation einer proto- planetaren Scheibe	24
1.2 Simulation der chemischen Struktur einer protoplanetaren Scheibe . . .	26
1.3 Das Mineral Forsterit (Mg_2SiO_4)	28
1.4 Temperexperimente – Stand der Forschung	30
1.5 Zielsetzung und Vorgehensweise	34
1.6 Gliederung der vorliegenden Arbeit	36
2 Die qualitative und quantitative Analyse der Oberfläche der dünnen Filme mit Forsteritzusammensetzung	38
2.1 Einleitung	40
2.2 Probenpräparation	41
2.2.1 Die Auswahl der Substrate	41
2.2.2 Die Präparation der dünnen Silikatfilme	43
2.2.3 Die Temperprozedur	44
2.3 Methoden zur Charakterisierung der Probenoberfläche	47
2.3.1 Rasterkraftmikroskopie – AFM	47
2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie – REM	47
2.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie – TEM	48

2.4	Qualitative Beschreibung der Entwicklung der Probenoberflächen im Temperprozess	49
2.4.1	Die Grenzfläche zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Siliziumwafer	49
2.4.2	Entwicklung der Morphologie der Oberfläche – 1073 K - Serie .	53
2.4.3	Beschreibung und Bewertung der Bereiche zwischen den sphärolithischen und pyramidalen Strukturen	62
2.4.4	Morphologie der Oberfläche abhängig von der Tempertemperatur	63
2.4.5	Die Grenzfläche zwischen Siliziumwafer und dünnem Silikatfilm	66
2.5	Methoden für die quantitative Auswertung der Probenoberfläche	68
2.5.1	Identifikation der Strukturen auf SE Bildern	68
2.5.2	Statistischer Ansatz	69
2.5.3	Die Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov Gleichung	76
2.6	Die quantitative Auswertung der AFM und REM Aufnahmen der Probenoberfläche	79
2.6.1	Die Abschätzung der mittleren Größe der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen	80
2.6.2	Die Größe der Strukturen am Rand	84
2.6.3	Die Abschätzung des Beginns der Kristallisation	84
2.6.4	Die Abschätzung des kristallinen Anteils einer Probe	88
2.6.5	Der Fit des kristallinen Anteils der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen einer Probe mit der JMAK-Gleichung	94
2.7	Weitergehende Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenanalyse	98
2.7.1	Die Entwicklung der Morphologie der Probenoberfläche	98
2.7.2	Interpretation der Entwicklung der unterschiedlichen Strukturen .	99
2.7.3	Das Wachstum der Strukturen - begrenzende Faktoren?	101
2.7.4	Die Grenze zwischen Substrat und dünnem Film	103
2.7.5	Die Interpretation des JMAK-Fits	104

2.7.6	Der Beginn der Kristallisation	105
3	Die qualitative und quantitative Analyse der dünnen Filme mit Forsterit- zusammensetzung mittels Infrarotspektroskopie	108
3.1	Einleitung	110
3.2	Die Charakterisierung der Proben mittels Infrarotspektroskopie	110
3.2.1	Die Zuordnung der IR Banden anhand von Literaturwerten	112
3.3	Die qualitative Beschreibung der Entwicklung der Infrarotbanden abhängig von der Temperzeit	115
3.3.1	Die Entwicklung der IR Banden	118
3.4	Methoden zur quantitativen Auswertung der IR Spektren	122
3.4.1	Die Dekonvolution der Spektren	122
3.5	Die quantitative Auswertung der Infrarotspektren	126
3.5.1	Die Intensität der Banden als Funktion der Temperzeit und ihr Fit	126
3.5.2	404 – 417 cm^{-1}	128
3.5.3	420 cm^{-1}	130
3.5.4	499 – 548 cm^{-1}	132
3.5.5	869 – 1006 cm^{-1}	133
3.5.6	t_{start} vs. Bandenposition	134
3.6	Results IR	137
3.6.1	Die Bestimmung des Beginns der Kristallisation anhand der Präsenz der charakteristischen Forsteritbanden	137
3.6.2	Die Bestimmung des Beginns der Kristallisation mittels Dekon- volution der IR Spektren	139
3.6.3	Der Vergleich beider Methoden	140
3.7	Diskussion	142
3.7.1	Die Entwicklung der IR Banden	142
3.7.2	Die Zuordnung der IR Banden	143
3.7.3	Der Beginn der Kristallisation	144

4 Die Bestimmung der kinetischen Parameter für die Kristallisation von Forsterit und der Vergleich mit der Literatur	146
4.1 Einleitung	148
4.2 Die Definition und die Berechnung der Aktivierungsenergie (E_A)	148
4.2.1 Die Definition der Aktivierungsenergie	148
4.2.2 Die Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie und der JMAK-Gleichung	149
4.3 Die quantitative Evaluation der Aktivierungsenergie E_A	151
4.3.1 Die Ableitung der Aktivierungsenergie E_A aus den AFM und REM Daten	151
4.3.2 Die Ableitung der Aktivierungsenergie E_A aus den IR Spektren	153
4.3.3 Der Vergleich der Arrheniusgraphen der verschiedenen Ansätze und die Extrapolation der Ausgleichsgeraden	156
4.3.4 Die Berechnung der Aktivierungsenergie E_A und der Vergleich mit Literaturwerten	158
4.3.5 Die Extrapolation der Ausgleichsgeraden für die Aktivierungsenergie E_A in astronomisch relevante Zeit- und Temperaturbereiche	162
4.4 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit Literaturdaten	165
4.5 Kommentar zum Vergleich der experimentellen Daten mit den aus Beobachtungen gewonnenen Daten	172
5 Zusammenfassung und Ausblick	174
5.1 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	174
5.1.1 Fazit	179
5.2 Ausblick	180
6 Literaturverzeichnis	182
7 Appendix	196
7.1 Eigenschaften der präparierten dünnen Filme	197

7.2	Die Abschätzung der mittleren Größe der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen - alle Temperatur-Reihen	203
7.2.1	1023 K	203
7.2.2	1048 K	204
7.2.3	1060 K	205
7.2.4	1073 K	206
7.2.5	1085 K	207
7.2.6	1098 K	208
7.2.7	1110 K	209
7.2.8	1123 K	210
7.3	Die Anzahl der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen pro Flächeneinheit	212
7.4	Die Abschätzung des kristallinen Anteils einer Probe	221
7.5	Liste der für die Dekonvolution verwendeten IR Banden	223
7.6	Die Intensität der IR-Banden von Forsterit als Funktion der Temperzeit .	224
7.6.1	1023 K	224
7.6.2	1048 K	225
7.6.3	1060 K	226
7.6.4	1073 K	227
7.6.5	1086 K	230
7.6.6	1098 K	233
7.6.7	1110 K	237
7.6.8	1023 K	238
7.6.9	1123 K	240
8	Danksagung	244
9	Eidesstattliche Versicherung	248

Neue Experimente zum thermischen Ausheilen amorpher Silikate in protoplanetaren Scheiben

Die Simulationen protoplanetarer Scheiben mit gegebener Temperaturverteilung und gegebener Häufigkeit der Elemente Magnesium, Sauerstoff und Silizium ergaben charakteristische Verteilungen der sich bildenden Minerale als Funktion des Abstands zum Proto-Stern (z.B. Gail 1998). Bei vereinfachten Modellen finden sich im inneren Bereich der Scheibe vor allem kristalliner Forsterit (Mg_2SiO_4) und mit zunehmendem radialen Abstand auch z.B. Pyroxene. Reliktischer amorpher Staub aus dem interstellaren Rohmaterial der Wolke ist ebenfalls vorhanden, von innen nach außen zunehmend. Die Prozesse, die diese Silikat-Minerale entstehen lassen, sind das thermische Ausheilen (engl. *Annealing*) der Staubkomponente einerseits und Verdampfung und Kondensation andererseits, jeweils abhängig von den Temperatur- und Druckbedingungen im entsprechenden Bereich der Scheibe.

In dieser Arbeit wurden die kinetischen Parameter – Zeitskala und Aktivierungsenergie – des Kristallisationsprozesses einer amorphen Probe mit Forsteritzusammensetzung bestimmt. Die Aktivierungsenergie umfasst zwei verschiedene Vorgänge: Keimbildung und Keimwachstum. Für die Modellierung der Temperprozesse, für das Verständnis der physikochemischen Prozesse und die radiale Abhängigkeit der Verteilung der amorphen bzw. kristallinen Staubphasen der Scheibe in verschiedenen Entwicklungsstadien sind verlässliche Labordaten unabdingbar.

Erstmals wurde die Kristallisation dünner amorpher Filme mit Forsteritzusammensetzung durch Standardmethoden, wie Rasterelektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie, dokumentiert und direkt mit Infrarotdaten korreliert.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt beim Tempern, einem Prozess, der als sub-solidus Reaktion beim Erhitzen eines amorphen Körpers über einen langen Zeitraum stattfindet und der zu seiner Kristallisation führt. Im Gegensatz zu früheren Studien wurde hier großer Wert auf die chemische und strukturelle Analyse der Ausgangsmaterialien und der Reaktionsprodukte vor allem durch die Kombination von Standard-

methoden zur Charakterisierung der Proben gelegt. Die Präparation der amorphen Ausgangsmaterialien erfolgte in Form von dünnen Filmen, die mittels „*Pulsed Laser Deposition*“ auf einen Träger, das Substrat, aufgebracht wurden. Bei der Beschichtung wurde nur ein Teil des Substrats von dem Probenmaterial bedeckt, so dass der unbeschichtete Teil als Referenz dienen konnte. Besonders Augenmerk wurde auf die Auswahl eines geeigneten Substrates gelegt, welches möglichst nicht mit der Probe reagiert, sich während des Temperns nicht verformt und somit für die angestrebten Analysen geeignet ist.

Zum Tempern unter Normalbedingungen wurde ein vertikaler Rohrofen mit einer Abschreckvorrichtung verwendet. Durch das schnelle Einbringen der Probe in die heiße Zone des Ofens wird die Endtemperatur nach maximal fünf Minuten erreicht und durch das Abschrecken der Probe ein Abkühlen auf Raumtemperatur in weniger als einer Minute. Es wurden insgesamt 123 Proben bei Temperaturen zwischen 1023 und 1123 K im Bereich von 30 Minuten bis hin zu über einem Monat getempert und anschließend charakterisiert (Kapitel 2).

Die Abbildung der Oberfläche (Kapitel 2) mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) zeigte bei ungetemperten Proben eine sehr glatte, kontinuierliche Topographie. Bei hohen Temperaturen bilden sich bereits nach kurzer Zeit zwei unterschiedliche Strukturen aus. Die eine ist kegelförmig, hat also eine runde Grundfläche und erhebt sich mit einer Spitze über den Film hinaus. An deren Rand befindet sich eine Vertiefung, die die Struktur radial umläuft. Die andere Struktur ist pyramidal, hat eine rechteckige Grundfläche und erhebt sich ebenfalls über die Filmoberfläche hinaus. Bei den pyramidalen Strukturen sind eindeutig Kristallflächen zu erkennen und zuzuordnen.

Für hohe Temperaturen zeigen die pyramidalen Strukturen auch oft Verzwilligungen, die sich durch sogenannte einspringende Winkel auszeichnen. Die kegelförmigen Strukturen bilden bei höheren Temperaturen oder längeren Temperzeiten radialstrahlige, sphärolithische flache Domänen, die auf ein beschleunigtes Wachstum mit instabiler Wachstumsfront schließen lassen.

Vollkristalline Proben zeigen pyramidale Strukturen in einer polykristallinen Matrix bestehend, die unter anderem aus einzelnen Bereichen mit sphärolithischen Strukturen besteht. Die Ränder der pyramidalen Strukturen können noch klar abgegrenzt sein, sind jedoch auch teilweise unregelmässig und zeugen von einer Verschmelzung einzelner Bereiche. Je länger die Proben getempert wurden, desto mehr sind die pyramidalen mit den sphärolithischen Strukturen verwachsen.

Aus den Aufnahmen des Rasterkraftmikroskops konnte die Oberflächenrauigkeit der Proben bestimmt werden. Zwischen dem Auftreten der ersten Strukturen und dem Übergang zur vollständigen Kristallisation steigt diese an, um nach dem Verschmelzen der Bereiche wieder abzunehmen.

Mit zunehmender Laufzeit verändert sich auch die Matrix zwischen den sphärolithischen und pyramidalen Strukturen: aus der anfangs glatten, strukturlosen Oberfläche bilden sich zuerst kleine Erhebungen heraus, die sich dann zu länglichen, zufällig in der Matrix verteilten Mikrolithen verschiedener Größen entwickeln. Ihr Anteil nimmt mit längerer Laufzeit des Versuchs zu, doch eine eindeutige quantitative Bestimmung des amorphen bzw. kristallinen Anteils ist kaum möglich.

Ergänzend zu den AFM und REM Untersuchungen wurden, mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FIB), Schnitte der Probe senkrecht zur Probenoberfläche entnommen und mit einem Transmissionselektronenmikroskop untersucht (Kapitel 4). Diese Untersuchungen zeigten, dass die Kristallisation an der Oberfläche beginnt und die Kristalle von einer noch amorphen Matrix umgeben sind und keinen Kontakt zum Substrat haben. Die Matrix ist uniform und zeigt keine Risse oder andere Deformationen. Die Kristalle konnten mittels Elektronenbeugung eindeutig als Forsterit Einkristalle identifiziert werden. Ihre kristallographischen Richtungen sind unabhängig voneinander, d. h. dass die Wachstumsrichtungen statistisch verteilt sind.

Für die quantitative Analyse (Kapitel 5) der Rasterelektronenmikroskop- und Rasterkraftmikroskop Aufnahmen wurden bekannte Flächen- und Punktdichte-Auswertungsmethoden (Kapitel 4) an die Erfordernisse dieser Arbeit angepasst und so die Größe der Kristalle, die Anzahl von Kristallen pro Flächeneinheit und der Flächenan-

teil der Kristalle bestimmt. Hieraus wurden dann die Wachstumsgeschwindigkeit, die Häufigkeit kristalliner Strukturen pro Flächeneinheit und der Grad der Kristallisation berechnet.

Alle Proben und die unbeschichteten Referenzproben wurden in Transmission im mittleren und fernen Infrarot charakterisiert. Die Spektren konnten dank eines unveränderlichen, vom Substrat stammenden Absorptionsbandes, skaliert werden. Mit Hilfe der Spektren der unbeschichteten Hälfte konnten alle Banden eindeutig dem Substrat, dem während des Temperns oxidierten Substrat oder der Probe zugeordnet. Anschließend wurden Gaußprofile über den gesamten Messbereich angepasst. Die Extrapolation der Höhe der einzelnen Infrarot-Banden des Forsterits in Abhängigkeit von der Temperatur erlaubte die Bestimmung des Beginns der Kristallisation, welche den Daten aus den Analysen des Rasterelektronenmikroskops und Rasterkraftmikroskops gegenübergestellt wurden.

Die kinetischen Daten dieser Studie, die aus AFM- und REM-Messungen abgeleitet wurden, decken einen Bereich von 100 K mit sieben Messpunkten ab und erlauben eine genauere Bestimmung des Beginns der Kristallisation in Abhängigkeit von der Tempertemperatur. Bisherige Versuche den Beginn der Kristallisation ausschliesslich über das Vorhandensein charakteristischer Infrarotbanden oder das Wachstum von Infrarotbanden zu definieren, zeigten sich als wenig verlässlich.

Die Kombination der topographischen Analysen mit der Infrarotspektroskopie erlaubt jedoch nicht nur einen genaueren Einblick in die Kristallisation selbst, sondern auch eine direkte Korrelation der aus den verschiedenen Methoden gewonnenen Daten.

Der Vergleich mit bisherigen Studien zeigt klar, dass die Wahl der Ausgangsmaterialien von entscheidender Bedeutung ist. Eine deutliche Beschleunigung der Kristallisation kann z.B. bei der Verwendung eisenhaltiger Proben, gewonnen aus natürlich vorkommendem San Carlos Olivin, oder Proben, die vor dem Tempern bereits Mikrokristallite beinhalten oder unstöchiometrischer Proben auftreten.

Mit dieser Arbeit liegt eine Reihe verlässlicher und konsistenter Labordaten der

Kristallisation eines dünnen Films mit der Zusammensetzung von Forsterit vor und kann als Basis für eine verfeinerte Modellierung verwendet werden.

New Laboratory Experiments on Thermal Annealing of Forsterite in Proto-Planetary Disks

Simulations of proto planetary disks with a given distribution of temperature and a given abundance of magnesium, oxygen and silicon led to characteristic distributions of minerals forming as a function of the distance to a proto star e.g. Gail (1998). In simplified models, mainly Forsterite is found within the inner region of the disk whereas with increasing radial distance also other crystalline silicates, e.g. Pyroxenes can be found, as well as remnant amorphous dust from the interstellar raw material of the nebula. The processes, which form these minerals, are thermal annealing of the amorphous dust component on the one hand and evaporation and condensation on the other hand, each depending on temperature and pressure in the particular region of the disk.

In this thesis, the kinetic parameters – timescale and activation energy – of the crystallisation process of amorphous samples with forsterite composition were determined. The activation energy concerns two different processes: nucleation and grain growth. Reliable laboratory data are essential for modelling of these annealing processes, for the understanding of physicochemical processes and the radial distribution of amorphous or crystalline dust phases, respectively, in various evolutionary stages of protoplanetary discs.

For the first time, the crystallisation process of amorphous thin films with forsterite composition was documented, using both atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM), and directly correlated with data from infrared spectroscopy.

The emphasis of this thesis is on the annealing process, a sub-solidus reaction which takes place during heating of an initially amorphous sample for long periods of time leading to its crystallization.

In contrast to previous studies, this study made a considerable effort for sample characterisation, i.e. the chemical and structural analysis of starting materials and

reaction products was carefully performed by the combination of various powerful analytical methods. The amorphous starting materials were prepared using thin films which were deposited on substrates via „*Pulsed Laser Deposition*“. During deposition only a part of the substrate was covered by the thin film, the other part was left uncovered to serve as a reference sample. Special emphasis was put on the choice of a suitable substrate, which should not react with the sample, which should not undergo any deformation during annealing and be suitable for every kind of analysis chosen.

The annealing was performed in a vertical quench furnace under normal temperature and pressure conditions. By rapidly lowering the sample into the hot zone of the furnace, the annealing temperature was reached after 5 minutes at max and quenched to room temperature in less than one minute. A total of 123 samples were annealed at temperatures in a range of 1023 to 1123 K for run durations in the range of 30 minutes up to more than one month and subsequently characterized (chapter 2).

Atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) of the untreated thin film surfaces revealed a very smooth, continuous topography (chapter 2). At elevated temperatures already after short annealing times, two different types of structures develop. One structure is cone-shaped, i.e. it has a roundish base area with an elevated top and it is surrounded by a circular depression. The other type of structure is a pyramidal structure with a square base area and an elevated top. The pyramidal features show distinct crystal faces which can be assigned to crystal axes.

The pyramidal features of samples annealed at high temperatures often show twinning which feature re-entrant angles. The cone-shaped features formed at elevated temperatures or longer run durations are radiating, spherulitic flat domains which indicate an accelerated growth rate with an instable growth front.

Completely crystalline samples show pyramidal structures in a polycrystalline matrix consisting amongst others of isolated domains with spherulitic appearance. The outlines of the pyramidal features might be well defined but some of them are irregular which is evidence of the coalescence of individual domains. The longer the run durations, the more the pyramidal and spherulitic features are intergrown.

From images of the atomic force microscope the roughness of the sample surface could be derived. It increases between the appearance of the first features and the stage of complete crystallization, in order to decrease while domains intergrow.

With increasing run durations also the matrix between the spherulitic and pyramidal features is changing: in the beginning, the surface is smooth without any structure. From that slight elevations emerge which then transform into elongated, randomly distributed microlites of different sizes and with longer run durations the fraction of microlites is also increasing. Nevertheless, a distinct quantitative evaluation of the amorphous or crystalline fraction, respectively, is almost impossible.

In addition to AFM and SEM analysis, samples cut perpendicular to the sample surface have been prepared using the focussed ion beam technique (FIB) and subsequently analysed with transmission electron microscopy (TEM) (chapter 4). These images showed that the crystallization process starts at the sample surface and that individual crystals are surrounded by a still amorphous matrix, which have no contact to the underlying substrate. The matrix itself is uniform and shows no cracks, fracturing or other deformations. The crystals were clearly identified as forsterite single crystals using electron diffraction. Their crystallographic axes are independent from each other, i.e. the growth directions are randomly distributed.

For the quantitative evaluation (chapter 5) images of scanning electron microscopy and atomic force microscopy were analyzed by adapting established methods of areal and number density (chapter 4) to the requirements of this thesis, in order to determine the size of features, the number of features per area unit and the fraction of the surface covered by crystalline features.

Every sample and the uncovered reference samples were characterized using mid-wavelength infrared and far infrared spectroscopy. Due to a constant absorption band emerging from the substrate itself, all spectra could be normalized. With the help of spectra taken from uncovered references, it was possible to clearly assign all bands either to the substrate or to the substrate oxidized during annealing or to the sample. Subsequently, Gauß profiles were fitted over the whole measuring range. The extra-

polation of the height of distinct infrared bands originating from forsterite depending on the annealing temperature and time permitted the determination of the start of crystallization, which could be compared to the data derived from the analysis of AFM and SEM imaging.

The kinetic parameters determined in this study cover a range of 100 K with seven data points each. They show that the start of crystallization derived from AFM and SEM imaging leads to a more accurate determination of the starting time depending on annealing temperature. Previous attempts to determine the starting time solely by the presence of characteristic infrared bands or the growth of individual bands proved to be only little reliable.

The combination of topographic analysis with infrared spectroscopy however allows a deeper insight into the crystallization process itself but also a direct correlation of data derived from different methods.

The comparison with previous studies clearly shows that the choice of starting material is of vital importance. A significant acceleration of the crystallization can be observed by using e.g. iron bearing samples extracted from naturally occurring San Carlos olivine, or samples which already contain microcrystallites before annealing or samples with non stoichiometric composition.

With this thesis a series of reliable and consistent laboratory data of the crystallization of a thin film with forsterite composition is now available and it can be used as a basis for improved modelling.

1 Einleitung

1.1 Astronomische Grundlagen, Beobachtung und Simulation einer protoplanetaren Scheibe

Jeder Stern wird aus einer kollabierenden Wolke aus Gas und Staub geboren. Aus Gründen der Energieerhaltung beginnt die kollabierende Wolke zu rotieren. Im Zentrum der Wolke bildet sich ein Protostern (Stahler 1996). Amorphe Staubkörner, welche bereits in der interstellaren Wolke vor dem Kollaps vorhanden waren, oder neu gebildete Staubkörner können sich in der Mittelebene der Scheibe verdichten. Dabei beginnen sie zu agglomerieren und wachsen so zu kleinen Planetesimalen heran. Der Stern ist jetzt ein sog. Vorhauptreihenstern (engl. *pre-main sequence star*), der in Kürze mit dem Wasserstoffbrennen im Kern beginnen wird und dann in die sog. Hauptreihe des Hertzsprung-Russell-Diagramms eintritt. Dieser Stern ist noch von einer protoplanetaren Staubscheibe umgeben, diese verschwindet nach wenigen Millionen Jahren. Die Lebensdauer des Sterns ist von seiner Masse abhängig, in den Endstadien der Sternentwicklung werden meist Teile der Hülle in Form massiver Sternwinde abgestossen, sehr massereiche Sterne können in einer Supernovaexplosion enden. Dabei ausgestossene schwere Elemente kondensieren wieder zu Staub und vermischen sich mit Gas und Staub des interstellaren Mediums. Der Kreislauf beginnt von vorn.

Der in dieser Arbeit untersuchte Temperprozess (engl. *Annealing*) findet im ersten Abschnitt eines Sternenlebens, zwischen dem Kollaps und der Bildung der ersten Planetesimalen, statt. Die beteiligten thermodynamischen Prozesse und die daraus resultierenden, sich ständig verändernden Staubeigenschaften berühren unmittelbar das Thema dieser Arbeit. Eine der wichtigen Fragen in diesem Zusammenhang ist die nach der chemischen Zusammensetzung stellarer Objekte. Weltraumteleskope wie Hubble oder die *Infrared Space Observatory* (ISO) Mission haben Spektren im infraroten Wellenlängenbereich (IR) dieser Objekte aufgenommen. Im Gegensatz zu

sichtbarem Licht wird das infrarote Licht in einem weitaus geringeren Maße an den Staubteilchen des interstellaren Mediums gestreut. Ebenso ist es möglich „kalte“ Objekte in einem Stadium zu beobachten bevor sie so „heiß“ sind, dass ihr emittiertes Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich liegt und man sie mit dem bloßen Auge erkennen kann.

Im Jahre 2004 veröffentlichten Boekel et al. erstmals orts aufgelöste IR Spektren vom inneren und äußeren Rand einer protoplanetaren Scheibe. Diese Spektren zeigen, dass sich im Staub dieser Scheibe auch kristalline Silikate befinden, und zwar vorzugsweise in den inneren Bereichen. Diese Beobachtungen stellen den Nachweis für die z.B. bereits von Gail (1998) veröffentlichten Ergebnisse aus Simulationen von protoplanetaren Scheiben dar. Bei vorgegebenen Verteilungen für die Temperatur und für die chemischen Elemente, konnte die Häufigkeit verschiedener Mineralphasen, d.h. der Anteil bestimmter Silikate, abhängig vom Abstand zum Protostern abgeleitet werden.

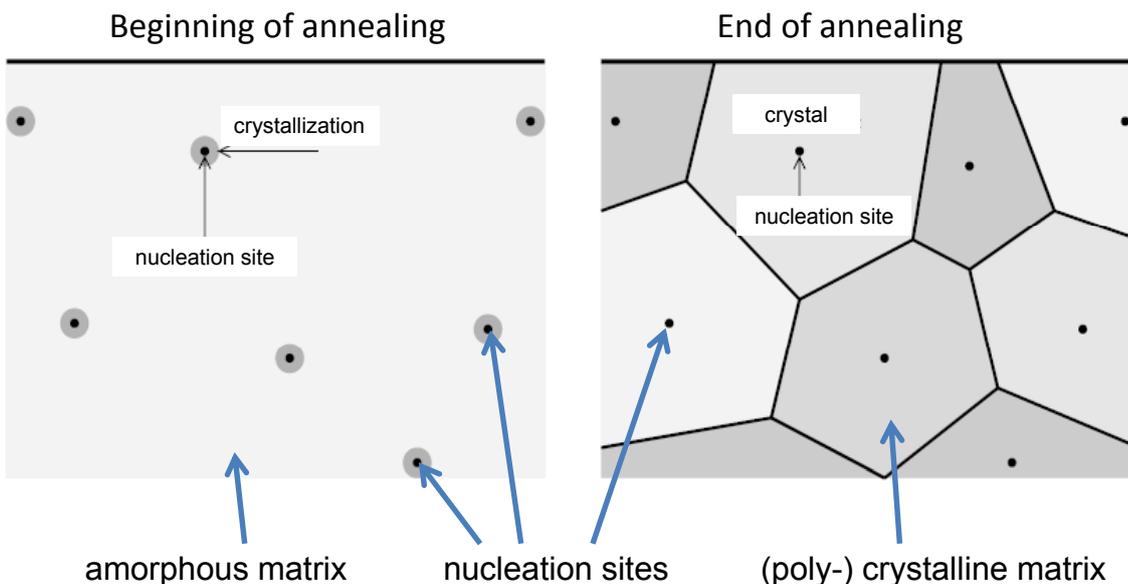


Abb. 1.1: Schematic drawing of the annealing process consisting of nucleation and grain growth. At the beginning of the annealing process (left) nucleation sites are randomly distributed in an amorphous matrix. With further annealing, these nuclei grow until, at the end of the annealing process (right), all of the amorphous material is transformed into (poly-)crystalline material. Image modified Gail2003.

Gail (1998) zeigte in einem Scheibenmodell, dass sich das amorphe Material im

äusseren Bereich der Scheibe befindet, während mit abnehmendem Abstand zum Protostern der Anteil kristalliner Silikate, u.a. auch Forsterit, weiter zunimmt. Kristalline Silikate entstehen entweder durch Kondensation oder den Prozess des Temperns (engl. *Annealing*). Dabei wird das Material über einen längeren Zeitraum einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, was zum Ausheilen/Entspannen und/oder zur Transformation einer Festkörperphase in eine andere bei *sub-solidus* Bedingungen führt. In der Astrophysik wird der Begriff häufig auch synonym für die Kristallisation verwendet. Im präsolaren Nebel können Temperprozesse in einem Temperaturbereich von 800 – 950 K auftreten (Gail 2003). In den amorphen Staubteilchen bilden sich dabei Keime, die so lange weiter wachsen, bis das gesamte Staubteilchen von einem amorphen in ein (poly-) kristallines Gefüge umgewandelt wurde. Dieses Gefüge stellt einen energetisch bevorzugten stabilen, eventuell aber auch metastabilen Zustand dar. Die kinetischen Parameter dieser Phasenumwandlungen sind die Zeit und die Aktivierungsenergie, wobei letztere die für die Keimbildung und das Keimwachstum nötige Energie zusammenfasst (Abb. 1.1).

1.2 Simulation der chemischen Struktur einer protoplanetaren Scheibe

Der Aufbau protoplanetarer Scheiben wird durch die Parameter Druck, Temperatur, Dichte, die chemische Struktur und die Verteilung verschiedener Phasen in der Scheibe bestimmt. Der Schwerpunkt bisheriger Simulationen lag auf der hydrodynamischen bzw. magnetohydrodynamischen Beschreibung der Scheibenstruktur und ihrer zeitlichen Entwicklung. In manchen Fällen wurde zusätzlich die Chemie der Gasphase berücksichtigt, aber nur wenige Arbeiten, wie z.B. die von Gail (1998), haben bisher die physikalischen Eigenschaften, die chemische Zusammensetzung, die thermische Struktur einer Scheibe und insbesondere auch die Verteilung verschiedener Mineralphasen in der Scheibe berücksichtigt.

Die spektralen Eigenschaften der verschiedenen Mineralphasen bestimmen die

Opazität und damit die thermische Struktur der Scheibe. Die chemische Zusammensetzung des Staubs, der Phasenbestand, bestimmt wiederum die Zusammensetzung der Staubagglomerate, und damit auch die der größeren Objekte, wie Planetesimale, Asteroiden und Planeten.

In den meisten der Modelle, die tatsächlich die Staubphase berücksichtigen, sind die Staubeigenschaften aber eher einfach gehalten, im Gegensatz zu z.B. Gail und Tscharnuter 2006, die ein selbstkonsistentes Modell für den Staubanteil einer Scheibe entwickelt haben. Aus anspruchsvolleren 2-D und 3-D Modellen der Hydrodynamik protoplanetarischer Scheiben, konnten neue Einsichten über das *radial mixing*, also das radiale Durchmischen des Staubes, und der Wärmeflüsse gewonnen werden (z.B. Johansen et al. 2007). Seit kurzem sind auch Modelle verfügbar, welche die elektromagnetischen Eigenschaften einer Scheibe berücksichtigen (z.B. Flaig et al. 2009).

Wünschenswert wären Simulationen, die die Akkretion von Staub, Temperprozesse, *radial mixing* und die daraus folgende radiale Verteilung des kristallinen Materials, als auch die thermische Struktur der Scheibe abhängig von den Absorptionseigenschaften des Staubes berücksichtigen. Für diese Modelle werden jedoch u.a. verlässliche und vor allem genauere als bisher vorhandene Daten für die Transformation von amorphem zu kristallinem Material während des Temperns benötigt.

Aus detaillierteren astronomischen Beobachtungen kristalliner Silikate in realen protoplanetaren Scheiben (z.B. Meeus 2011; Shuping et al. 2006; Bouwman et al. 2001; van Boekel et al. 2004; Molster et al. 2002; Apai et al. 2005; Watson et al. 2009; Juhász et al. 2009) konnten auch die Simulationen angepasst werden. Sie berücksichtigen nun auch die verschiedenen Mineralphasen sowie deren Häufigkeit und insbesondere auch die Umwandlung vom amorphen zum kristallinen Staubteilchen. Aus den verfeinerten Simulationen geht hervor, dass der Übergang vom amorphen zum kristallinen Zustand ein Hochtemperaturprozess ist, der während der präplanetaren Phase stattfindet (z.B. Natta 2004, 2007). Es wird jedoch auch diskutiert, ob die Kristallisation Folge der Erhitzung bzw. Verdichtung des Staubs z.B. durch eine Schockwelle (Harker und Desch 2002, Kritcher et al. 2008) oder elektrostatische

Entladungen ist. Nach Kemper et al. (2004) beträgt der kristalline Anteil des Staubes einer Scheibe weniger als 2%. Dieser Wert erscheint ziemlich gering, es ist jedoch auch möglich, dass der Staub einen sich wiederholenden Kreislauf von Kristallisation, Amorphisierung, Kristallisation usw. durchläuft (Tielens 2009, Molster und Kemper 2005, Nuth III und Hecht 1989). Die Amorphisierung des Staubes erfolgt durch kosmische Strahlung, wie z.B. hochenergetisches UV-Licht und den Beschuß durch Ionen (z.B. Brucato et al. 2003, 2004; Colangeli et al. 1999b, 2001; Djouadi et al. 2005; Glauser et al. 2009; Jäger et al. 2003b und Schrempel et al. 2002).

Obwohl die räumliche Auflösung der Beobachtungsvorrichtungen, z.B. von Teleskopen, noch gering ist, konnte man bereits durch die Untersuchung von Meteoriten, interplanetaren Staubteilchen und Kometenstaub mittels Infrarotspektroskopie eine Reihe von Mineralien identifizieren und sowohl ihre Herkunft als auch ihre thermische Vergangenheit rekonstruieren (Wooden et al. 1999, 2005, 2007; Watson et al. 2009; Molster et al. 1999; Sargent et al. 2009). Dabei wurden magnesiumreiche Minerale der Olivin- und Pyroxengruppe am häufigsten identifiziert.

1.3 Das Mineral Forsterit (Mg_2SiO_4)

Forsterit ist das Magnesiumendglied der Olivin-Mischkristallreihe und gehört zur Gruppe der Inselsilikate (griech. *Nesosilikate*). Die Struktur der Nesosilikate besteht aus untereinander isolierten SiO_4 -Tetraedern, welche über M_1M_2 -Oktaeder miteinander verbunden sind (Abb. 1.2 a). Im Allgemeinen sind die M_1M_2 -Positionen mit Magnesium- oder Eisenatomen besetzt, sie können jedoch auch durch andere Elemente wie z.B. Mangan, Nickel oder Calcium besetzt werden, und zwischen den Endgliedern Forsterit (Mg_2SiO_4) und Fayalit (Fe_2SiO_4) besteht eine vollständige Mischkristallreihe. Olivine kristallisieren als orthorhombisch-dipyramidale Kristalle (Kristallklasse: $2/m\ 2/m\ 2/m$). Die Kristallflächen der Olivinkristalle sind selten gut ausgebildet und meist körnig. Sie können sowohl (hyp-)idiomorphe Kristalle als auch Skelettkristalle (Spinifex-Textur der Komatiite) ausbilden; gelegentlich finden sich Verzwillingungen nach 011,

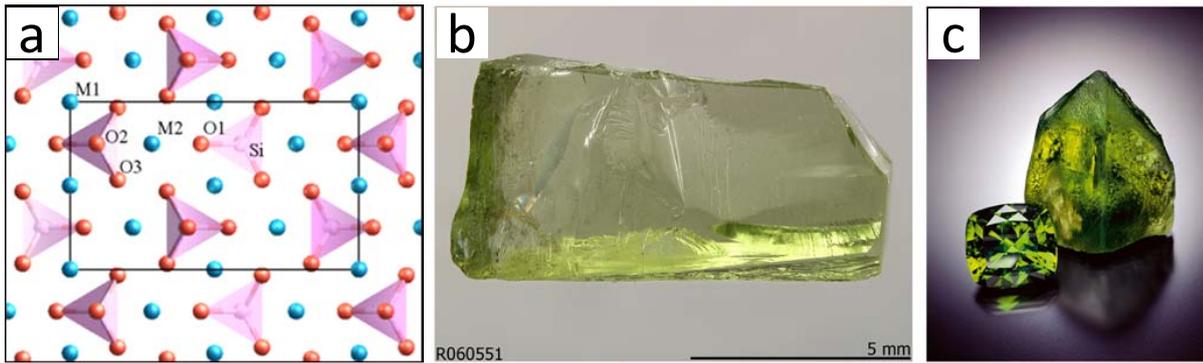


Abb. 1.2: (a) schematic drawing of the Olivine structure. View along the a-axis, b-axis in horizontal and c-axis in vertical direction. Silicon atoms (Si) are located in the center of the tetrahedron formed by oxygen atoms (O), labelled in red. Magnesium or iron atoms (*M1 / M2 sites*) are labelled in blue. The black rectangular indicates the unit cell of the Olivine structure (public domain). (b) Photograph of a light green fragment of a natural Olivine from Kohiston, Pakistan. Chemical composition, according to microprobe analysis, $(Mg_{1.82}Fe_{0.18})_{\Sigma=2}Si_{1.00}O_4$ with traces of Manganese (RRUFF Datenbank, ID R060551). (c) Photograph of a untreated and a gemstone piece of natural Olivine from Pakistan (Photograph: Jeffrey Scovil).

012, 031 (Stosch 2003, Burri 1935).

In Abbildung 1.2 b ist ein Stück natürlichen Olivins zu sehen und in Abbildung 1.2 c der Vergleich eines geschliffenen (links) und eines ungeschliffenen (rechts) Olivins.

Auf der Erde sind Olivine der wichtigste Bestandteil des oberen Erdmantels. Sie bilden den Hauptbestandteil magmatischer und metamorpher Gesteine und sie existieren auch außerhalb der Erde in Kometenstaub, Meteoriten und interplanetaren Staubteilchen, sowie in Planetoiden und Planeten, z.B. Hazen et al. (2008).

Aus IR Spektren proto-planetarer Scheiben geht hervor, dass *circumstellar crystalline silicates* einen Fe-Anteil von $\leq 10\%$ aufweisen (Tielens et al. 1998). Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, dass ein Teil des Eisens auch in anderen Verbindungen wie z.B. FeO und FeS gebunden ist (Tielens et al. 1998). Dieser Wert weicht dennoch deutlich von den in Kometen und Meteoriten gefundenen Fe-Anteilen von bis zu 50% ab (Tielens et al. 1998), daher wird für Simulationen der protoplanetaren Scheibe die chemische Zusammensetzung unseres Sonnensystems zu Grunde gelegt. Dabei entspricht der Mg-Anteil $3.50 \cdot 10^{-3}$ und der Fe-Anteil $2.94 \cdot 10^{-3}$ Prozent der Gesamtmasse (Gail 2003).

1.4 Temperexperimente – Stand der Forschung

Der hauptsächlich für die Kristallisation amorpher Staubs verantwortliche Prozess ist das sogenannte Tempern oder *Annealing*.

Als Tempern bzw. *Annealing* wird die thermische Behandlung über einen längeren Zeitraum bezeichnet, wobei sich die Struktur des Materials entspannen kann. Dabei kann auch ein Phasenübergang bei *sub-solidus* Bedingungen z.B. von einer zu einer anderen Festkörperphase auftreten. Im astrophysikalischen Kontext wird das Tempern sehr häufig synonym für die Kristallisation verwendet.

Experimentelle Studien der häufigsten Minerale, also der magnesiumreichen Silikate der Olivin- und Pyroxengruppe, wurden von zahlreichen Arbeitsgruppen durchgeführt, z.B. Hallenbeck et al. (1998), Brucato et al. (1999), Fabian et al. (2000), Thompson et al. (2002), Kamitsuji et al. (2005a) und Rotundi et al. (2002). Es gab auch einige Studien über Mg-Fe-Silikate, Ca-reiche Pyroxene und Proben mit chondritischer Zusammensetzung. Eine Literaturübersicht dieser Studien sowie einigen Anmerkungen zu den Beobachtungen ist z.B. in Wooden et al. (2005) und Colangeli et al. (2003) zu finden.

Wie in Wooden et al. (2005) dargestellt wird, streuen die Ergebnisse der Laborexperimente stark. Im Folgenden wird daher der Stand der Forschung unter den Gesichtspunkten Ausgangsmaterialien, Temperbedingungen und Definition der Kriterien zur Bestimmung der charakteristischen Temperzeit betrachtet.

Ein Grund für signifikant unterschiedliche Ergebnisse sind die stark unterschiedlichen, kaum vergleichbaren Ausgangsmaterialien. So verwenden z.B. Hallenbeck et al. (1998) luftige Kondensate, sogenannte *smokes*. Dabei werden alle für die Bildung von Forsterit benötigten Komponenten, Mg, SiH₄, O₂ und H₂/He als Trägergas, in eine Kammer geleitet, in der sie miteinander reagieren können und auf einem Substrat ein kondensieren. Sowohl die Teilchengröße als auch die chemische Zusammensetzung, also das Mg-zu-Si-Verhältnis der einzelnen Teilchen, weisen große Inhomogenitäten auf, wahrscheinlich ein Resultat der schwer kontrollierbaren Gas-

phase. Im Gegensatz dazu verwenden Fabian et al. (2000) abgeschreckte Gläser als Ausgangsmaterial, aber auch sie weichen nicht nur von der gewünschten chemischen Zusammensetzung ab, sie enthalten auch bereits vor dem Experiment kleinste Kristalle (*micro crystallites*). Dünne Filme als Ausgangsmaterial wurden z.B. von Brucato et al. (2002) und Djouadi et al. (2007) verwendet. Die Herstellung der Filme erfolgte mittels Laserablation bzw. Laserverdampfung, wobei das zu untersuchende Material (*target*) mittels gepulster Laserstrahlung abgetragen und sich als Plasma auf einem Träger niederschlägt. Die dabei verwendeten *targets* waren eine MgO-SiO₂-Pulvermischung und ein natürlicher Olivin. Natürliche Proben sind für Laborversuche ungeeignet, da sie immer Fremdatome wie Eisen, Aluminium und Calcium enthalten. Mikrokristallite, (lokale) chemische Ungleichgewichte oder Verunreinigungen wie Fremdatome in den Ausgangsmaterialien. Letzteren können als Keime fungieren und die Kristallisation beschleunigen (Dohmen et al. 2002). Andere Studien, die eben jene Schwierigkeiten umgehen wollten, verwendeten Gele als Ausgangsmaterialien (z.B. Thompson et al. 2002; Jäger et al. 2003a). Gele sind in der Regel sehr homogen, was das Mg-zu-Si-Verhältnis betrifft, sie enthalten aber zumeist noch einen beachtlichen Anteil Wasser, der entweder als molekulares Wasser in der Netzwerkstruktur des Gels eingelagert oder als OH-Gruppen an das Silikatnetzwerk gekoppelt ist, was die zum Auslösen des Kristallisationsprozesses benötigte Aktivierungsenergie drastisch reduziert.

Durch neue Experimente, bei denen eine *smoke* Probe *in-situ* mit dem Elektronenstrahl eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) geheizt (z.B. Kamitsuji et al. 2005a; Kimura et al. 2008) wird, konnte die Kristallisation eines einzelnen Probenkörnchens orts aufgelöst aufgenommen werden. Sie zeigen, dass die Kristallisation des Körnchens an dessen Oberfläche beginnt und sich nach innen fortsetzt. Dieser Versuchsaufbau läßt jedoch keine direkte Messung der Temperatur zu, sie läßt sich bestenfalls grob anhand der eingestrahelten Energie abschätzen, doch es bleibt unklar, ob innerhalb des Teilchens ein Temperaturgradient von der Probenoberfläche abwärts bestand.

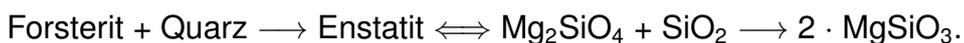
Aber nicht nur bei den Ausgangsmaterialien, auch bei den Temperbedingungen gab es große Unterschiede. Bei Temperexperimenten, bei denen die Proben in einer Vakuumkammer getempert wurden, war die Messung der Heiz- bzw. Abkühlraten durch die verminderte Wärmeleitung erschwert (z.B. Thompson et al. 2002). In einigen Studien werden diese Werte erst gar nicht angegeben (z.B. Colangeli et al. 1999a).

Einige Studien führten eine semi-quantitative Definition der Kriterien zur Bestimmung der charakteristischen Temperzeit ein. Fabian et al. (2000) definieren die charakteristische Temperzeit als die Zeit, nach der die ersten Anzeichen der Ausbildung einer geordneten Struktur zu erkennen sind, das heißt, sobald alle für einen Olivin charakteristischen IR Banden (Fingerabdruck) zu sehen sind. Genau gegensätzlich ist die Definition von Brucato et al. (2002), sie definieren die Temperzeit als die Zeit, nach der die Kristallisation abgeschlossen scheint, sich die IR Banden also nicht mehr verändern. Die so abgeleiteten Temperzeiten wurden dann in die Arrheniusgleichung $\tau^{-1} = \nu_0 \exp(-E_A/(kT))$ eingesetzt und die Aktivierungsenergie E_A berechnet; der Parameter ν_0 ist eine Konstante proportional zur Schwingungsfrequenz des Silikatgitters (Lenzuni et al. 1995; Gail und Sedlmayr 1998). Tatsächlich stellt die Aktivierungsenergie E_A nur eine effektive Aktivierungsenergie dar, da sie sowohl Keimbildung als auch Keimwachstum beinhaltet.

Aktivierungsenergien, die aus den Werten dieser diametral entgegengesetzten Definitionen berechnet wurden, führen zwangsweise zu stark unterschiedlichen Ergebnissen, wie Wooden et al. (2005) zeigen. Um diese Hürde zu umgehen, wenden sie beide Definitionen auf die in der Literatur angegebenen Daten an und berechnen die Werte der Aktivierungsenergie neu. Aber auch nach dieser Anpassung der Definitionen zeigten die Ergebnisse deutliche Abweichungen. Fabian et al. (2000) geben für den Beginn der Kristallisation eines Forsterit-*smokes* eine charakteristische Temperzeit von 1-2 Stunden an, im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse von Brucato et al. (2002), welche eine charakteristische Temperzeit von 4-72 Stunden angeben. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die charakteristischen Endzeiten der Kristallisation,

also die Zeit nach der die Kristallisation einer Probe abgeschlossen ist.

Hallenbeck et al. (1998) und Kimura et al. (2008) sind die einzigen, die zwischen dem Anfang und dem Ende der Kristallisation noch eine weitere zeitliche Phase beobachten, die *stall phase*. Nachdem die Probe begonnen hat auszukristallisieren, also zwischen dem Auftauchen der ersten kristallinen Phase und dem Ende der Kristallisation stagniert der Kristallisationsprozess für eine gewisse Zeit und setzt sich dann bis zum Ende fort. Nach Hallenbeck et al. (1998) stellen der Anfang und das Ende der *stall phase* zwei verschiedene Entwicklungsstadien dar, während Kimura et al. (2008) diese Phase der Bildung einer ringförmigen Schicht um die Probe zuschreiben, die aufgrund von *prenucleation* eine Hemmschwelle für die vollständige Kristallisation darstellt und so zu einer vorübergehenden Stagnation im Kristallisationsprozess führt. Eine weitere mögliche Erklärung wäre die Kristallisation zweier koexistierender Phasen, welche beide eine einfache Gitterstruktur besitzen, und die erst nachdem das amorphe Material transformiert ist, miteinander zu einem einphasigen Kristall komplexeren Aufbaus reagieren. Ein solches Verhalten wurde z.B. bei der Kristallisation von Enstatit (MgSiO_3) beobachtet. Im Stabilitätsfeld von Enstatit, bilden sich zuerst die metastabilen Phasen Forsterit (Mg_2SiO_4) und eine SiO_2 -Phase. Diese beiden Phasen reagieren dann zu Enstatit, der thermodynamisch günstigsten Phase, also die Phase mit der kleinsten freien Enthalpie (z.B. Nuth III 1989; Rietmeijer und Nuth III 1986, 2007), wie in folgendem Reaktionsschema dargestellt:



Ein weiterer gravierender Unterschied zwischen den einzelnen Studien liegt in den angewandten Analysemethoden. Da die Daten aus den Experimenten auch immer mit den Spektren aus den Beobachtungen astronomischer Objekte verglichen werden sollen, ist die Verwendung der IR Spektroskopie zur Analyse zwingend erforderlich. Dennoch wurden die IR Messungen nur in wenigen Studien z.B. mit Röntgenbeugung am Synchrotron oder mit Transmissionselektronenmikroskopie kombiniert (z.B. Thompson et al. 2002 und 2003; Murata et al. 2007). Wie z.B. Thompson et al. (2002, 2003, 2007) gezeigt haben, hängt eine Veränderung der Form und Intensität

von IR Banden nicht zwangsläufig mit einer strukturellen Veränderung zusammen. Daher ist die Kombination mehrerer Analysemethoden wichtig, um einen Zusammenhang zwischen den strukturellen Veränderungen und dem Verhältnis von amorphem zu kristallinem Material herzustellen. Ein erster Versuch, die Kristallinität einer Probe anhand objektiver Kriterien, d.h. durch die Dekonvolution (Entfaltung) des 10 μm IR Bandes zu bestimmen, stammt von Hallenbeck et al. (1998,2000). Das IR Spektrum einer Probe setzt sich aus der Überlagerung der Molekülschwingungen verschiedener struktureller Einheiten der Probe zusammen. Bei der Dekonvolution wird das IR Spektrum wieder in einzelne, sich überlappende Banden zerlegt, deren Position und Höhe quantitativ erfasst und einer strukturellen Einheit der Probe zugeordnet werden können (Rudzik et al. 1987).

1.5 Zielsetzung und Vorgehensweise

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Kinetik der Kristallisation von Forsterit als Funktion der Zeit und der Temperatur in reproduzierbaren Laborexperimenten unter exakt vorgegebenen Bedingungen nachzuvollziehen, um ein Modell dieses Vorgangs in den protoplanetaren Scheiben zu Beginn der Sternbildung zu erstellen. In den protoplanetaren Scheiben befinden sich Teilchen mit silikatischer Zusammensetzung, darunter auch Teilchen mit der dem Forsterit entsprechenden Zusammensetzung, die in der Scheibe durch den Temperprozess auskristallisieren können. Die kinetischen Parameter, Zeit und Temperatur der Kristallisation werden für eine konsistente astrophysikalische Modellierung (a) der radialen Häufigkeiten verschiedener Staub- bzw. Mineralspezies und (b) der chemischen Zusammensetzung protoplanetarer Scheiben benötigt. Dies ist besonders wichtig, da die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Staubkomponente einer Scheibe die thermische Struktur derselben bestimmt und der Strahlungstransport in der Scheibe von den spektralen Eigenschaften der amorphen und kristallinen Minerale abhängt.

Um einige Unstimmigkeiten zwischen den Vorgängerstudien zu beseitigen, wurde

der Schwerpunkt dieser Arbeit auf die Präparation wohldefinierter Ausgangsmaterialien mit Forsterit-Zusammensetzung, einer einfachen und bewährten Temperprozedur und die Kombination verschiedener Standardanalysemethoden (AFM, REM, TEM und IR), sowie der Entwicklung von Protokollen für deren quantitative Auswertung gelegt. Die zu bestimmenden experimentellen Daten umfassen die Wachstumsraten des kristallinen Anteils einer Probe und die Aktivierungsenergie für den Kristallisationsprozess. Durch eine quantitative Auswertung kann z.B. durch die Extrapolation der Höhe individueller IR Banden ein Rückschluß auf den (nicht direkt beobachtbaren) Beginn der Kristallisation gezogen werden. Somit kann eine objektive Definition des Beginns der Kristallisation und der daraus berechneten Aktivierungsenergien erreicht werden.

Der direkte Vergleich von Werten, die von ein und der selben Probe stammen und mit unterschiedlichen Methoden analysiert wurden, wird neue Einblicke in den Kristallisationsprozess erlauben und sich durch die Verwendung komplementärer Methoden (AFM, REM, TEM und IR) gegenseitig ergänzen.

1.6 Gliederung der vorliegenden Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in fünf Teile.

Der erste Teil, die allgemeine Einleitung, gibt einen kurzen Überblick über die zugrundeliegenden Beobachtungen an solaren Nebeln, sowie über aktuelle Simulationen, gefolgt vom Stand der Forschung der Temperexperimente und der Zielsetzung dieser Arbeit. Es wird zudem das MgO–SiO₂–System erläutert, insbesondere die Eigenschaften der Phase Forsterit.

Im zweiten Kapitel werden die Probenpräparation sowie die verschiedenen Methoden der Oberflächenanalyse und die daraus gewonnenen Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Der Schwerpunkt liegt hier auf der quantitativen Auswertung der Daten.

Das dritte Kapitel umfasst die Ergebnisse der Infrarotspektroskopie. Der Schwerpunkt liegt auch hier auf der quantitativen Auswertung der Daten.

Im vierten Kapitel werden die Ergebnisse der beiden vorangestellten Kapitel einander gegenübergestellt und mit den Fragestellungen aus der Astronomie unter Einbeziehung der Literatur ausführlich diskutiert.

Die Zusammenfassung der Arbeit und der Ausblick, gefolgt vom Anhang, bilden den letzten Teil der Arbeit.

2 Die qualitative und quantitative Analyse der Oberfläche der dünnen Filme mit Forsteritzzusammensetzung

2.1 Einleitung

Um die Schwierigkeiten der bisherigen Studien zu umgehen, wurde eine neue Versuchsanordnung mit den folgenden vier Merkmalen aufgebaut:

1. Die Herstellung von chemisch homogenen, strukturell und morphologisch wohldefinierten amorphen Ausgangsmaterialien:
Dünne Filme, welche mittels *pulsed laser deposition* (PLD) auf Siliziumsubstraten abgeschieden werden, zeigen diese Eigenschaften. Die dünnen Filme sind amorph, chemisch homogen und ihre Zusammensetzung ist identisch mit der des Targetmaterials (Dohmen et al. 2002), im Falle dieser Arbeit Forsterit. Ihre Oberfläche ist flach und regelmäßig, kontinuierlich und ohne Lücken.
2. Eine gut kontrollierbare Temperprozedur:
Die Probe sollte in kurzer Zeit auf die gewünschte Temperatur aufzuheizen und nach dem Versuch schnell abzukühlen sein.
3. Das simultane Nachverfolgen des zeitlichen und strukturellen Kristalliationsverhaltens mit verschiedenen Messmethoden:
Hierzu wurde Infrarotspektroskopie (IR), in Kombination mit Rasterelektronenmikroskopie (engl. *scanning electron microscopy*, SEM), Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) und Transmissionselektronenmikroskopie (engl. *transmission electron microscopy*, TEM) eingesetzt.
4. Die Entwicklung neuer Prozeduren für die quantitative Auswertung der IR, AFM und SEM Daten:
Die Kristallgröße und die Anzahl der Kristalle wurde als Funktion der Temperzeit bestimmt und daraus die Wachstumsgeschwindigkeit und die Kristallflächendichte abgeleitet. Mit Hilfe dieser Parameter wird dann die Aktivierungsenergie bestimmt.

Der so wohldefinierte Versuchsablauf ermöglicht die Bestimmung von konsistenten Daten zur Kristallisationskinetik von Forsterit, in Abhängigkeit von der Temperatur.

2.2 Probenpräparation

Es wurde besonderer Wert auf die Präparation und die Charakterisierung der Proben gelegt. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Proben mussten daher mit allen zur Verwendung kommenden Analysemethoden kompatibel sein. Der dünne, amorphe Film muß dafür auf ein geeignetes Substrat aufgebracht werden. Ein für die Temperprozedur geeignetes Substrat wurde wie folgt ausgewählt.

2.2.1 Die Auswahl der Substrate

Das Substrat muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- eine perfekte, glatte Oberfläche, um optimale Bedingungen für spektroskopische Untersuchungen zu schaffen,
- eine perfekte, glatte Oberfläche, um den Einfluß des Substrats bei der Kristallisation zu minimieren,
- bei hohen Temperaturen chemisch inert sein, insbesondere in Bezug auf das Probenmaterial und den Probenhalter aus Platin,
- während des Temperns keinen Phasenübergang durchlaufen, da dieser plastische Verformungen hervorruft und damit den Kristallisationsprozess beeinflusst,
- sehr steilen Temperaturgradienten, z.B. während des Abschreckens nach dem Tempern, widerstehen können, und insbesondere beständig gegen mechanische Verspannungen während des Abkühlvorgangs sein,

- geeignet sein für Infrarotspektroskopie, d.h. aus hochreinem, IR-transparentem Material bestehen, da Verunreinigungen das Hintergrundrauschen verstärken können, und
- aus einem kostengünstigen Material bestehen, da für jedes Temperexperiment ein neues Substrat benötigt wird.

Für diese Arbeit wurden drei verschiedene Substratmaterialien auf ihre Eignung getestet: gewalzte Tantalfolien, Germanium- und Siliziumwafer.

Tantal ist nur für Infrarotmessungen in Reflektion geeignet. Zudem überlappen sich die Banden von Tantal und Silizium bei einer möglichen energiedispersiven Röntgenspektroskopie-Analyse (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) : Si K_{α} -Linie 1.74 keV und Ta M_{α} -Linie 1.71 keV (Gao et al. 2005). Eine Unterscheidung zwischen dem Tantal-Substrat und dem Silizium des dünnen Films wäre somit nicht möglich.

Nach einer Untersuchung von Singh und Hogarth (1989) wären Waferstücke aus Germanium das ideale Substrat, da keine seiner IR Banden mit denen der dünnen Silikatfilme überlappen würde. Leider oxidiert Germanium während des Temperns sehr schnell zu Germanium-Monoxid (z.B. Bernstein und Cubicciotti 1951; Drowart et al. 1965; Ertl 1965) und sublimiert außerdem sehr leicht ($T \geq 648$ K, Strukov und Vorontsov 1976), insbesondere in Kontakt mit Platin. Aus diesem Material sind jedoch die Probenhalter gefertigt und Platin ist ein bekannter Katalysator für die Oxidation von Germanium (z.B. Bues und Wartenberg 1951 und Strukov und Vorontsov 1976). Aus diesem Grund musste Germanium als Substrat verworfen werden.

Waferstücke aus Silizium sind als Substratmaterial geeignet, da keine der IR Banden des unbehandelten Wafers signifikant mit denen der dünnen Forsterit-Silikatfilme überlappt. Das Tempern bei hohen Temperaturen unter Normaldruck, an Luft, führt zu einer Oxidation der Waferoberfläche (Abb. 2.1 c). Einige der IR Banden der oberen oxidierten Waferschicht überlappen mit denen des dünnen Forsterit-Silikatfilms. Um dies zu berücksichtigen und eine Korrektur durchzuführen, wurden von jeder Probe

jeweils der beschichtete und der unbeschichtete Teil des Wafers sowohl vor als auch nach dem Tempern analysiert (Fig. 2.1a, b).

Nach sorgfältiger Abwägung der Vor- und Nachteile der hier vorgestellten Substratmaterialien wurden Siliziumwafer als Substrate ausgewählt.

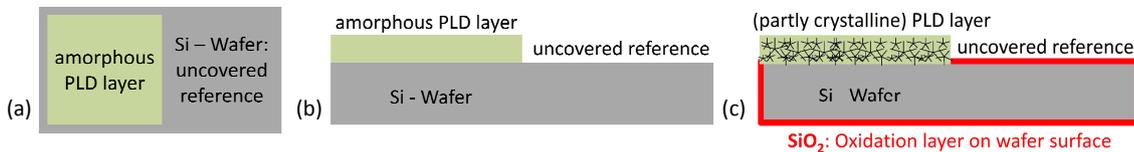


Abb. 2.1: Schematic top view (a) and cross-section (b) of a sample prepared for annealing experiments: amorphous PLD thin film deposited onto half of a piece of Si-wafer. (c) Schematic cross-section after annealing, showing a partially crystalline thin film and the crystalline SiO₂ oxidation layer, on all uncovered surfaces.

Die in dieser Arbeit verwendeten Siliziumsubstrate sind rechteckige, 1 x 2 cm grosse Stücke von Si(111)Wafern, mit einer Dicke von $380 \pm 20 \mu\text{m}$. Sie sind auf beiden Seiten poliert, um die Streuung des Infrarotstrahls zu minimieren. Sie bestehen aus undotiertem n-Typ-Silizium mit einem spezifischen Widerstand $> 8000 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$, um das Eigenrauschen aufgrund von Fremdatomen im Substratmaterial zu vermeiden (CrysTec GmbH, Berlin).

2.2.2 Die Präparation der dünnen Silikatfilme

Die dünnen Silikatfilme wurden mit der PLD Anlage der Ruhr-Universität in Bochum nach der in Dohmen et al. 2002 beschriebenen Weise präpariert. Der dazu verwendete ArF Excimerlaser wurde bei einer Wellenlänge von 193 nm und Pulsenergien im Bereich von 100 – 156 mJ, bei einer Frequenz von 10 Hz betrieben. Der Unterdruck in der Probenkammer betrug $2\text{-}8 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$. Das zu beschichtende Substrat wurde auf einen etwa 50 mm vom Target entfernten Keramikhalter gelegt, unter dem sich ein SiC Heizer befindet. Das Substrat wurde vor der Beschichtung auf 670 K für etwa 20 Minuten aufgeheizt, um mögliche Oberflächenadsorbate zu beseitigen, und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Als *Targets* für den Laserstrahl wurden dicht gepresste Tabletten aus polykristallinem Forsterit verwendet. Diese Tabletten wur-

den aus stöchiometrischen Mischungen von MgO- und SiO₂-Pulver, entsprechend der Zusammensetzung des Forsteritendgliedes Mg₂SiO₄, bei 1573 K synthetisiert. Zwischen den einzelnen Beschichtungsvorgängen wurde die Oberfläche der *Targets* mit Sandpapier poliert, um ein gutes, homogenes Plasma zu gewährleisten.

Eine Untersuchung der dünnen Silikatschicht mit einem Lichtmikroskop mit reflektiertem Licht und Aufnahmen mit dem *LEO 440 Rasterelektronenmikroskop* am Institut für Geowissenschaften in Heidelberg bestätigten, dass die Filme eine durchgängige und flache Oberflächen zeigen, ohne den möglichen, in Dohmen et al. (2002) beschriebenen, „splashing“ Effekt. Die Dicke der Filme wurde durch deren Dünnschichtinterferenzfarben bei polychromatischer Beleuchtung bestimmt. Sie lag zwischen 80 bis 250 nm, meistens jedoch in einem Bereich von 100 bis 120 nm. Wie bereits im Detail von Dohmen et al. (2002) diskutiert, zeigen die Filme eine leichte Varianz der Filmdicke über die gesamte Breite der Probe, sie sind meist in der Mitte dicker und flachen am Rand ab. Die von Dohmen et al. (2002) verwendeten dünnen PLD-Filme mit der chemischen Zusammensetzung verschiedener Olivine sind sehr homogen und ihre Zusammensetzung entspricht der des verwendeten *Targets*, was die Autoren u.a. durch Untersuchungen mit Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (*engl. Rutherford backscattering, RBS*) und analytischer Transmissionselektronenmikroskopie (*engl. analytical transmission microscopy, ATEM*) bestätigt wurde. Die ATEM-Untersuchungen zeigten auch eindeutig, dass die dünnen Filme wirklich amorph sind und einen sehr guten Kontakt zum Substrat aufweisen (Dohmen et al. 2002).

2.2.3 Die Temperprozedur

Die Temperexperimente wurden in einem Temperaturbereich von 1023 – 1123 K in einem vertikalen Ofen mit Widerstandsheizung und Abschreckvorrichtung, mit variablen Laufzeiten von 0.5 – 250 Stunden durchgeführt.

Während der Experimente wurde die Temperatur mittels kommerzieller Steuergeräte auf einen Bereich von $T \pm 1$ K eingeregelt. Besonders wichtig bei der neuen Temperprozedur war das schnelle Erreichen der Zieltemperatur indem die Probe

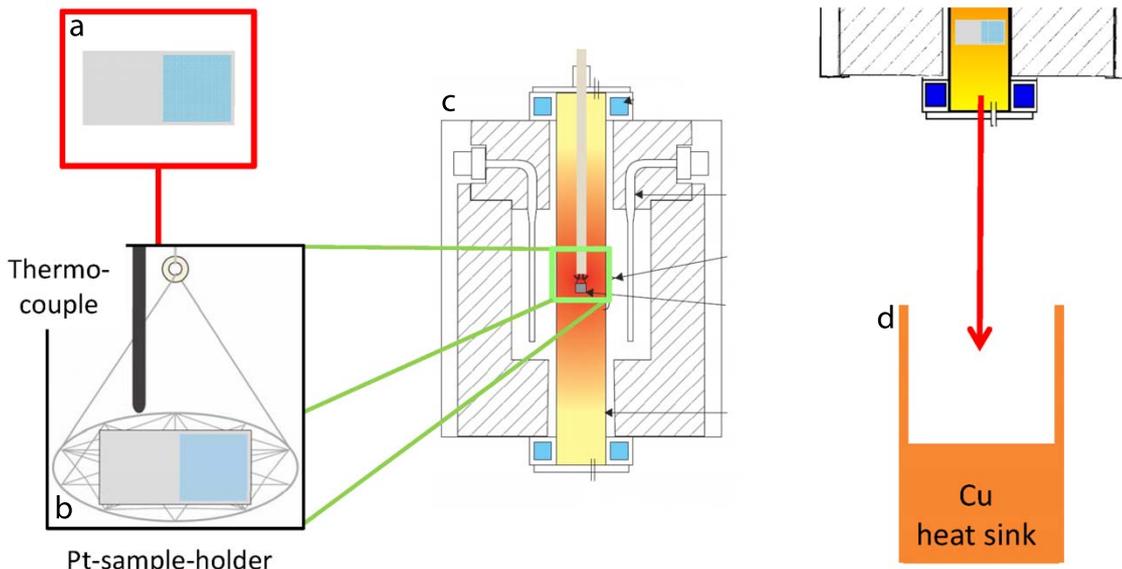


Abb. 2.2: The wafer (a) is put on a sample holder (b) made of platinum wire with a thermocouple attached to it. The sample is then quickly inserted into the hot zone of a vertical quench furnace (c). After the end of the annealing period, the sample is drop quenched on a copper cube wrapped with a copper tin (d) which acts like a railing.

schnell in die heisse Zone des Ofens, eine etwa 3 cm lange Zone in der die Zieltemperatur maximal um ± 0.5 K abweicht, herabgelassen wurde (Fig. 2.2). Messungen mit einem Thermoelement (Typ K oder Typ S), das nur 2 - 5 mm von der Probe entfernt war, zeigten, dass die Tempertemperatur nach maximal 5 Minuten erreicht wurde (Fig 2.3). Das Thermoelement wurde gegen den Schmelzpunkt von Silber (1234.93 K; ITS 90; Preston-Thomas 1990) und Gold (1337.33 K; ITS 90) kalibriert. Zum Ende des Experiments wurden die Proben abgeschreckt, indem sie auf einen Kupferblock fallen gelassen wurden, was eine Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur innerhalb von weniger als 30 Sekunden gewährleistet.

Zur Sicherheit wurden viele Experimente simultan mit zwei Proben durchgeführt. Experimente mit nur einer Probe wurden mit einer neuen Probe unter gleichen Bedingungen (gleicher Temperatur und gleicher Laufzeit) wiederholt.

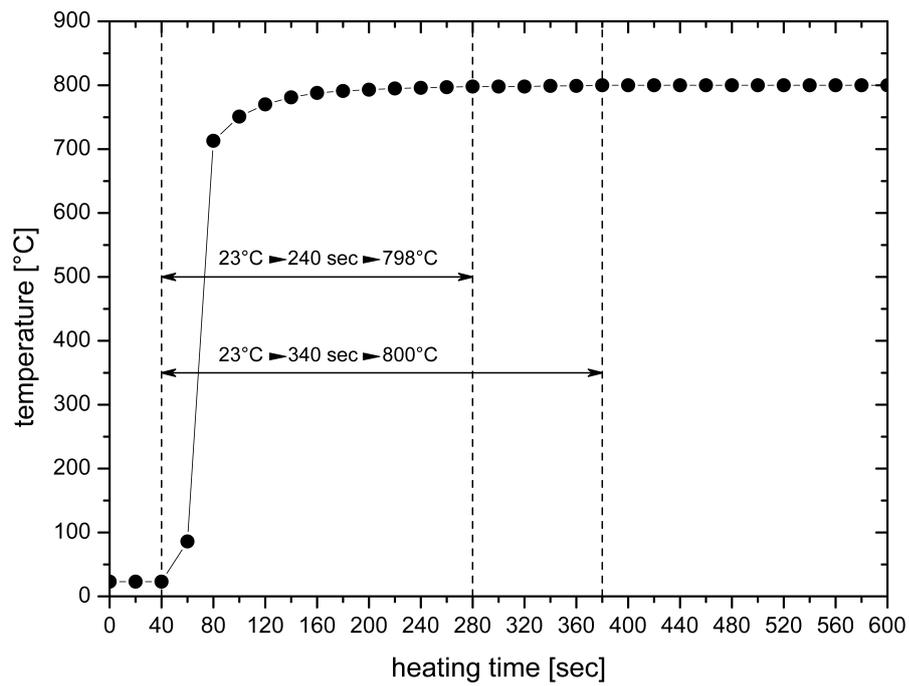


Abb. 2.3: Example of a heating curve at $T = 1073\text{K}$ (800°C). The temperature was recorded every 30 sec. Starting with room temperature, a temperature of 1071K was reached after 240 sec and a temperature of 1073K was reached after 340 sec.

2.3 Methoden zur Charakterisierung der Probenoberfläche

2.3.1 Rasterkraftmikroskopie – AFM

Die Oberflächenstruktur der dünnen Filme wurde vor und nach dem Tempern mit einem Nanoscope IV-Rasterkraftmikroskop der Firma Veeco im „*tapping mode*“, bei Raumtemperatur und ohne Vakuum, untersucht. Die verwendeten Spitzen sind konisch geätzt und bestehen aus mit Phosphor dotiertem n-Typ-Silizium, das mit Si_3N_4 beschichtet ist. Der durchschnittliche Radius einer Spitze beträgt ungefähr 20 nm, bei einem Öffnungswinkel von 40° und einer Gesamtspitzenlänge von 20 bis 25 μm . Der spezifische Widerstand der Spitzen liegt bei 0.01 bis 0.05 Ohm-cm. Um das reflektierte Lasersignal zu verstärken, ist die Rückseite der Blattfeder (engl. *Cantilever*) mit Aluminium beschichtet. Die Aufnahmen wurden in 8-Bit Graustufen Bildern mit einer maximalen Rasterfläche von 14 mal 14 μm bzw. 12 mal 12 μm bei einer Auflösung von 256 bzw. 512 Linien mit einer Rasterfrequenz von 0.5 bis 1 Hz und einem Aufnahmewinkel von entweder 0° oder 90° erstellt (z.B. Arribart und Abriou 2000, Binnig et al. 1986). Die Rohdaten wurden dann in TIFF-Dateien umgewandelt und mit dem Visualisierungs- und Analyseprogramm „Gwyddion“ bearbeitet, um die Neigung der Probe zu kompensieren und Aufnahmeartefakte zu entfernen. 3D Bilder wurden mit dem Freeware-Programm „WSxM 3.0“ von Nanotec Electronica S.L. (Horcas et al. 2007) erstellt.

2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie – REM

Da eine Beschichtung der Probenoberfläche andere Messungen, wie z.B. die Infrarotspektroskopie, beeinträchtigt hätte, wurden die Proben weder mit Kohlenstoff noch mit Gold beschichtet. Um dennoch eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten, wurden die Proben auf eine speziell angefertigte Aluminium Halterung gelegt, welche dann mit einem selbstklebenden Kohlenstoffleitpad auf ei-

dem Standard-REM-Probenhalter befestigt wurde. Die Sekundärelektronenemissions (SE) Untersuchungen der Proben wurden mit einem *LEO 440 scanning electron microscope* am Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg durchgeführt. Das Gerät wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 15 oder 20 kV und einem Probenstrom von 0.5 bis 2 nA betrieben. Da die dünnen Filme auch nach dem Tempern immer noch sehr flach sind und eine homogene chemische Zusammensetzung ohne schwere Elemente aufweisen, mussten der Kontrast und die Helligkeit nahe an ihr jeweiliges Maximum angepasst werden, um aussagekräftige Bilder zu erhalten (z.B. Cazaux 2004, Joy et al. 2004, Joy 1991, Wang et al. 2009).

2.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie – TEM

Mit Hilfe eines fokussierten Strahls von Galliumionen (engl. *focused ion beam (FIB) milling*) wurden von D. Troadec am IEMN in Lille (Frankreich) von einigen Proben elektronentransparente Folien präpariert. Dafür wurde zuerst ein einige μm langer Platindraht auf den Zielbereich der Probenoberfläche aufgebracht. Im Anschluss wurden mit dem fokussierten Ionenstrahl auf beiden Seiten des Drahtes Vertiefungen eingefräst. Der verbleibende Steg wurde am unteren Ende von der Probe getrennt und auf einen Standard-TEM-Probenhalter aus Kupfer transferiert. Zuletzt wurden die Folien mit Galliumionen mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV für 1 bis 2.5 Stunden gedünnt und beide Seiten ebenfalls mit Galliumionen jedoch nur mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV gereinigt (Werte nach Auskunft von D. Troadec).

Die TEM Aufnahmen wurden am bayerischen Geoinstitut (BGI) in Bayreuth mit einem Philips CM20 FEG STEM (*Schottky field emitter*) ausgestattet mit einem Vantage ThermoNoran EDS System und PEELS erstellt. Es wurde eine Betriebsspannung von 200 kV gewählt. Da die Aufnahmen auf photographischem Film aufgezeichnet wurden, mussten sie nach dem Entwickeln noch digitalisiert werden. Der Kontrast sowie die Helligkeit der digitalisierten Aufnahmen wurden mit kommerzieller Bildbearbeitungssoftware angepasst.

2.4 Qualitative Beschreibung der Entwicklung der Probenoberflächen im Temperprozess

In diesem Kapitel werden die Beobachtungen bei der Analyse der Probenoberfläche mit dem AFM und REM abhängig von der Temperzeit bei konstanter Temperatur und abhängig von der Tempertemperatur präsentiert. TEM Untersuchungen konnten aufgrund begrenzter Ressourcen (externe Präparation und Messung) nur für ausgewählte Proben verwirklicht werden.

2.4.1 Die Grenzfläche zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Siliziumwafer

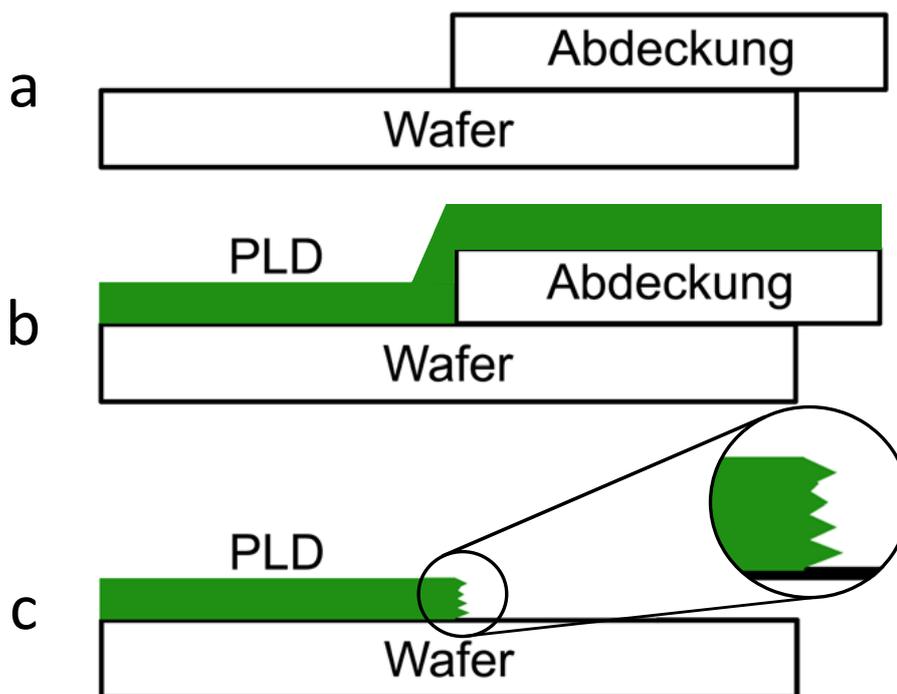


Abb. 2.4: Schematic drawing of the interface between the thin film and the reference part of the wafer. Before deposition (a), the reference part of the wafer is covered. After deposition (b), the PLD thin film is not only attached to the cover but the latter is also partly coated with the thin film and after removing the cover wafer, the film is ruptured (c).

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, wird der als Referenz verwendete Teil des Wa-

fers während der Beschichtung abgedeckt (Abb. 2.4 a). Dadurch bildet der Silikatfilm eine durchgehende Schicht über den zu beschichtenden Siliziumwafer und die Abdeckung der Referenz hinweg (Abb. 2.4 b). Nach dem Beschichtungsvorgang wird die Abdeckung des Referenzteils wieder entfernt und der dünne Film reißt aufgrund der mechanischen Belastung an der Grenzfläche zwischen Probe und Referenz ab (Abb. 2.4 c). Es bildet sich dabei jedoch keine glatte Abrißkante, sondern der Films reißt beim Entfernen der Abdeckung ein und es bilden sich Rißsysteme. Allem Anschein nach wird durch die Verzerrung der Struktur auf atomarer Ebene die Keimbildungswahrscheinlichkeit entlang dieser Risse erhöht, so dass sich hier schnell wachsende, flache Kristalle mit rundlicher Grundfläche bilden. Die Anzahl dieser rundlichen Strukturen im Silikatfilm ist an der Grenze zwischen Probe und Referenz, also zwischen dem beschichteten und dem unbeschichteten Teil des Siliziumwafers, stark erhöht. Dieser Bereich ist weniger als 50 μm breit (Abb. 2.16 a), wurde aber nur vereinzelt beobachtet. Ihre durchschnittliche Größe liegt in der gleichen Größenordnung wie die der rundlichen Strukturen, welche sich im ungestörten Bereich gebildet haben. Daraus läßt sich ableiten, dass die Rissbildung zwar die Keimbildungsrate jedoch nicht die Wachstumsrate der Kristalle beeinflusst.

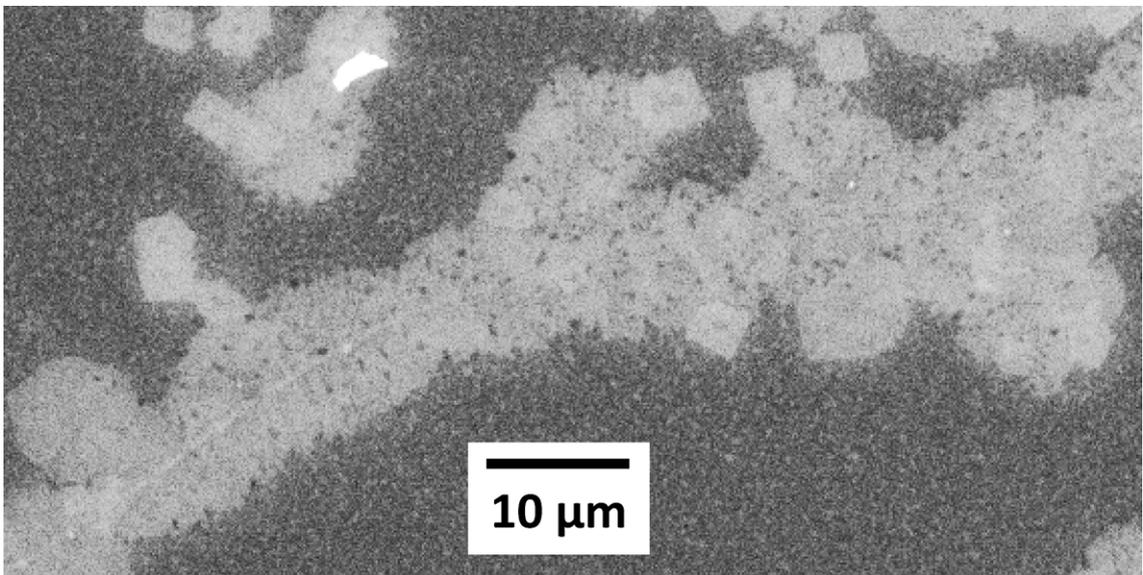


Abb. 2.5: SE image of crack on the surface of a PLD thin film annealed at 1098 k for 6 h. Only along the crack the number of spherulitic features is strongly increased.

Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 2.5 die SE Aufnahme eines Risses in der Mitte einer Probe. Auch hier ist die Anzahl der rundlichen Strukturen entlang des Risses höher als im umgebenden Material. Anzumerken bleibt, dass nur diese eine Probe Risse in der Mitte des Silikatfilms gezeigt hat und somit eine Ausnahme darstellt.

Betrachtet man hingegen den seitlichen Rand eines beschichteten Wafers (Abb. 2.16 b, c), so ist hier keine erhöhte Anzahl rundlicher Strukturen sichtbar.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass die für die quantitative Auswertung verwendeten Bilder ausschließlich aus den zentraleren Bereichen der Proben stammen, d.h. von den Außenrändern und der Grenzfläche zwischen Probe und Referenz wurde ein Sicherheitsabstand von mindestens 1 mm eingehalten.

Eine detaillierte Diskussion findet in Kapitel 2.7.2 statt.

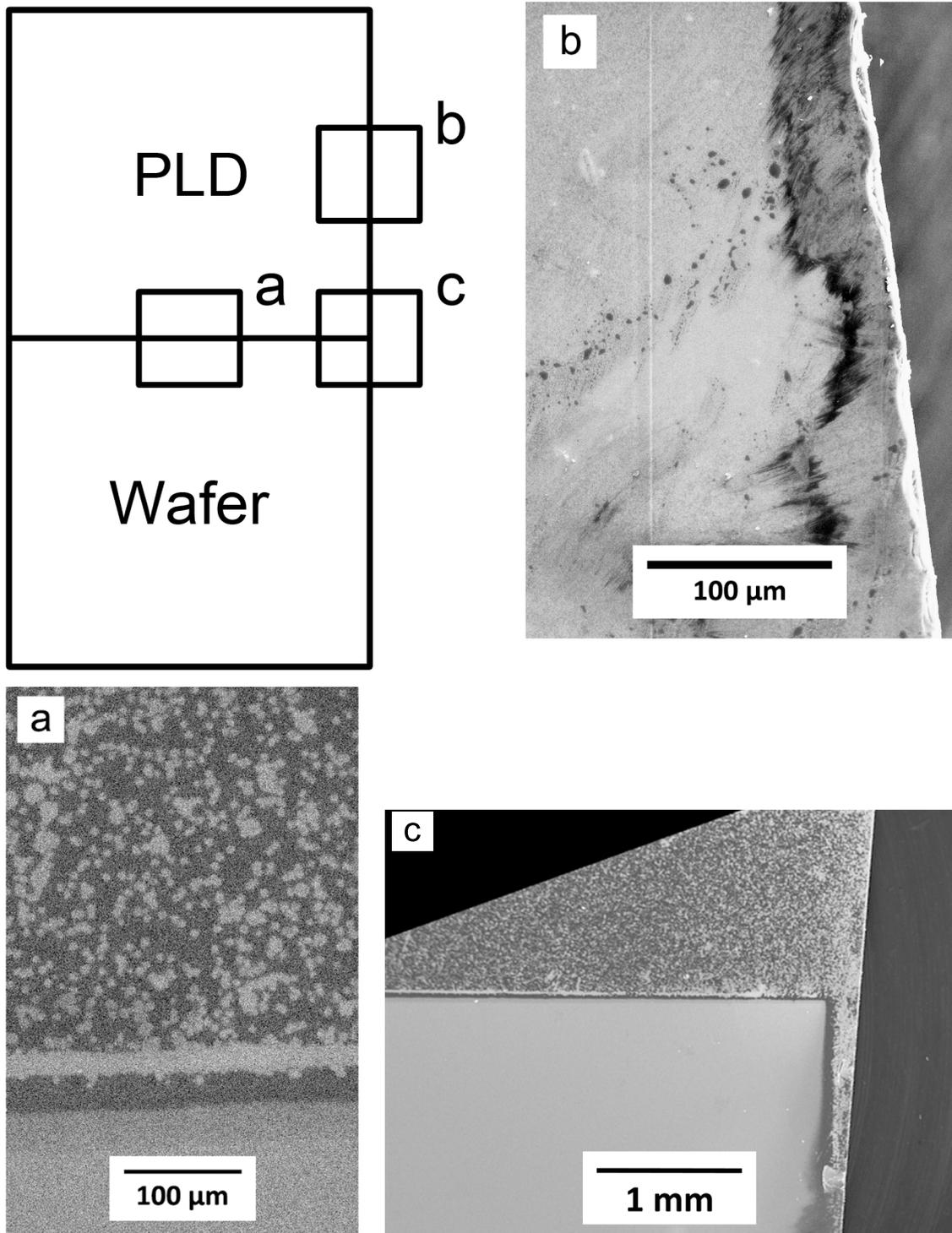


Abb. 2.6: SE images of the interface between the thin film and the reference part of the wafer (a, b) and the edge of the wafer (c).

2.4.2 Entwicklung der Morphologie der Oberfläche – 1073 K - Serie

Untersuchungen der Oberflächen ungetemperter Proben mit AFM und REM zeigen, dass diese eine glatte, durchgängige Oberfläche besitzen. Die Oberfläche zeigt lediglich eine sehr flache Wellung, jedoch ohne irgendwelche aufliegenden Teilchen, welche auf einen sogenannten „*splashing*“ – Effekt hinweisen könnten.

Erste sichere Anzeichen einer Veränderung der Probenoberfläche zeigt sich nach Temperzeiten von 2.5 bis 3 Stunden. Im AFM sind auf diesen Proben elliptische Strukturen mit einem Durchmesser von circa 1-2 μm und ein oder zwei zentralen Erhebungen mit einer Höhe von ≈ 50 nm zu erkennen. Das umgebende Material ist am Fuß dieser Erhebungen, im Vergleich zum restlichen Film, um einige Nanometer abgesenkt (Abb. 2.7 a, b). Diese Erhebungen mit elliptischer Grundfläche (im Folgenden als *elliptische Strukturen* bezeichnet) sind zufällig über die gesamte Probenoberfläche verteilt. Die Probenoberfläche zwischen den einzelnen elliptischen Strukturen ist flach und glatt (Abb. 2.7 a). Sie nehmen etwa 5-8 % der Gesamtoberfläche ein.

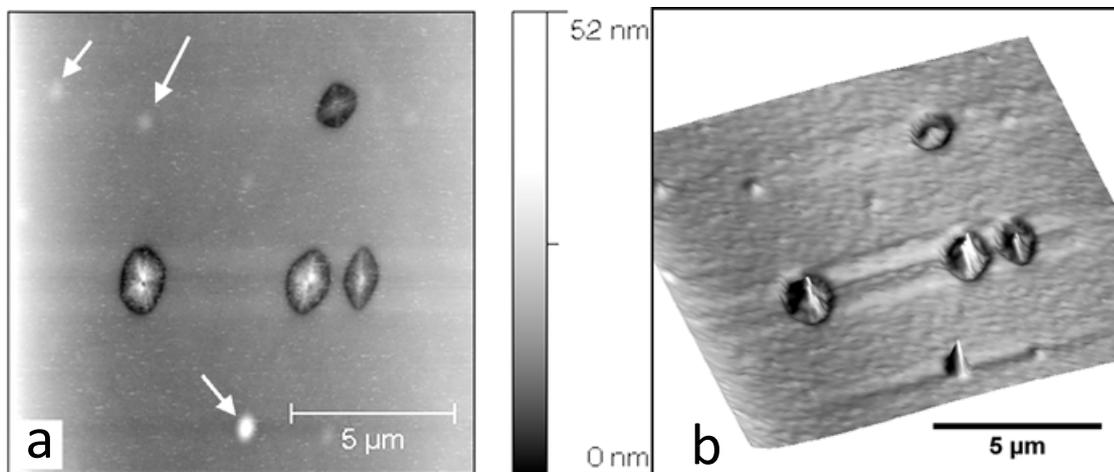


Abb. 2.7: AFM images of a PLD thin film of forsterite composition after 2.5 h annealing at 1073 K (Sample SiFo_011). (a) AFM image (b) 3D reconstruction with slightly exaggerated heights. The most conspicuous features are elliptical with one or two central spike(s) and a peripheral depression. There are also smaller elevations of different heights, without surrounding depression (arrows) which are most likely dust particles deposited on the sample surface (indication: same size, height and shape).

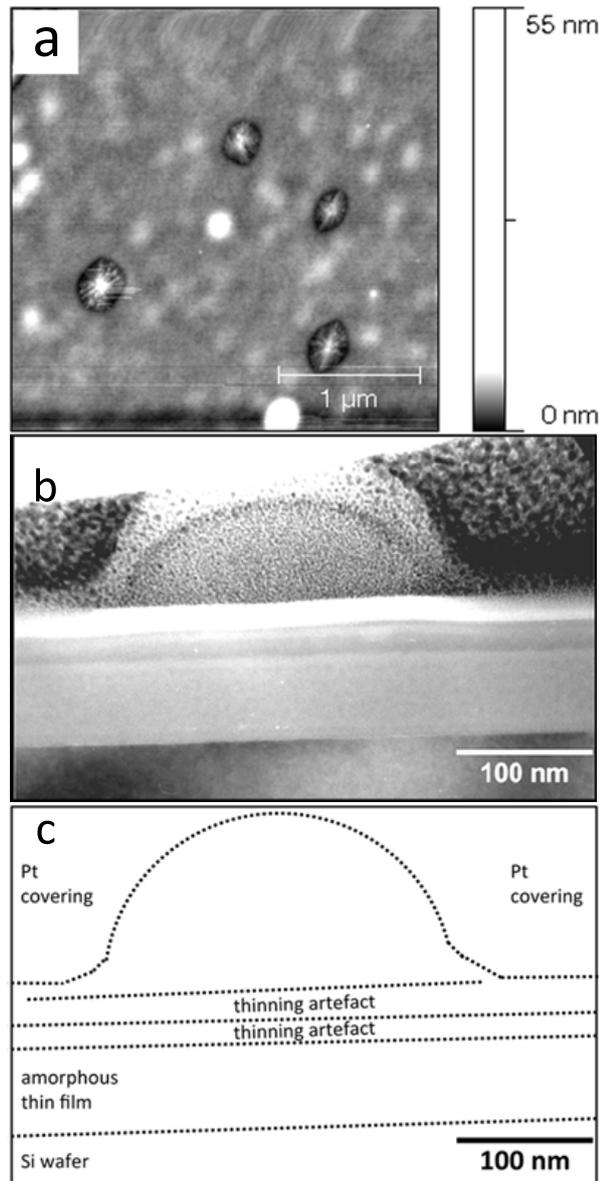


Abb. 2.8: AFM (a) and TEM (b) images of a PLD thin film of forsterite composition annealed at 1073 K for 3 h (Sample SiFo_044). (a) AFM image showing small round and elliptical features similar to those of Fig. 2.7 a (elevated central part surrounded by a depression). Also note the irregular surface of the thin film between the elliptical features. (b) TEM image of a FIB foil cut through an elliptical feature. Note that the upper part of the thin film was chipped off during ion thinning. With TEM imaging lattice planes of the roundish elevation and the (still) amorphous thin film below could be seen by eye but unfortunately neither an image nor an electron diffraction image could be obtained due to damages produced by ion thinning. (c) schematic drawing of image (b).

AFM Bilder mit einer höheren Auflösung (Abb. 2.8 a) zeigen ebenfalls kleine Strukturen mit runden und elliptischen Grundflächen mit einer zentralen Erhebung und einer umlaufenden Absenkung des Materials am Fuß der Erhebung, ähnlich den in Abb. 2.7 gezeigten Strukturen. Doch die umgebende Matrix erscheint jetzt nicht mehr glatt, sondern zeigt eine deutliche „Marmorierung“. Diese entsteht durch einen geringen Höhenunterschied zwischen den hellen Erhebungen mit einem Durchmesser von etwa 200 – 500 nm (Abb. 2.8 b) und dem restlichen Film, welche man als Keime umgeben von einer amorphen Matrix interpretieren kann. Durch TEM Untersuchungen konnte die Existenz kleiner Keime an der Filmoberfläche bestätigt werden. Ebenso wie die Vermutung, dass das umgebende Material amorph ist (Abb. 2.8 b). Dabei bleibt leider offen, ob es sich bei der kristallinen Erhebung um eine der elliptischen Strukturen (evtl. dezentraler Schnitt) oder eine der Erhebungen in der Matrix handelt, da dies bei der externen Probenpräparation nicht dokumentiert wurde.

Mit längeren Temperzeiten nimmt der Durchmesser der elliptischen Strukturen zu, außerdem bildet sich ein neuer Strukturtyp. Bei Proben, die für 6 h bei 1073 K getempert wurden, sind weiterhin die elliptischen Strukturen erkennbar, neu sind jedoch Strukturen mit einer rechteckigen oder trapezförmigen Grundfläche, mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 4 μm (Abb. 2.9 a) und auffälligen zentralen Erhebungen (Abb. 2.9 a, b). Ihr Aussehen ähnelt einer Pyramide (Abb. 2.9 a, b), sie werden im Folgenden als *Pyramiden* bzw. *pyramidale Strukturen* bezeichnet, deren Ecken leicht hervorstehen und deren Seitenflächen auch leicht konkav oder konvex ausgebildet sein können. Die Oberfläche der elliptischen Strukturen ist gegenüber der Filmoberfläche leicht (um etwa 20 nm) abgesenkt, manche haben jedoch auch eine meist mittig sitzende dünne Spitze (Abb. 2.9 a, b). Sowohl die Strukturen mit rechteckigen oder trapezförmigen Grundflächen als auch die elliptischen Strukturen sind zufällig über die gesamte Probenoberfläche verteilt und berühren sich sehr häufig, dabei ist es unerheblich ob es sich dabei um gleiche oder unterschiedliche Strukturen handelt. Gleichzeitig sind große Teile der Filmoberfläche immer noch flach und glatt (Abb. 2.9 a-d).

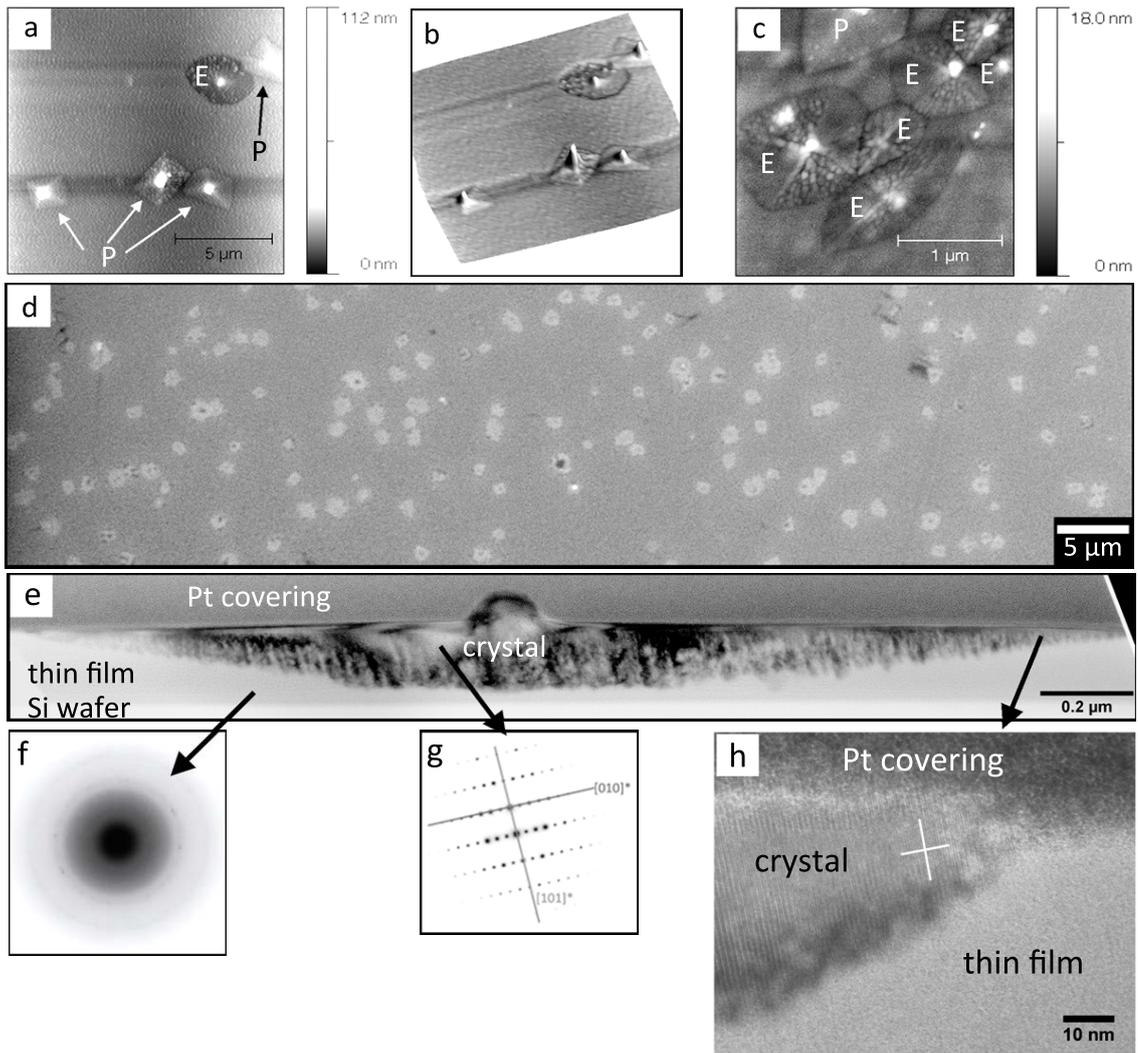


Abb. 2.9: AFM (a, b, c), SEM (d) and TEM (e-h) images of PLD thin films of forsterite composition annealed at 1073 K for 6 h. AFM image (a) and 3D reconstruction (b) show elliptical, depressed features (E) with one or two central elevation(s) and pyramidal objects (P) with rectangular to trapezoidal bases and central elevations. The pyramidal objects may partly cover the elliptical features. Both are surrounded by flat (amorphous) parts of the thin film. (Sample SiFo_012) (c) AFM image showing neighboring small objects with elliptical to polygonal bases and surfaces decorated by tiny blebs. Most objects have central elevations. They are smaller and flatter than the objects depicted in (a) and (b) (Sample SiFo_064) (d) SE image taken with a SEM, showing the random repartition of pyramidal (P) and elliptical (E) objects at the surface of the thin film. At this scale the pyramidal and elliptical features are not always easy to distinguish. The surrounding material appears to be stained. (Sample SiFo_012) (e) HR-TEM image of a FIB foil cut through a pyramidal feature embedded in a (still) amorphous part of the thin film. The crystalline feature extends from the surface (with a central elevation) into the thin film with a convex boundary towards the amorphous part of the film. There is no contact with the underlying Si-wafer. The diffraction pattern of the thin film (f) shows broad diffraction rings which indicate amorphous material and the diffraction pattern of the crystal (g) can be assigned to forsterite. The stripes tilted about 10-15 degree to the crystal surface are thinning artifacts, so-called „palisades“. Lattice planes with the same orientation (white line) are visible throughout the whole feature. HR-TEM image (h) show that even in the outer rim of the crystal, lattice planes, indicated in white can clearly be seen and are in agreement with the diffraction pattern (g) of the crystal center which is pointing to a single crystal. (Sample SiFo_050)

Auf AFM Bildern der gleichen Probe sind auch kleine Strukturen mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 1 μm sichtbar. Diese Strukturen ähneln sowohl den pyramidenförmigen als auch den elliptischen Strukturen und können daher nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Grundflächen der Strukturen sind elliptisch, solange sie Kontakt zur umgebenden amorphen Matrix haben. Stoßen benachbarte Objekte jedoch zusammen, d.h. sie berühren sich, ändert sich auch der Grundriß der Struktur von elliptisch zu polygonal (Fig. 2.9 c). Sie sehen aus, wie eine flache Pyramide, mit leicht hervorstehenden Ecken und kleinen Unebenheiten auf den Seitenflächen. Sie stellen möglicherweise eine Mischung beider Strukturen dar.

Insgesamt gibt es also drei verschiedene Typen kristalliner Strukturen. Aus den frühen rundlichen Strukturen (Abb. 2.8 a) entwickeln sich die pyramidalen Strukturen (Abb. 2.9 a-c) und die sphärolithischen Strukturen (Abb. 2.11 a, b). Eine Entwicklungsstufe zwischen den frühen rundlichen und den sphärolithischen Strukturen stellen die flachen elliptischen Strukturen dar (Abb. 2.9 a-c). Alle diese kristallinen Strukturen nehmen einen signifikanten Anteil an der Gesamtoberfläche der Probe ein. Die restliche Fläche, also der Bereich zwischen den Strukturen (Matrix) entspricht dem amorphen Anteil der Probe.

TEM Aufnahmen von einem, mit einer Ionenfeinstrahlanlage (engl. *Focused Ion Beam*, FIB) präparierten, Schnitt durch eine kleine Pyramide (Abb. 2.9 e) enthüllen, dass die Pyramidenstrukturen Teile linsenförmiger Kristalle sind, die sich in die Tiefe des Films ausdehnen, jedoch keinen Kontakt zum Substrat haben. Die breiten Beugungsringe des Elektronenbeugungsbildes des dünnen Films (Abb. 2.9 f) bestätigen den amorphen Zustand des umgebenden Materials und das Beugungsbild des Kristalls (Fig. 2.9 g) entspricht dem eines Forsteriteinkristalls.

Sowohl aus den AFM Aufnahmen als auch aus den SE Bildern ist ersichtlich, dass sich der Anteil der kleinen kristallinen Strukturen in der Matrix nach einer Temperzeit von 7 – 8 Stunden deutlich erhöht. Sie haben eine längliche quaderförmige (orthorhombische) Form, die der von Olivinmikrolithen in der feinkörnigen Matrix vulkanischer Gesteine ähnelt (Abb. 2.10). Sowohl die elliptischen als auch die pyramidalen

Strukturen sind weiterhin präsent und scheinen weiter zu wachsen, da sie jetzt etwa 2-3 mal größer sind als bei der 3 h Probe (Abb. 2.8). Dabei ist zu beobachten, dass sich manche Grundflächen transformiert haben. Die ehemals rechteckigen bzw. trapezförmigen Grundflächen sind komplizierteren polyedrischen Formen gewichen (Abb. 2.10 a). Jedoch können weder AFM noch SE Aufnahmen Aufschluss darüber geben, ob sich zwischen den kristallinen Bereichen noch amorphes Material befindet.

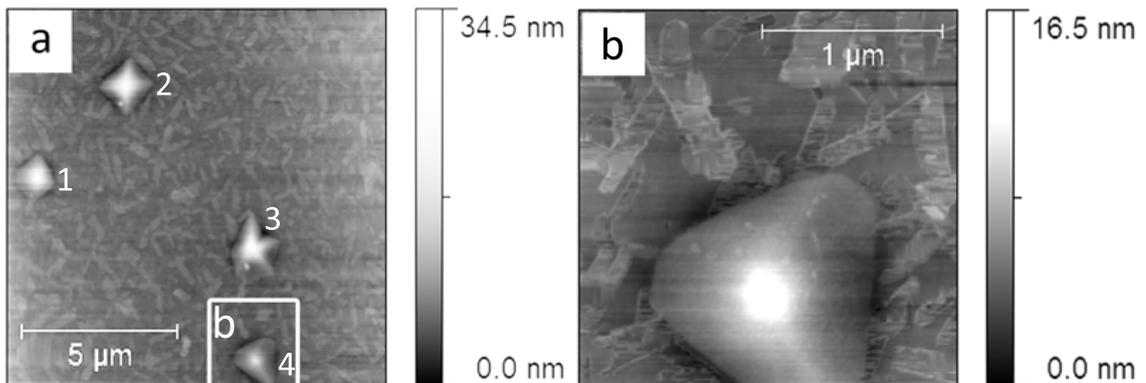


Abb. 2.10: AFM images of a PLD thin film of forsterite composition annealed at 1073 K for 8 h. (a) 4 pyramidal features with clear-cut rims embedded in a possibly polycrystalline matrix. Feature (1) and (2) have a quadrangular outline, feature (3) has a polygonal outline (3) due to reentrant angles and feature (4) has a triangular outline. The matrix shows flat, elongated features with random distribution and at different sizes. These features are in contact with the pyramidal features, some of them appear to be covered by the pyramid (b) but none of them seems to originate from it. (Sample SiFo_108)

Nach einer Temperzeit von 10 Stunden scheint der Film vollständig auskristallisiert zu sein. Die „Matrix“ besteht aus sich berührenden, polygonal begrenzten Kristalliten, die stark den nach 6 h Temperzeit beobachteten elliptischen Strukturen ähneln (Vergleiche: elliptischen Strukturen E in Abb. 2.9 c und 2.11 a). Während der Kristallisation des Films wachsen die einzelnen Objekte und kommen dadurch miteinander in Kontakt, was schlußendlich zu einer hypidiomorphen Form der ursprünglich elliptischen Strukturen führt. Die laterale Ausdehnung dieser Strukturen liegt zwischen 0.2 und 0.7 µm wobei sie mit einer Höhe von 10–20 nm relativ flach sind. Durch die unebene, radialstrahlige Oberflächenstruktur erinnern sie stark an Sphärolithe.

In den TEM Bildern (Abb. 2.11 c, d) ist ein Schnitt durch sich berührende sphärolithische Kristalle zu sehen. Sie erscheinen im Querschnitt als tafelige Kristalle, die

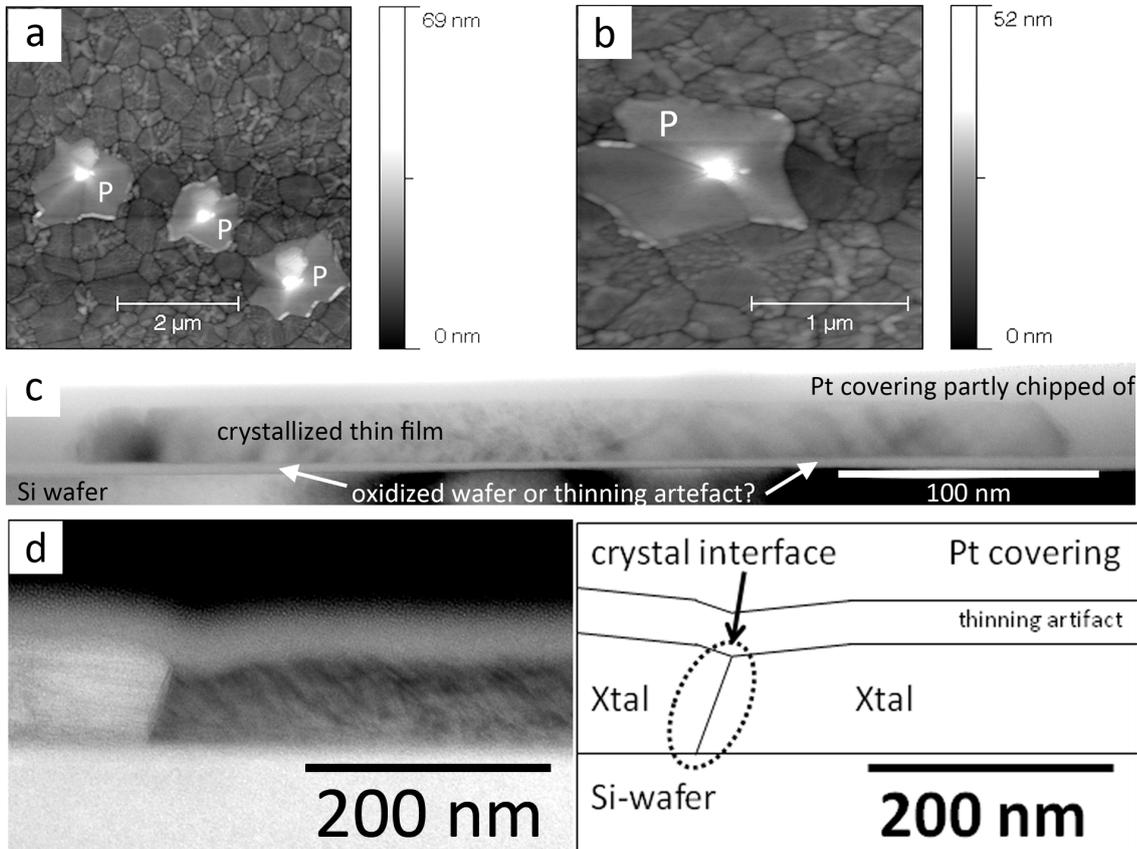


Abb. 2.11: AFM images (a) and (b) and TEM images (c) and (d) of a PLD thin film of forsterite composition annealed at 1073 K for 10 h. AFM image (a) shows pyramidal features (P) with irregular rims in a polycrystalline matrix which consists of multiple domains with spherulitic appearance. The pyramidal features are in contact with the spherulitic domains, some of them appear to be partly covered by the pyramid (b) but none of them seems to originate from it. (c) TEM image of a FIB foil cut through a spherulitic feature. The thin film is completely crystallized although parts of the film were amorphized or lost during ion thinning. The white layer between the Si wafer and the thin film originates either from the inevitable oxidation of the wafer before deposition (see e.g. Boyd und Wilson 1982) or it might be a thinning artifact. A more detailed HR-TEM image of the interface between two crystals reveals a slight depression at the outer edge of the individual crystal which can be assigned to the boundary of the spherulitic domains in the AFM images, e.g. (b). (AFM: sample SiFo_019, TEM: SiFo_051)

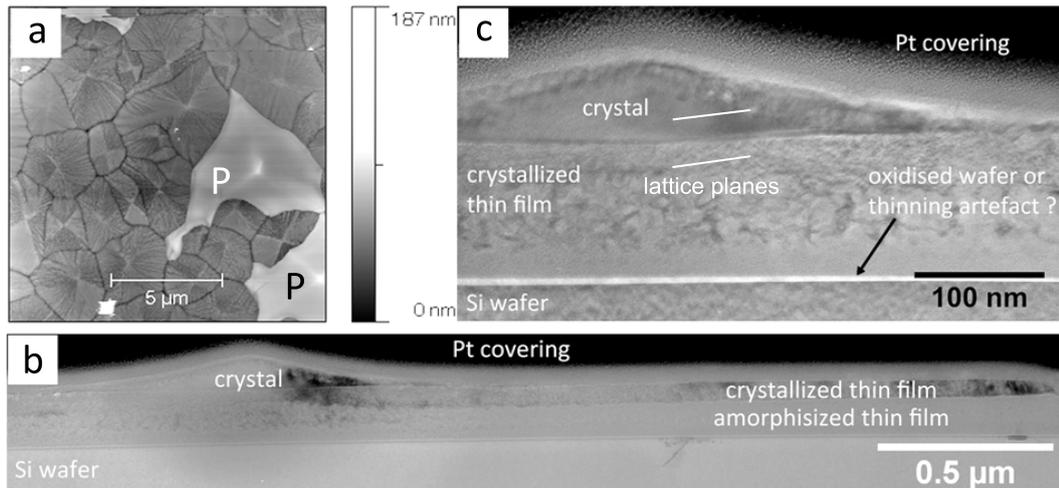


Abb. 2.12: AFM image (a) and TEM images (b) and (c) of a completely crystalline PLD thin film of forsterite composition annealed at 1073 K for 64 h (Sample No. 057). The AFM image (a) shows pyramidal features (P) with irregular rims in a polycrystalline matrix which consists of multiple domains with spherulitic appearance. The pyramidal features and the spherulitic domains are at least by a factor of 2 larger than those shown in Fig. 5. (b) TEM image of a FIB foil cut through a pyramidal feature and the underlying crystalline matrix. The thin film is completely crystallized although parts of the film were amorphized during ion thinning. (c) HR-TEM imaging of this FIB foil revealed that the lattice planes (indicated with white lines) of the crystal and the crystallized thin film are tilted about 1-2 degree against each other. The white layer between the Si wafer and the thin film originates either from the inevitable oxidation of the wafer before deposition (see e.g. Boyd und Wilson 1982) or it might be an artifact resulting from thinning.

bis hinunter auf das Silizium Substrat gewachsen sind. Die Qualität des extern präparierten Schnitts ist für Hellfeldaufnahmen ausreichend, jedoch nicht für Aufnahmen von Beugungsbildern. Bei der Fokussierung des Elektronenstrahls zur Aufnahme der Beugungsbilder konnten die Reflexe verschiedener ausgewählter Bereiche denen von Forsterit zugeordnet werden. Eine Aufnahme der Beugungsbilder war nicht möglich. Die Zuordnung wurde jedoch von Prof. Langenhorst, der die Untersuchung an der Universität Bayreuth in meinem Beisein vorgenommen hat, mündlich bestätigt. Eine Schlußfolgerung, ob es sich bei den tafeligen Kristallen um Einkristalle handelt oder um polykristalline Anhäufungen, die z.B. durch Kleinwinkelkorngrenzen getrennt sind, ist daher nicht möglich. Es ist sicher, dass der Silikatfilm vollständig kristallisiert ist und auch in der Tiefe des Silikatfilms keine amorphen Bereiche mehr vorhanden sind.

Sowohl die flachen, sphärolithischen Objekte als auch die polygonalen Pyramiden

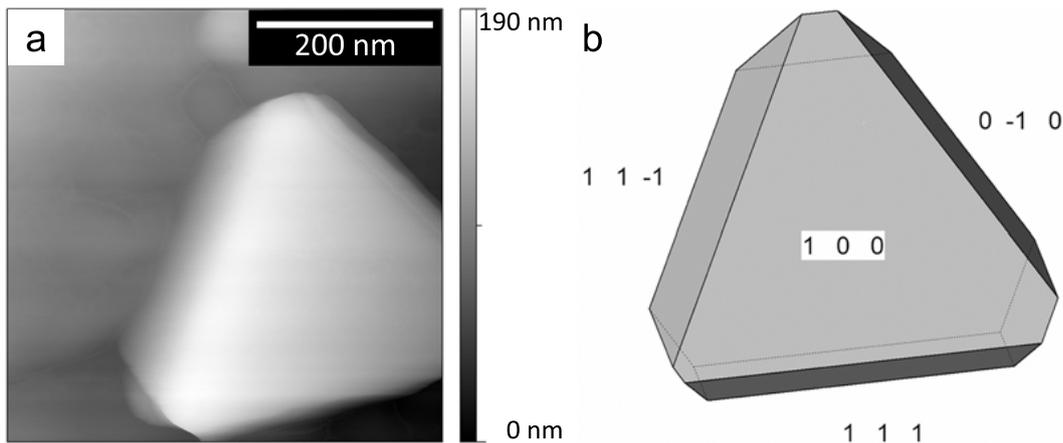


Abb. 2.13: AFM image (a) and reconstruction of the crystal faces (b) emerging from a PLD thin film of forsterite composition annealed at 1073 K for 260 h. The (single) crystal (a) shows plain surfaces which can be reconstructed (b) and then assigned to distinct crystal faces (reconstruction done by Michael Burchard). (Sample SiFo_044)

sind, im Vergleich zu den Strukturen auf den Oberflächen von Proben mit einer Laufzeit von 10 h, deutlich angewachsen. Nach einer Laufzeit von 64 h haben die sphärolithischen Objekte eine laterale Ausdehnung von bis zu 5 μm (Abb. 2.12 a) und nach 180 h erreichen sie einen Durchmesser von bis zu 15 μm . Die pyramidalen Objekte wachsen ebenfalls weiter; ihre ehemals viereckigen Grundflächen bilden jetzt häufig komplexere Formen aus, möglicherweise das Ergebnis eines Konkurrenzkampfes mit den wachsenden sphärolithischen Strukturen (Abb. 2.12 a).

Nach sehr langen Laufzeiten von z.B. 180 h oder 260 h bei 1073 K, bilden sich große ebene Kristallflächen, die aus der Filmoberfläche herauswachsen (Abb. 2.13 a) und deren Oberflächen eindeutigen Kristallflächen zugeordnet werden können (Abb. 2.13 b).

Abbildung 2.12 b zeigt den FIB Schnitt einer bei 1073 K für 10 h getemperten Probe. Der Schnitt verläuft durch eine Pyramide und die sie umgebende Matrix. Es ist deutlich sichtbar, dass der dünne Silikatfilm vollständig kristallin ist. Trotz der teilweisen Amorphisierung des Films während des Dünnens des Schnittes mit dem Ionenstrahl (Abb. 2.12 b) sind die einzelnen Netzebenen bei hochauflösenden TEM Aufnahmen (engl. *high resolution imaging*, HR-TEM imaging) zu erkennen und in Abb. 2.12 c mit weißen Linien angedeutet. Die Netzebenen des kristallisierten Films und

die der darüberliegenden Pyramide sind etwa 1-2 Grad gegeneinander geneigt. Der in Abb. 2.12 c sichtbare, nur wenige Nanometer dicke weiße Streifen zwischen dem Siliziumwafer und dem Film rührt entweder von der Oxidation des Wafers vor der Beschichtung mit der Probe her (siehe z.B. Boyd und Wilson 1982), oder er ist ein Artefakt des Dünnungsprozesses.

2.4.3 Beschreibung und Bewertung der Bereiche zwischen den sphärolithischen und pyramidalen Strukturen

Im Gegensatz zur AFM Bildgebung deuten die REM Aufnahmen auf einen weit früheren Beginn der Kristallisation der Matrix hin. Bereits bei Proben mit einer Laufzeit von 6 h ist eine feine, granulare Matrix zwischen den sphärolithischen und pyramidalen Strukturen erkennbar (Abb. 2.8). Diese Mikrostrukturen sind in diesem frühen Stadium sowohl auf AFM- als auch auf REM-Bildern zu erkennen. Ein Artefakt der Bildgebung kann ausgeschlossen werden, da die Strukturen bei doppelter Vergrößerung die doppelte Größe aufweisen. Die Tatsache, dass die Mikrostrukturen mit dem REM deutlich und mit dem AFM nur eingeschränkt erkennbar sind, kann durch die unterschiedliche Methode der Detektion erklärt werden. Während beim AFM eine Spitze ausschließlich über die Probenoberfläche rastert, kann der beim REM einfallende Elektronenstrahl auch etwas in die zu untersuchende Probe eindringen, mit ihr wechselwirken und dadurch Informationen über die ersten Schichten unmittelbar unter der Probenoberfläche geben. Dichteveränderungen in der Matrix, wie z.B. durch eine beginnende Kristallisation, können zwar nicht detailliert abgebildet werden, dennoch wird ihre Existenz und Ausprägung angedeutet. Eine Unterscheidung zwischen amorpher und kristalliner Phase zur quantitativen Bestimmung des amorphen bzw. kristallinen Anteils ist kaum möglich.

2.4.4 Morphologie der Oberfläche abhängig von der Tempertemperatur

Die Morphologie der Probenoberfläche entwickelt sich, bei gegebener Temperatur und zunehmender Laufzeit der Experimente, weiter.

Vergleicht man die bei 1098 K getemperten Proben mit denen der 1073 K -Reihe, so zeigen die bei höherer Temperatur getemperten Proben bereits nach einer Laufzeit von 30 Minuten sowohl die tieferliegenden elliptischen Strukturen als auch Pyramiden, während bei der Probe aus der 1073 K- Reihe noch keine Anzeichen kristalliner Strukturen sichtbar sind. Ihre Größe und Struktur ist jedoch mit jenen, die nach einer Laufzeit von 2.5 h bei 1073 K zu sehen sind (Abb. 2.7), vergleichbar.

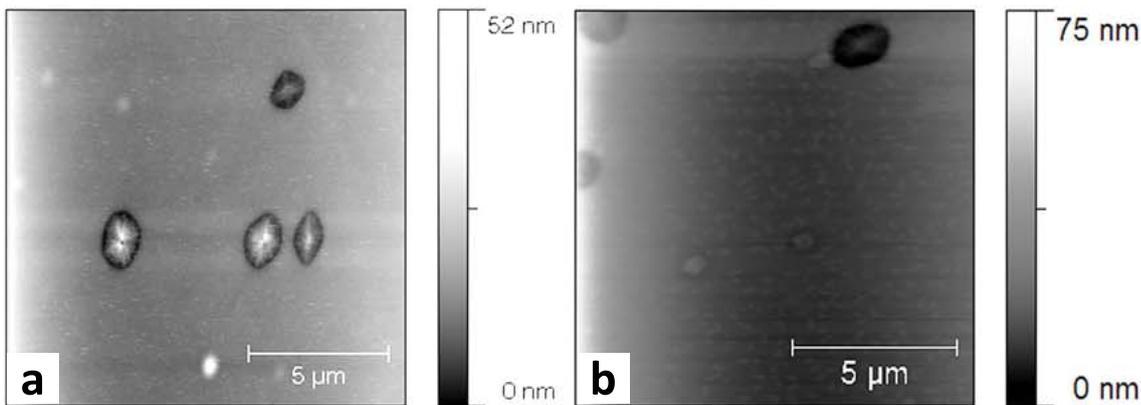


Abb. 2.14: AFM images of PLD thin films of forsterite composition (a) annealed at 1073 K for 2.5 h and (b) annealed at 1098 K for 1 h. The size of the elliptical features is within the same range. (Samples SiFo_011 and SiFo_129)

Die Oberflächenanalyse der 1123 K-Reihe zeigt, dass der Kristallisationsprozess hier sehr schnell abläuft. Bereits nach einer Laufzeit von 30 Minuten bei 1123 K sind Pyramiden sichtbar, manche davon mit polygonalen Grundflächen (Abb. 2.15 b) und manche mit einspringenden Winkeln (Abb. 2.15 c), und auch die tieferliegenden sphärolithischen Strukturen, beide eingebettet in eine höchstwahrscheinlich immer noch amorphe Matrix (Abb. 2.15 a).

Vergleicht man die 1073 K und die bei 1123 K getemperten Proben miteinander, so fällt auf, dass hier keine der flachen, elliptischen Strukturen (z.B. Abb. 2.14) zu

beobachten sind.

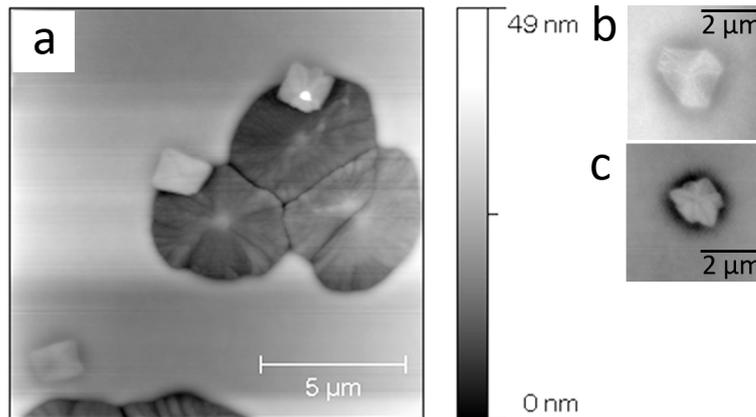


Abb. 2.15: AFM images of a PLD thin film of forsterite composition annealed at 1123 K for 0.5 h. (a) pyramidal features with clear-cut rims and central elevations, and domains with spherulitic appearance are surrounded by still amorphous material. Some spherulitic domains are partly covered or overgrown by pyramidal features. A more detailed view on pyramidal features: some have polygonal bases (b) or reentrant angles (c). (Samples SiFo_142 and SiFo_144)

Bei niedrigeren Tempertemperaturen von 1023-1048 K sind sowohl elliptische als auch pyramidale Strukturen erkennbar. Bei einer Tempertemperatur von 1048 K sind die ersten Strukturen nach einer Temperzeit von 20 – 30 h sichtbar, bei einer Tempertemperatur von 1023 K erst nach einer Laufzeit von 70 – 120 h (Tab. 2.1).

In dem untersuchten Temperaturbereich von 1023-1123 K bilden sich während des Temperns immer zwei unterschiedliche Strukturen aus: zuerst die leicht erniedrigten, elliptischen oder rundlichen Strukturen mit ein oder zwei zentralen Spitzen, welche sich bei längeren Laufzeiten in sphärolithische flache Strukturen umwandeln und als zweites die polygonalen Pyramiden, die aus dem Film heraus in die Höhe wachsen. Die Ausprägung der Strukturen ist stark abhängig von der Tempertemperatur. Je niedriger die Tempertemperatur, desto ähnlicher ist das Aussehen der elliptischen und pyramidalen Strukturen und umso schwieriger ist es, sie zu unterscheiden.

Einzelne Temperversuche bei 1373 K zeigen, dass der Kristallisationsprozess bei diesen hohen Temperaturen so schnell abläuft, dass der Film bei der Kristallisation aufreißt, ein Phänomen das mit *dewetting* bezeichnet wird (Dohmen et al.2002). Nach einer Laufzeit von 4.5 h bei 1373 K hat die Probe eine Struktur wie ein Schwamm mit

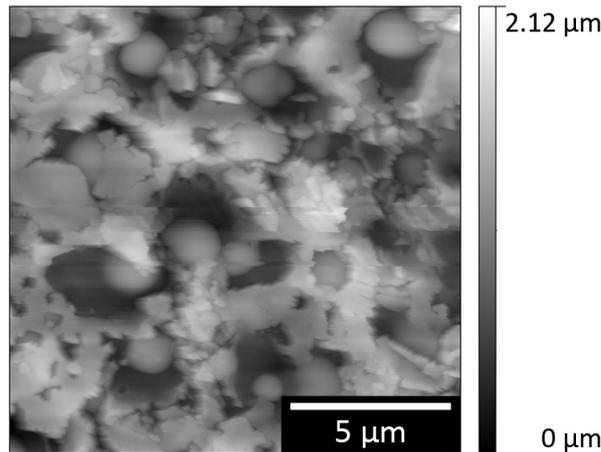


Abb. 2.16: AFM image of a thin film on forsterite composition annealed at 1373 K for 9.8 days, i.e. 235.75 h. The surface of the film is very rough and shows a spongy topography with aggregates of very small crystals, cavities, and spherical or ellipsoidal features (\varnothing around 1 μm), which may be single crystals or very fine-grained crystalline aggregates. (Sample SiFo_003 prepared by Ralf Dohmen)

Löchern, in denen kleine rundliche Kugeln mit einem Durchmesser von bis zu 2 μm liegen (Abb. 2.16). Diese Kugeln sind höchstwahrscheinlich Einkristalle, die von einer feinkörnigen Matrix umgeben sind.

Die hier vorgestellten Experimente zeigen, wie stark die Kristallisationsgeschwindigkeit und die Oberflächenmorphologie von der Tempertemperatur abhängig sind. Die einzelnen Proben stellen jedoch eine Serie von Momentaufnahmen der Kristallisation des Silikatfilms bei bestimmten Temperaturen dar. Im Gegensatz zu *in-situ* Messungen ist keine kontinuierliche Datenaufnahme möglich. Daher ist es wichtig und manchmal auch schwierig ein geeignetes Zeitfenster für die individuellen Experimente bzw. Momentaufnahmen zu finden. Der Kristallisationsprozess ist bei höheren Tempertemperaturen, z.B. $T \geq 1098 \text{ K}$, sehr schnell und das experimentell zugängliche Zeitfenster nur kurz. Würde man jedoch die Temperzeiten auf z.B. 10 Minuten verkürzen, so muß auch die Aufheiz- und Abkühlphase der Probe beachtet werden. Diese kann mit etwa 5 Minuten abgeschätzt werden, siehe Kapitel 2.2.3. Daraus folgt ein relativer Fehler für die Temperzeit von 50%.

2.4.5 Die Grenzfläche zwischen Siliziumwafer und dünnem Silikatfilm

Die Analyse der FIB-Schnitte von Proben, die bei 1073 K für 3, 6, 10 bzw. 64 h getempert wurden zeigen die Entwicklungsstadien der Kristallisation des Silikatfilms im Profil.

So sind nach einer Laufzeit von 3 h kleine Erhebungen an der Oberfläche des Silikatfilms zu sehen, welche zumindest teilweise kristallin sind (Abb. 2.8 b). Die umgebende Matrix ist amorph. Nach einer Laufzeit von 6 h sind im FIB-Schnitt bereits große, linsenförmige Kristalle erkennbar, eingebettet in eine amorphe Matrix (Abb. 2.9 e-h). Die angeschnittene Struktur erstreckt sich lateral über mehrere μm und etwa 0.8 mal Filmdicke in die Tiefe. Elektronenbeugungsbilder bestätigen, dass es sich bei dem Kristall um einen Forsteriteinkristall handelt. Die vollständige Kristallisation des Silikatfilms ist nach einer Laufzeit von 10 h erreicht (Abb. 2.11 c, d). Die pyramidalen Strukturen sitzen auf der polykristallinen Matrix. Dass sie auch in die Matrix hineinwachsen (können), ist in den FIB-Schnitten einer für 64 h getemperten Probe sichtbar (Abb. 2.12 b, c). Der hypidiomorphe, pyramidale Forsteritkristall sitzt nicht nur auf der kristallinen Matrix auf, sondern wächst bzw. wuchs in die Tiefe des Silikatfilms.

Aus den TEM Bildern geht hervor, dass:

- die Kristallisation des Silikatfilms an der Filmoberfläche beginnt,
- die Kristallisation des Silikatfilms unabhängig vom Substrat ist,
- die kristallinen Bereiche aus Forsterit sind,
- die kristallographischen Richtungen der einzelnen Forsterit-Kristalle unabhängig voneinander und statistisch verteilt sind und
- nach kürzeren Temperzeiten die kristallinen Bereiche in einer (noch) amorphen Matrix eingebettet sein können.

Ähnliches ist auch in der Literatur, z.B. von Wang und Vlassak (2006) beschrieben worden. Aus sie konnten bei ihren Experimenten zur Kristallisationskinetik von dünnen Filmen einer NiTi Formgedächtnislegierung keine heterogene Nukleation an den Grenzflächen beobachten. Die Kristallisation scheint also unabhängig vom verwendeten Substrat zu sein, was auch durch die Experimente, Kamitsuji et al. (2005a) und Kimura et al. (2008) gestützt wird. Bei ihren *in-situ*-Experimenten kristallisieren sie einzelne Sol-Gel-Körnchen mit Hilfe des Elektronenstrahls des TEM. Sie beschreiben, wie die Kristallisation der Körnchen an der Oberfläche beginnt, wobei der Kern der Körnchen unverändert bleibt, und die Kristallisationsfront mit einer zeitlichen Verzögerung von der Oberfläche aus ins Zentrum des Körnchens läuft.

Ein Einfluss des Substrats auf den Kristallisationsprozess kann daher ausgeschlossen werden.

2.5 Methoden für die quantitative Auswertung der Probenoberfläche

Die dünnen Filme, die via PLD präpariert wurden, sind anfangs völlig amorph. Doch die zunehmende Kristallisation des dünnen Films mit zunehmender Laufzeit kann mittels hochauflösender Mikroskopie kontinuierlich verfolgt werden. Allen voran die Bildung der ersten kleinen Keime, die zufällig über die gesamte Probenoberfläche verteilt sind. Wie bereits im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, gibt es drei verschiedene Strukturen, die sich mit fortschreitender Zeit weiterentwickeln:

- elliptische, flache Strukturen mit einem sphärolithischen Aussehen, manchmal mit einer zentralen Spitze,
- die pyramidalen Strukturen, die aus der Oberfläche heraus wachsen, und
- kleine Kristalle in der Matrix, die die sphärolithischen und pyramidalen Strukturen umgibt.

Die qualitativen Beobachtungen der Probenoberfläche deuten auf eine Zunahme der Anzahl und der Größe der verschiedenen Strukturen hin, wobei nicht nur ihre Zunahme, sondern auch die Anzahl der Strukturen im Verhältnis zueinander anscheinend stark temperaturabhängig ist.

2.5.1 Identifikation der Strukturen auf SE Bildern

Die eindeutige Identifikation der unterschiedlichen Strukturen ist bei AFM Bildern ohne Weiteres möglich. Schwieriger ist es bei SE Aufnahmen, da hier die Strukturen in schwarz-weiß zu sehen sind. Dies ist bedingt durch die unterschiedliche Austrittstiefe von Elektronen, welche unter anderem vom Material und der Topographie der Probe abhängt. So können aus konvexen oder erhöhten Strukturen mehr Elektronen entweichen als aus konkaven oder flachen Bereichen. Angewandt auf die hier ver-

wendeten Proben erscheinen die pyramidalen Strukturen weiß bis hellgrau und die sphärolithischen dunkelgrau bis schwarz (Abb. 2.17).

2.5.2 Statistischer Ansatz

Die quantitative Auswertung der AFM und REM Daten erfolgt durch die statistische Erfassung kinetisch relevanter Daten wie z.B. der durchschnittlichen Fläche der verschiedenen Strukturen (μm^2), ihre Anzahl pro $100 \mu\text{m}^2$ und das Verhältnis von kristallinem bzw. amorphem Anteil zur Gesamtfläche.

Alle Proben wurden mittels AFM und REM analysiert, jedoch konnte in manchen Fällen, z.B. bei besonders niedrigen Temperaturen nicht eindeutig zwischen sphärolithischen und pyramidalen Strukturen unterschieden werden. Je länger die Laufzeiten der Experimente werden, desto schwieriger ist es die immer größer werdenden Strukturen nicht nur zu unterscheiden, sondern auch ganze oder mehr als die Hälfte einer Struktur abzubilden, da das AFM nur über einen eingeschränkten Rasterbereich verfügt. Auf REM Aufnahmen dieser Proben sind die Strukturen ohne erkennbare Konturen abgebildet, so dass sich daraus keine neuen Erkenntnisse ableiten lassen.

Auch im mittleren Temperaturbereich ($T = 1073 \text{ K}$) ist es für kurze Laufzeiten der Experimente schwierig zu unterscheiden, ob es sich bei den Strukturen tatsächlich um sphärolithische oder pyramidale Strukturen handelt oder um eine Erhebung im Film oder um Oberflächenadsorbate.

Eine quantitative Auswertung dieser Proben ist daher nicht möglich, man kann hier lediglich eine obere Grenze der Temperzeit ableiten, bei der die Kristallisation beginnt, ausgehend von der ersten Beobachtung der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen oder kleinen idiomorphen Kristallen in der Matrix.

2.5.2.1 Auswertung der Größe der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen

Die hier verwendeten Methoden sind eine Abwandlung der in Couch (2003) beschriebenen Methoden zur Auswertung von REM Bildern mit Hilfe von kommerzieller Software. Auf das auszuwertende Bild wird per Software ein zweiter *Layer* wie eine Transparentfolie gelegt. Danach werden die Konturen der Kristalle per Hand umrandet, entweder die Konturen beider Strukturen gleichzeitig oder nacheinander, und der *Layer* mit den Konturen als 8bit Binärbild gespeichert. Dieses Bild wird dann skaliert und per *particle analysis* Programm die Anzahl und die Größe der einzelnen Kristalle berechnet.

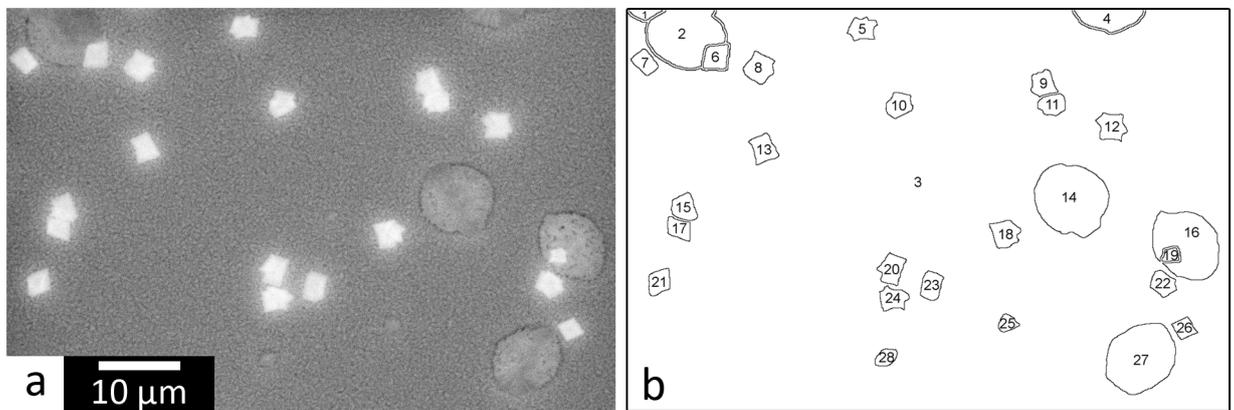


Abb. 2.17: Illustration of the quantitative evaluation of SEM images in order to determine the size and number of objects as well as the crystalline fraction of the sample. (a) SEM image of a thin film on forsterite composition annealed at 1123K for 1 h showing pyramidal objects with square bases, some with reentrant angles, and central elevations. Domains with spherulitic appearance are partly covered by the pyramidal features. These features were encircled to get their shape, filled, converted to an 8-bit black and white image and scaled. After using the particle analysis tool (b), the filled features were numbered and their mean size [μm^2] was calculated. (Sample SiFo_128)

Strukturen am Rand der Aufnahme, die angeschnitten und nicht vollständig abgebildet sind, wie z.B. Nummer 4 in Abb. 2.17 b, wurden bei der Zählung der Teilchenzahldichte und bei der Berechnung des Verhältnisses der Flächen von kristallinem und amorphem Anteil der Proben berücksichtigt, jedoch nicht bei der Berechnung der durchschnittlichen Größe der Strukturen (Abb. 2.17).

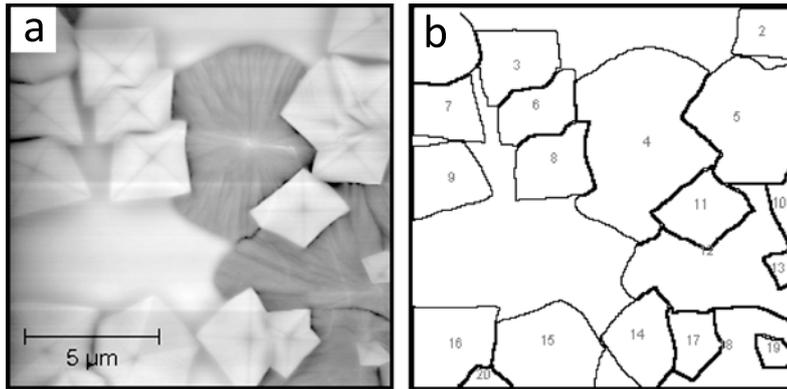


Abb. 2.18: Illustration of the quantitative evaluation of AFM images in order to determine the size and number of objects as well as the crystalline fraction of the sample. (a) AFM image of a thin film on forsterite composition annealed at 1123K for 1 h showing pyramidal objects with rectangular to trapezoidal bases and central elevations and domains with spherulitic appearance partly covered by the pyramidal features. These features were encircled to get their shape, filled, converted to an 8-bit black and white image and scaled. After using the particle analysis tool (b), the filled features were numbered and their mean size [μm^2] was calculated. (Sample SiFo_128)

Die Daten aus den AFM Aufnahmen (Abb. 2.18) wurden auf die selbe Weise gewonnen, wie bei der Auswertung der SE Aufnahmen beschrieben (Abb. 2.17). Jedoch wurden angeschnittene Strukturen diesmal anders behandelt. Für den Fall, dass mehr als die Hälfte der Struktur auf dem Bild zu erkennen war, konnte ihre Gesamtgröße extrapoliert und zur Berechnung der durchschnittlichen Größe der Strukturen herangezogen werden. Für den Fall, dass weniger als die Hälfte der Struktur auf dem Bild zu erkennen war, wurden die Strukturen nicht in die Berechnung der durchschnittlichen Größe mit einbezogen, sondern nur bei der Bestimmung der Teilchenzahldichte berücksichtigt. Die Teilchenzahldichte ist die Anzahl der individuellen sphärolithischen bzw. pyramidalen Strukturen normiert auf eine Fläche von $100 \mu^2\text{m}$.

Um den kristallinen bzw. amorphen Anteil der Proben zu berechnen wurde, sowohl bei AFM als auch bei REM Aufnahmen, die Fläche jeder Struktur, auch die der angeschnittenen, aufsummiert und durch die Gesamtfläche der Aufnahme geteilt. Für den Fall, dass eine Struktur auf einer anderen gewachsen ist, wie z.B. die Strukturen Nummer 19 auf Nummer 16 in Abb. 2.17 b, so wird nur die von Nummer 16 und Nummer 19 eingenommene Fläche zur Berechnung des kristallinen Anteils herange-

zogen. Die von Struktur Nummer 19 überwachsene kristalline Fläche von Nummer 16 bleibt unberücksichtigt. Wächst eine Struktur nur teilweise auf/in eine zweite, wie z.B. bei den Strukturen Nummer 3, 6, 8, 11 und 4 in Abb. 2.18 b, wurde ebenfalls nur die sichtbare kristalline Fläche berücksichtigt; die überwachsene kristalline Fläche bleibt unberücksichtigt.

Aufgrund der guten axialen und lateralen Auflösung ist die Unterscheidung der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen bei AFM Bildern sehr einfach. Die Konturen der Strukturen sind klar definiert, ebenso die Seitenflächen der Pyramiden und auch die radialstrahlige Struktur der „Sphärolithe“ kann hoch aufgelöst dargestellt werden (siehe z. B. Abb. 2.7 b, 2.8 b und 2.10 a). Durch die Möglichkeit Bildgebung mit dieser hohen Auflösung zu betreiben, ist das AFM besonders für die Darstellung der ersten und kleinsten Strukturen auf Proben die bei niedrigen Temperaturen und/oder für kurze Zeit getempert wurden geeignet. Mit fortschreitender Temperatur und/oder -Temperatur wachsen die kristallinen Strukturen jedoch stark an und überschreiten die zugängliche Rasterfläche des AFM von 14 mal 14 μm oder 12 mal 12 μm , so dass sie größtenteils am Rand abgeschnitten werden. Der entscheidende Vorteil ist also gleichzeitig der entscheidende Nachteil des AFM: die Bildgebung mit hoher Auflösung bei begrenzter Rasterfläche und die beschränkte axiale Auflösung bei großen Höhenunterschieden, z.B. aus der Filmoberfläche herausragende Kristalle. Im letztgenannten Fall wurde zusätzlich ein besonderes Augenmerk auf den Bereich zwischen den großen Kristallen gelegt.

In diesen Fällen bietet die SE Bildgebung eine viel größere Aufnahmefläche und erlaubt, trotz fehlender Höheninformationen, die Charakterisierung der einzelnen Strukturen. Da die Proben nicht mit Kohlenstoff oder Gold beschichtet sind, können elektrische Aufladungen die Bildqualität beeinträchtigen und die Konturen der Strukturen verschwommen erscheinen lassen, was die Unterscheidung zwischen sphärolithischen und pyramidalen Strukturen in einigen Fällen erschwert.

Normalerweise waren die Größen der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen unterschiedlich, so dass Strukturen in Abhängigkeit von ihrer Größe, den sphärolithi-

schen oder pyramidalen Strukturen zugeordnet werden konnten (Abb. 2.17 a). Auch die Helligkeit der Strukturen im SE Bild diente als Unterscheidungshilfe (siehe Kapitel 2.5.1). In einzelnen Fällen wiesen aber sowohl die sphärolithischen als auch die pyramidalen Strukturen vergleichbare Größen auf. Falls sie dann nicht eindeutig anhand ihrer Form und/oder Erscheinung identifizierbar waren, wurden sie nicht bei der Berechnung der Durchschnittsgröße berücksichtigt. Insgesamt wurden jedoch von mehreren Tausend ausgewerteten Strukturen nur grob ein Dutzend wegen fehlender Identifikation verworfen. Nichtsdestotrotz wurden sie bei der Bestimmung der Teilchenzahldichte berücksichtigt und ihre Fläche wurde dem kristallinen Teil der Probenoberfläche zugerechnet. Der Einfluß der verworfenen Strukturen ist für den Fehler bei der Berechnung der Durchschnittsgröße bzw. der Teilchenzahldichte nicht relevant.

Für die mittlere Größe der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen wurde aus allen Einzelmessungen der Strukturen von mehreren Bildern einer Probe der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet.

Für die Auswertung der REM Bilder wurde bei besonders hellen Pyramiden das Threshold-Tool von Adobe Photoshop (CS 4, Version 11) verwendet, um die mittlere Fläche der pyramidalen Strukturen zu bestimmen. Dafür wurden die Bilder mit einem Schwellwert versehen, der die hellen Strukturen maskiert hat, die Pixel dieser Bereiche aufsummiert, durch die Anzahl der pyramidalen Strukturen dividiert und skaliert.

2.5.2.2 Auswertung der Bereiche zwischen den sphärolithischen und pyramidalen Strukturen

Wie in Abbildung 2.17 a und 2.18 a zu sehen ist, gibt es unterschiedliche Darstellungen der Bereiche zwischen den sphärolithischen und pyramidalen Strukturen. Während die AFM Aufnahmen eine glatte Oberfläche zwischen den pyramidalen und sphärolithischen Strukturen zeigen (Abb. 2.18 a), zeigen SE Aufnahmen der selben Probe eine fein marmorierte Matrix (Abb. 2.17 a). Demnach ist es schwer, wenn nicht sogar unmöglich, festzustellen, ob die Matrix amorph oder kristallin oder amorph mit

feinkörnigen Kristallen ist. Selbst wenn man davon ausgeht, dass sich in der Matrix kleine Kristalle befinden, ist es unmöglich sie sortiert nach Größe und Form auszuwerten bzw. das Verhältnis von amorphem und kristallinem Material abzuschätzen. Mit dieser Methode sind daher nur die großen sphärolithischen und pyramidalen Strukturen erfassbar.

2.5.2.3 Auswertung der Teilchenzahldichte der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen

Für die Bestimmung der Teilchenzahldichte, also die Anzahl der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen pro Flächeneinheit, konnten die für die Bestimmung der mittleren Größe extrahierten Daten einfach übernommen werden. Hierfür wurde die Anzahl der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen einer Einzelmessung bestimmt. Aufgrund der unterschiedlichen Vergrößerungen, d.h. der unterschiedlichen Größen der aufgenommenen Flächen, wurde die Teilchenzahldichte jeder Einzelmessung auf eine Fläche von $100 \mu\text{m}^2$ normiert, und daraus der Mittelwert und die Standardabweichung der Teilchenzahldichte aller Bilder einer Probe bestimmt. Die Standardabweichung ist ein Maß für die Variation der Teilchenzahldichte von einem Bild zum nächsten. Befindet sich die Variation für AFM und REM Bilder jedoch in der gleichen Größenordnung, so ist diese unabhängig von der Größe der abgebildeten Probenoberfläche.

Die experimentellen Bedingungen und die wichtigsten morphologischen Charakteristika der getemperten Proben sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Hier ist für jede Temperaturreihe eine Auswahl an Proben aufgeführt, bei denen die im Abschnitt 2.5.2.2 beschriebene unterschiedliche Darstellung der Bereiche zwischen den sphärolithischen und pyramidalen Strukturen mit AFM und REM verdeutlicht wird. Während die Bereiche zwischen den großen Kristallen, z.B. bei der 1123 K Reihe auch nach 1 h Laufzeit im AFM noch eine glatte Oberfläche zeigen, ist mittels REM eine deutlich feinkörnige Matrix sichtbar.

Tabelle 2.1: Experimental conditions and morphological characteristics after annealing for selected samples of each temperature series. Difference in detected surface morphology: ? = features and ripples (initial surface properties) were not distinguishable, „smooth“ = flat, seemingly unaltered surface, „rippled“ = slightly altered surface but not yet „fine grained“ = fine grained matrix between pyramidal and spherulitic features - according to description given in section 2.5.2.2. Sample names given here without the prefix „SiFo“.

sample number	annealing conditions		morphological characteristics			
	annealing temp. [K]	annealing time [h]	matrix		features present	
			AFM	SEM	pyramidal	spherulitic
142 & 144	1123	0.5	smooth	rippled	X	X
127 & 128	1123	1	smooth	fine grained	X	X
157 & 158	1110	2	smooth	rippled	X	X
159 & 160	1110	4	smooth	fine grained	X	X
145 & 146	1098	0.5	smooth	rippled	X	X
129 & 130	1098	1	smooth	rippled	X	X
125 & 126	1098	4	fine grained ?	fine grained ?	X	X
147 & 148	1086	2	smooth	rippled	X	X
149 & 150	1086	4	smooth	fine grained ?	X	X
164 & 168	1086	24	fine grained	fine grained	X	X
042	1073	1	smooth	---	?	---
046	1073	1	smooth	---	?	---
011	1073	2.5	smooth	---	?	---
040	1073	2.5	smooth	---	?	---
043	1073	3	smooth	---	?	---
044	1073	3	smooth	---	?	---
037	1073	4	smooth	---	?	---
012	1073	6	smooth	smooth	X	X
050	1073	6	smooth	smooth	X	X
064	1073	6	smooth	---	X	X
103 & 104	1073	7	micro Xtals	rippled	X	X
108 & 115	1073	8	Xtals?	rippled	X	X
116 & 117	1073	9	larger Xtals	fine grained ?	X	X
019	1073	10	fine grained	fine grained	X	X
051	1073	10	fine grained	---	X	X

sample number	annealing conditions		morphological characteristics		
	annealing temp. [K]	annealing time [h]	matrix - AFM	features present	
			matrix - AFM	pyramidal	spherulitic
167 & 169	1061	6	smooth	X	X
170 & 171	1061	24	smooth	X	X
174 & 175	1061	72	fine grained ?	---	X
69 & 70	1048	6.25	smooth	?	---
83 & 84	1048	15.82	smooth	?	---
85 & 86	1048	26.67	smooth	X	X
92 & 102	1048	38	smooth	X	X
79 & 80	1048	48	smooth	X	X
71 & 72	1048	72	smooth	X	X
96 & 97	1048	90.33	smooth	X	X
66 & 76	1048	120	smooth	X	X
111 & 114	1048	160	fine grained ?	X	X
060	1023	1.5	smooth	?	---
036	1023	3	smooth	?	---
061	1023	3.5	smooth	?	---
049	1023	6	smooth	?	---
81 & 82	1023	24	smooth	X	---
047	1023	43.67	smooth	X	---
054	1023	74.62	smooth	?	X
75 & 77	1023	120	smooth	X	X
67 & 73	1023	144	smooth	X	X
48 & 89	1023	168	smooth	X	X
106 & 107	1023	168	smooth	X	X
113 & 120	1023	210	smooth	X	X
055	1023	288	fine grained ?	X	X
99 & 101	1023	614.32	fine grained	X	X

2.5.3 Die Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov Gleichung

Die Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) Gleichung beschreibt einen Phasenübergang bei konstanter Temperatur, z.B. die Kristallisation.

Bei der Kristallisation handelt es sich um einen Phasenübergang von amorph zu kristallin. Wie in Abbildung 1.1 (Seite 19) schematisch dargestellt, bilden sich in der amorphen Phase Keime, kleine geordnete Bereiche, meist nur aus wenigen Einheitszellen bestehend. Mit fortschreitender Zeit nimmt der Anteil der transformierten, kristallinen Phase weiter zu. Von den Keimen ausgehend wachsen Kristalle in die amorphe Phase hinein. Durch das Anlagern und Ausrichten der verschiedenen Atome aus der amorphen Phase an den Keimen bzw. Kristalliten findet das Wachstum der kristallinen Bereiche statt. Die Probe besteht zu diesem Zeitpunkt aus vielen individuellen, statistisch verteilten Kristalliten umgeben von der amorphen Phase. Die Kristallite wachsen zu Kristallen heran. Dabei vermindert sich die amorphe Phase soweit, dass sich die kristallinen Bereiche berühren und sich beim weiteren Wachstum der Kristalle behindern. Der Habitus der Kristalle ist ab diesem Zeitpunkt nichtmehr idiomorph, sondern hypidiomorph. Am Ende des Phasenübergangs ist die gesamte amorphe Phase auskristallisiert und in die (poly-)kristalline Phase transformiert worden. Eine detailliertere Beschreibung der an der Transformation beteiligten Mechanismen, im Speziellen für einen dünnen Silikatfilm, erfolgt in der Diskussion (Kapitel 2.7).

Da der Kristallisationsprozesses, der sowohl die Keimbildung als auch das anschließende Keimwachstum beinhaltet, sehr komplex ist, müssen einige Vereinfachungen angenommen werden, wie z.B. eine zufällige, homogene Keimbildung innerhalb der noch untransformierten Phase und eine in alle Richtungen unabhängige Wachstumsgeschwindigkeit (z.B. Becker und Döring 1935; Weinberg et al. 1997).

Die einfache Form der JMAK-Gleichung als Funktion der Zeit ($f(t)$) lautet:

$$f(t) = 1 - \exp(-At^n). \quad (2.1)$$

Der gesamte Transformations- bzw. Kristallisationsprozess wird durch die Parame-

ter A und n definiert. Dabei beinhaltet der Parameter A die kinetischen Informationen der Kristallisation, z.B. die Temperatur und die Aktivierungsenergie. Der Avramiexponent n ist ein ganzzahliger, positiver Wert zwischen 1 und 4, der sich aus folgenden Parametern zusammensetzt:

$$n = q \cdot d + B. \quad (2.2)$$

Aus Gleichung 2.2 folgt, dass der Parameter n von der Art des Wachstums (q), der Art der Keimbildung (B) und der Dimension des Wachstums (d) abhängig ist (Li et al. 2007). Dabei können die einzelnen Parameter verschiedene Werte annehmen, je nach dem, ob das Wachstum (q) einem linearen oder einem nicht-linearen Verlauf folgt, also diffusions- oder grenzflächengesteuert ist, die Keimbildung (B) kann statisch oder kontinuierlich erfolgen und die Kristalle können in 2 oder 3 Dimensionen wachsen. Der Parameter t in Gleichung 2.1 bezeichnet die Temperzeit.

Der in Abbildung 2.19 gezeigte Verlauf der Kurve der JMAK-Funktion weist eine s-Form auf. Die Steigung der Kurve ist dabei eine Funktion des Parameters A – wie in Abbildung 2.19 exemplarisch für vier, stark unterschiedliche Werte dargestellt ist; Parameter $n = 4$. Anfänglich steigt der Anteil der kristallinen Phase nur langsam an, was durch die Keimbildung und das darauf folgende Keimwachstum erklärt werden kann. Sobald sich die ersten kleinen Kristallkörner gebildet haben, können sie ohne Hemmnisse wachsen, während sich kontinuierlich neue Keime bilden. Die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung nimmt weiter zu. Sie verlangsamt sich jedoch wieder, sobald ein Grossteil der amorphen Phase umgewandelt ist, da die einzelnen Kristalle sich ab jetzt anfangen zu berühren und ihr Wachstum gegenseitig behindern (z.B. Weinberg et al. 1997).

Um die Kristallisationsexperimente mit der Theorie zu vergleichen, wird der kristalline Anteil der Proben bestimmt (siehe Kapitel 2.5.2; Murata et al. 2009c, 2009b). Die experimentellen Daten werden mit der JMAK-Funktion verglichen, um Aussagen über die Parameter A bzw. n machen zu können bzw. diese einzugrenzen.

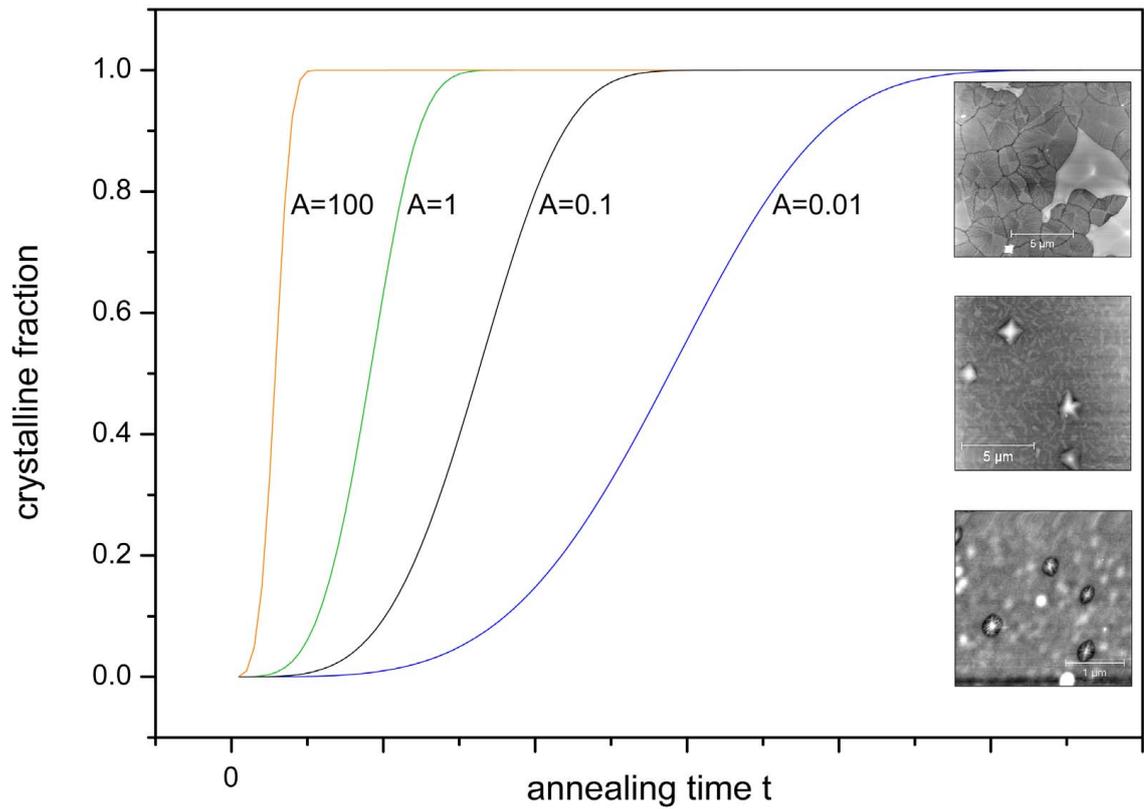


Abb. 2.19: Schematic drawing of the JMAK equation representing the crystalline fraction as a function of parameter A and annealing time t (parameter $n = 4$) with exemplary AFM images on the right. Description of AFM images see Fig. 2.5 (bottom), Fig. 2.7 (middle) and Fig. 2.9 (top).

2.6 Die quantitative Auswertung der AFM und REM Aufnahmen der Probenoberfläche

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der AFM und REM Aufnahmen der Probenoberfläche präsentiert. Da die Ergebnisse zum Teil Grundlage weiterer Ergebnisse sind, werden die wichtigsten Punkte direkt diskutiert. Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse und ein Modell für die Kristallisation erfolgt im nächsten Kapitel „Zusammenfassung der Ergebnisse“.

Die Präsentation der Ergebnisse in diesem Kapitel erfolgt anhand ausgewählter Diagramme und Tabellen. Die vollständigen Tabellen und die Diagramme aller anderen Temperatur-Serien sind im Anhang zu finden.

2.6.1 Die Abschätzung der mittleren Größe der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen

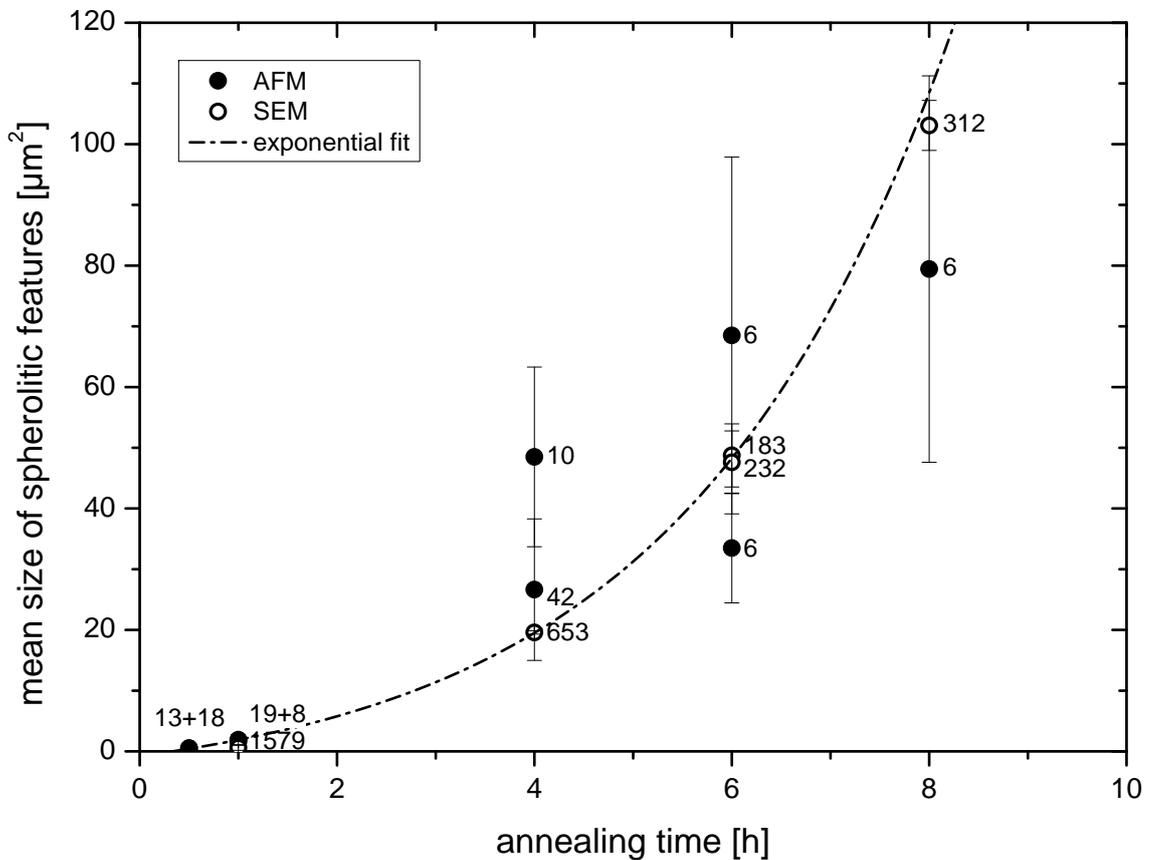


Abb. 2.20: Example of the mean size [μm^2] versus annealing time of spherulitic features annealed at 1098 K with an exponential least-square-fit. AFM data were labelled with filled symbols, SEM data with open symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

In Abbildung 2.20 ist die Größe der sphärolithischen Strukturen gegen die Laufzeit aufgetragen. Die Proben wurden bei 1098 K getempert und anschließend mit AFM und REM (engl. *SEM*) charakterisiert. Da für fast alle Versuche zwei individuelle Probenstücke vorhanden waren, sind auch in Abbildung 2.20 häufig zwei Datenpunkte für eine Temperzeit vorhanden. Beide Werte liegen dabei immer innerhalb des Fehlers des jeweils anderen Datenpunktes. Auch bei Verwendung mehrerer Bilder wurde der Mittelwert (und Fehler) aller features vorgenommen, es wurden also nicht für jede Aufnahme einzelne Mittelwerte berechnet und wiederum gemittelt (siehe auch Kapitel

Tabelle 2.2: Number of evaluated images and features, mean size and standard deviation (1σ) of spherulitic features derived from AFM images and SEM images (gray) - data shown in fig. 2.20.

sample name	annealing time [h]	Number of evaluated		size = area of the feature [μm^2]	
		images	features	mean value	std dev
SiFo_145	0.5	6	18	0.5	0.2
SiFo_146	0.5	9	13	0.5	0.2
SiFo_129	1	5	1579	0.6	0.4
SiFo_129	1	6	19	1.6	0.5
SiFo_130	1	10	8	1.9	0.8
SiFo_125	4	6	653	19.6	0.3
SiFo_125	4	11	42	26.6	11.6
SiFo_126	4	7	10	48.5	14.8
SiFo_119	6	7	183	48.7	5.2
SiFo_119	6	8	6	33.5	9.0
SiFo_122	6	6	232	47.6	5.2
SiFo_122	6	8	6	68.5	29.4
SiFo_138	8	6	312	103.1	4.1
SiFo_138	8	7	6	79.4	31.8

2.5.2.1). Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Wie aus Abbildung 2.20 hervorgeht, streuen die einzelnen Werte beträchtlich, stimmen allerdings meist innerhalb der 1σ Fehler miteinander überein. Insbesondere die AFM Daten weisen hier durchweg höhere Fehler als die REM Daten auf, was auf die geringere Anzahl der gemessenen Strukturen zurückzuführen ist.

Um eine objektive und reproduzierbare Ausgleichsfunktion an die Daten anpassen zu können, wurde die Methode der kleinsten Quadrate (engl. *method of least squares*) angewandt (Gerthsen 2002; Gauss 1887). Bei diesem mathematischen Standardverfahren zur Ausgleichsrechnung werden die Kurvenparameter der Ausgleichsfunktion so bestimmt, dass die Summe der quadratischen Abweichungen der einzelnen Datenpunkte von der Kurve minimiert wird. Dabei wird die Abweichung jedes einzelnen Punktes mit dem individuellen Fehler gewichtet (Gewichtungsfaktor $w_{ji} = \frac{1}{\sigma_{ji}^2}$), so dass präzise Punkte entsprechend stärker gewichtet werden. Die Daten

in Abb. 2.20 werden am Besten durch eine exponentielle Funktion genähert, deren Lage im wesentlichen durch die präzisen REM Daten gegeben ist. Der Schnittpunkt dieser Kurve mit der x-Achse entspricht im Idealfall der Temperzeit, bei der die ersten kristallinen Strukturen auftauchen. Während aufgrund der präzisen REM Daten in Abb. 2.20 eine Extrapolation durchgeführt werden kann, war dies in den meisten anderen Fällen nicht möglich bzw. auch nicht zwingend erforderlich. Bereits eine einfache Abschätzung der Temperzeit des Auftauchens der ersten kristallinen Strukturen wie weiter unten beschrieben lieferte brauchbare Informationen.

Da gemäß Abb. 2.20 und Tab. 2.2 die ersten sphärolithischen Strukturen nach einer Laufzeit von 0.5 h bei 1098 K detektierbar sind und eine Größe von etwa $0.5 \mu\text{m}^2$ aufweisen, ist davon auszugehen, dass der Beginn der Kristallisation innerhalb dieser ersten 30 Minuten stattfindet. Wie aus Tab. 2.3 zu entnehmen ist, stimmen die aus der Extrapolation der Daten gewonnen Startzeiten mit denen aus der Beobachtung überein und tragen somit nicht zur Verbesserung der Genauigkeit der Ergebnisse bei.

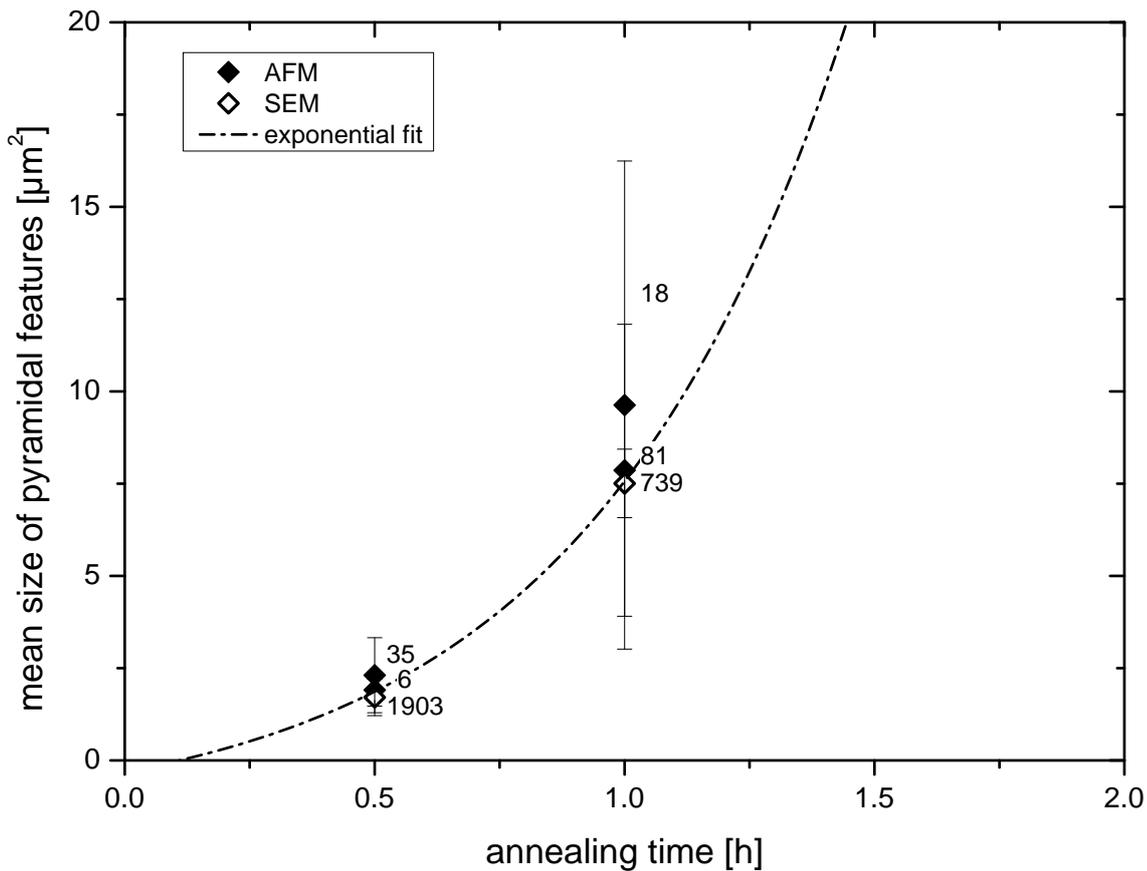


Abb. 2.21: Example of the mean size [μm^2] versus annealing time of pyramidal features annealed at 1123 K with an exponential least-square-fit. AFM data were labelled with filled symbols, SEM data with open symbols.

Eine besondere Situation ergibt sich für den Fit bei hohen Tempertemperaturen, da, wie in Abbildung 2.21 zu sehen ist, ein Fit lediglich an zwei Punkten festgemacht werden kann. Obwohl AFM und REM Datenpunkte übereinstimmen, wäre selbst bei besserer Präzision der Datenpunkte kein freier exponentieller Fit möglich, da die Krümmung der Kurve nicht bestimmt ist.

Eine Ergänzung der Daten durch weitere Experimente bei kürzeren Laufzeiten liegt nahe, jedoch bei Laufzeiten kürzer als 30 Minuten wird der Messfehler für die Temperatur überproportional groß, d.h. bei einer Laufzeit von 10 Minuten ist ein Messfehler von etwa 5 Minuten anzunehmen (siehe Kapitel 2.2.3), was zu einem relativen Fehler von etwa 50% führt.

2.6.2 Die Größe der Strukturen am Rand

Wie in Kapitel 2.4.4 dargestellt, ist die Anzahl sphärolithischer Strukturen an der Grenzfläche zwischen Probe und Referenz stark erhöht. Wahrscheinlich bilden sich beim Entfernen der Abdeckung des Referenzteils des Wafer Risse am Rand des PLD Films. Entlang dieser Risse findet eine erhöhte Keimbildung statt. Die durchschnittliche Größe der sphärolithischen Strukturen vom Rand liegt im gleichen Größenbereich wie die der sphärolithischen Strukturen von zentraleren Bereichen.

2.6.3 Die Abschätzung des Beginns der Kristallisation

Wie zuvor erwähnt, kann in den meisten Fällen keine geeignete oder ausreichend präzise exponentielle Funktion zur Ermittlung der Startzeiten der Kristallisation angepasst werden. Daher wurden die AFM und REM Aufnahmen der Proben mit aufsteigender Laufzeit auf das erste Erscheinen der sphärolithischen bzw. pyramidalen Strukturen hin untersucht. Wurden die Strukturen auf einer der Aufnahmen eindeutig identifiziert, so ist davon auszugehen, dass sich die Strukturen zwischen dieser und der Probe mit der nächstkürzeren Laufzeit entwickelt haben. Aus beiden Laufzeiten wurde dann der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet bzw. als Startzeit verwendet.

In Tabelle 2.3 sind die aus den AFM und REM Aufnahmen optisch bestimmten Werte für den Beginn der Kristallisation zusammengefaßt und in einigen Fällen den extrapolierten Zeiten der exponentialen Ausgleichsfunktionen zum Vergleich gegenübergestellt.

Bei der 1023 K-Serie waren die Strukturen so schlecht erkennbar (s.o.), dass für die sphärolithischen Strukturen keine Startzeit bestimmt werden konnte.

Tabelle 2.3: Starting times of the crystallization process derived from observations (in few cases results from exponential fits are shown) for spherulitic and pyramidal features for different annealing temperatures. Starting times derived from observations: averaged run durations of image with first appearance of these features and previous sample.

annealing temperature [K]	start of crystallization of							
	spherulitic features				pyramidal features			
	observation		exponential fit		observation		exponential fit	
	mean [h]	std dev	mean [h]	std dev	mean [h]	std dev	mean [h]	std dev
1023	no distinct features observable				34.0	10.0		
1048	21.2	5.4			21.2	5.4		
1060	< 6	-			< 6	-		
1073	2.0	1.0	0.96	1.10	5.0	1.0	4.77	n.d.
1085	1.0	1.0	1.35	n.d.	1.0	1.0		
1098	0.3	0.3	0.33	2.82	0.8	0.3		
1110	1.0	1.0			1.0	1.0		
1123	0.3	0.3			0.3	0.3		

Der Beginn der Kristallisation, also die Zeit bei der die Keimbildung und das anschließende Keimwachstum anfangen, wurde separat für die sphärolithischen und die pyramidalen Strukturen ermittelt (Tab. 2.3). Zur besseren Übersichtlichkeit sind die ermittelten Startzeiten in Abhängigkeit der Tempertemperatur in drei separaten Diagrammen gezeigt: in Abbildung 2.22 für die sphärolithischen Strukturen, in Abbildung 2.23 für die pyramidalen Strukturen und in Abbildung 2.24 als eine Zusammenfassung für beide Strukturtypen.

Da die allerersten Keime kleiner sind als die experimentell zugängliche Auflösung, sind die Startzeiten, die aus der Extrapolation der Größenentwicklung versus Laufzeit ermittelt wurden, ein Versuch eine obere Grenze für die Keimbildung und das Keimwachstum abzuschätzen, daher sind nur Daten der eindeutig (noch) nicht kristallinen Proben berücksichtigt worden. Bei Proben, die bei niedrigen Temperaturen und/oder kurzen Laufzeiten getempert wurden, war die Unterscheidbarkeit der Strukturen (siehe Kapitel 2.5) und die Bestimmung des Kristallisationsgrades besonders schwierig bzw. in manchen Fällen nicht möglich.

In Abbildung 2.22 sind die Startzeiten für die sphärolithischen Strukturen in einem Bereich von 1048 bis 1123 K dargestellt. Alle Datenpunkte liegen dicht bei der Kurve der eingefügten exponentiellen Funktion. Wendet man die gleiche Funktion auf die Startzeiten der pyramidalen Strukturen an, so liegen diese, bis auf den Wert bei T = 1023 K, ebenfalls eng an der Kurve (Abb. 2.23).

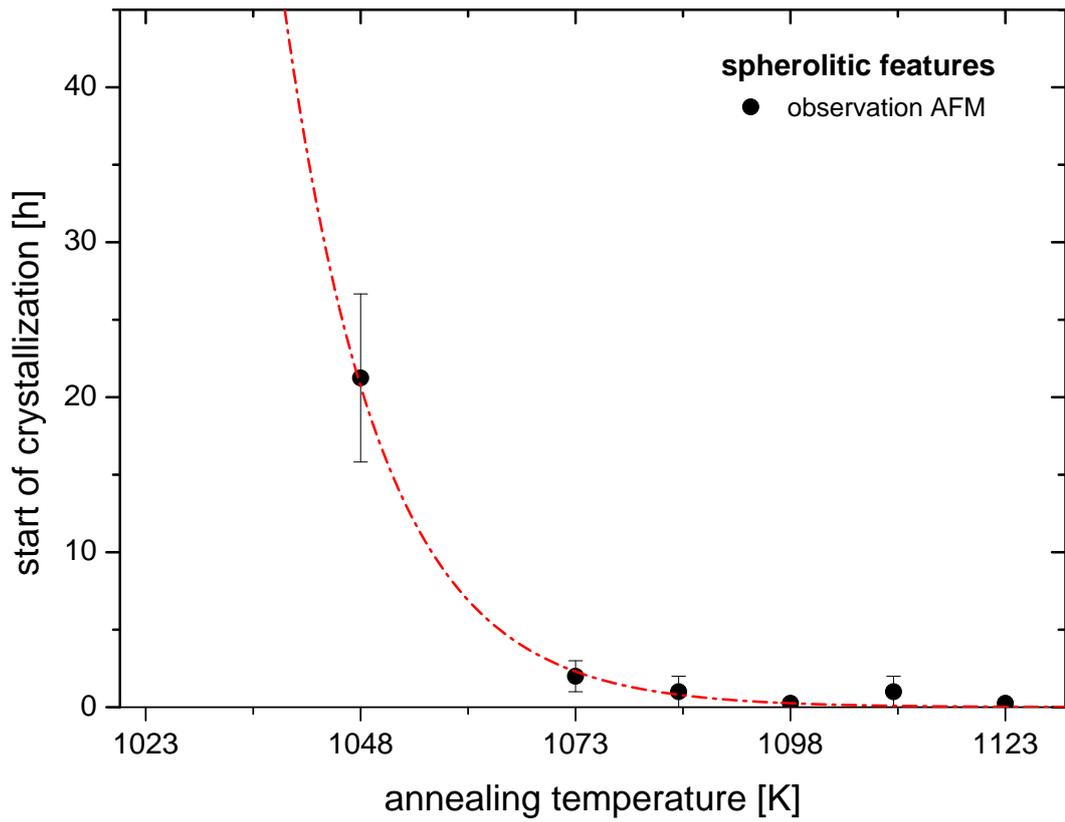


Abb. 2.22: The beginning of the crystallization of spherulitic features for different annealing temperatures. An exponential fit was applied.

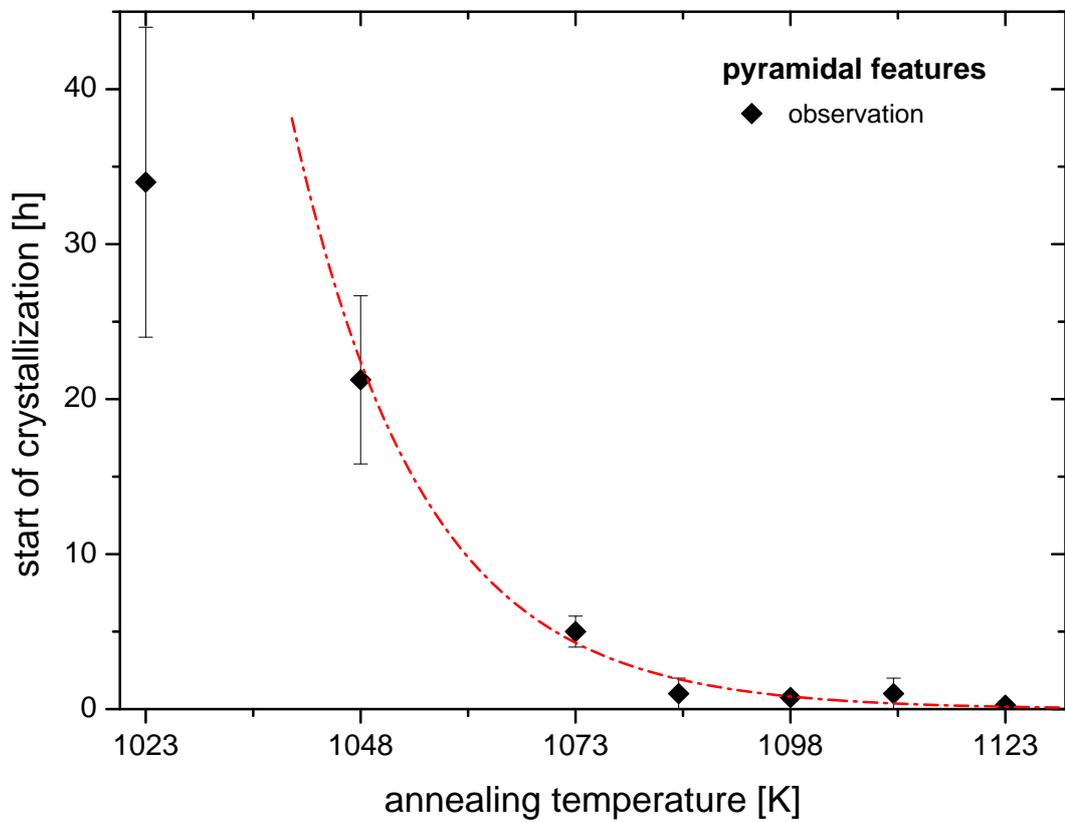


Abb. 2.23: The beginning of the crystallization of pyramidal features for different annealing temperatures. An exponential fit was applied

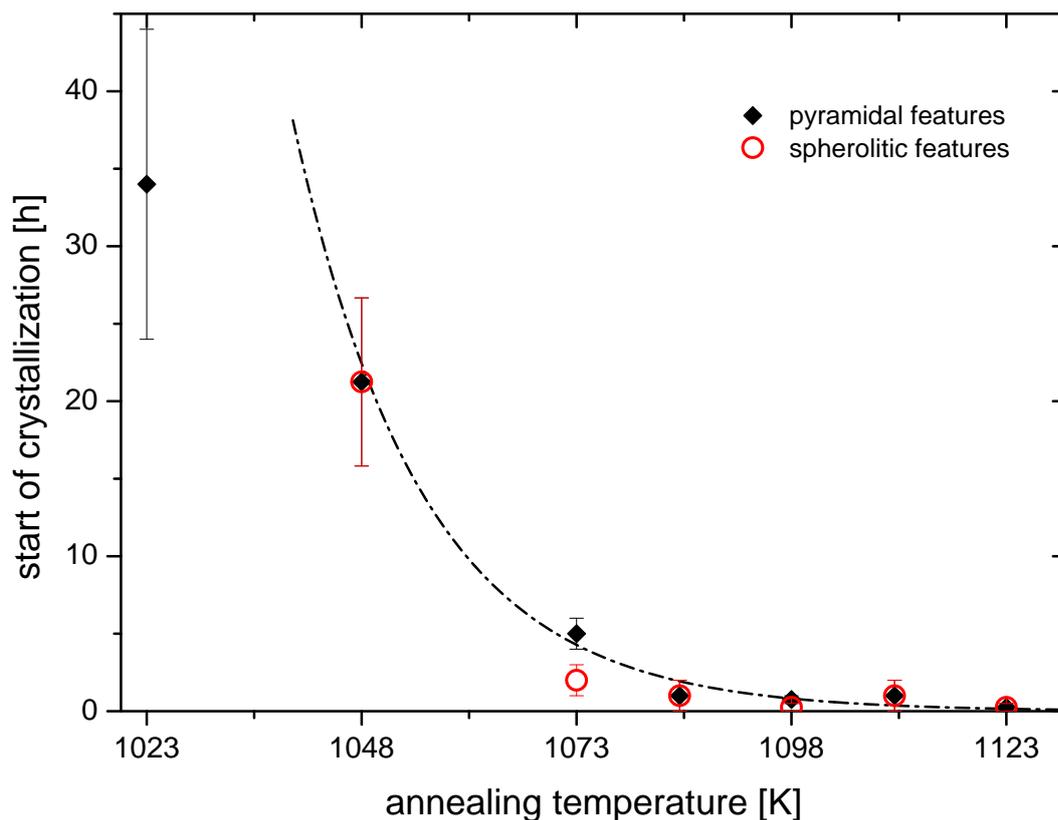


Abb. 2.24: Compilation of the beginning of the crystallization of spherulitic (circles) and pyramidal (diamonds) features - shown in figs. 2.22 and 2.23. Data derived from least-square-fits are labelled with filled symbols and those from observations of AFM and SEM images are labelled with open symbols. An exponential fit was applied.
top right: overview of all data; main view: magnification of data between 1060 and 1123 K.

In der Übersicht in Abbildung 2.24 sind die Startzeiten beider Strukturen gemeinsam und die exponentielle Funktion aufgetragen, die gute Übereinstimmung der Startzeiten beider Strukturen ist erkennbar.

2.6.4 Die Abschätzung des kristallinen Anteils einer Probe

Zur Bestimmung des kristallinen bzw. amorphen Anteils einer einzelnen Probe wurde die Fläche aller auf der Oberfläche sichtbaren Strukturen, auch die angeschnittenen, aufsummiert und durch die analysierte Gesamtfläche aller Bilder geteilt (Vgl. Kapitel 2.5.2.1). Aus den kristallinen bzw. amorphen Anteilen aller Bilder wurde dann der Mittelwert und die Standardabweichung des kristallinen und des amorphen Anteils bestimmt. Als kristalliner Anteil wird im Folgenden nur der Anteil der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen für Proben mit kurzen Temperzeiten bezeichnet, da, wie in Kapitel 2.4.3 und 2.5.2.2 dargestellt, bei höheren Temperaturen Mikrokristallite auftreten, und dann der Grad der Kristallisation des umgebenden Materials nicht festgestellt und daher nicht quantitativ erfasst werden kann. Im Fall der 1073 K Reihe zeigte sich beispielsweise, dass Mikrolithe ab einer Laufzeit von 7 h deutlich sichtbar, jedoch vorher schon zu erahnen sind, und die Matrix bereits ab 9-10 h Temperzeit vollkristallin zu sein scheint (s.a. Tab. 2.1).

In Abbildung 2.25 ist die Entwicklung der kristallinen Strukturen der 1073 K Reihe abhängig von der Laufzeit des Experiments dargestellt. Die zugehörigen Daten entsprechen der Auswertung der AFM und der REM Bilder und werden durch unterschiedliche Symbole dargestellt.

Für kurze Temperzeiten (< 5 h) liegt der Anteil kristalliner Sphärolite und pyramidaler Strukturen bei etwa 5 - 10 % der Gesamtoberfläche der Probe. Mikrolithe sind in diesem Stadium gemäß der SEM bzw. AFM Bilder nur zu erahnen und können nicht eindeutig als kristallines Material identifiziert werden, d.h. der gesamte kristalline Anteil der Probe setzt sich aus dem Anteil kristalliner Sphärolite und pyramidaler Strukturen zusammen. Mit steigender Dauer der Experimente erwartet man einen Anstieg des kristallinen Anteils, jedoch stagniert der Anteil der Sphärolite und pyramidalen Strukturen dieser Probe auf einem konstanten Level zwischen 5 und 25 %. Nach einer Laufzeit von 8 h sind in der Matrix deutlich längliche Strukturen erkennbar (Abb. 2.10). Der Beitrag dieser Mikrolithe kann nicht quantifiziert werden, es ist aber

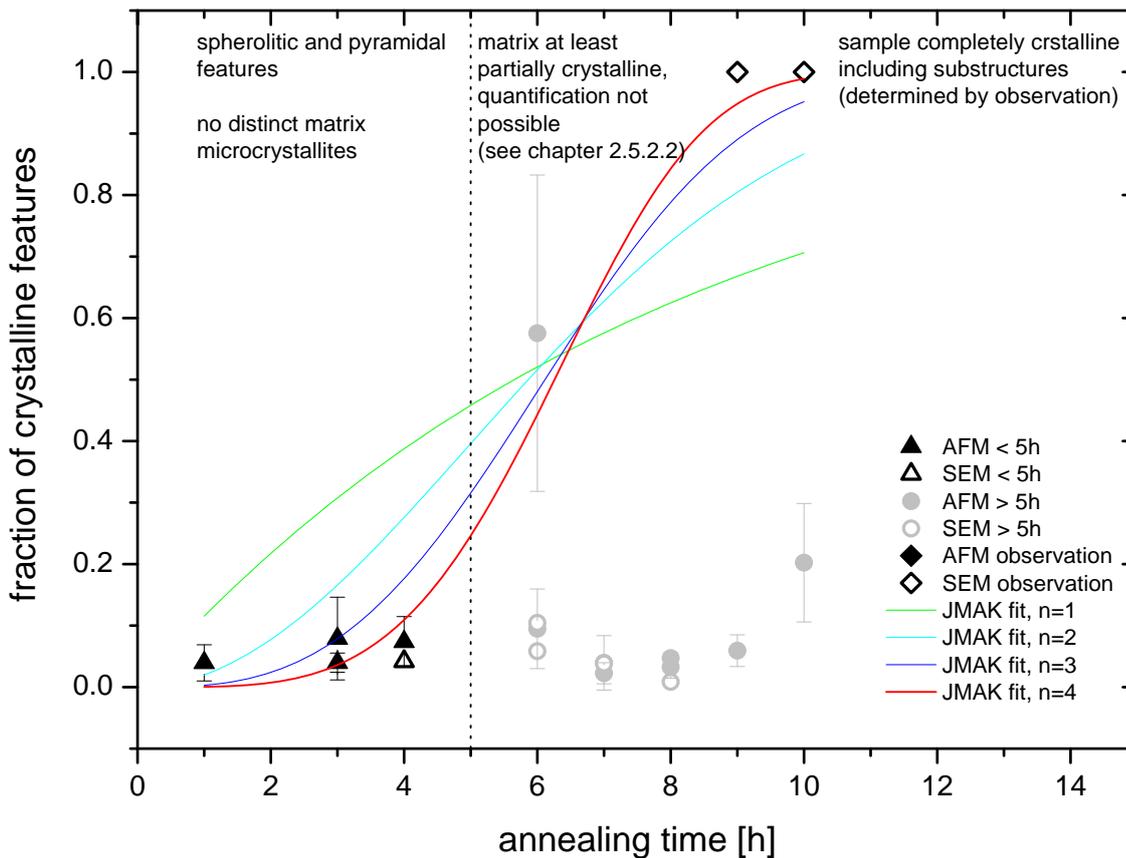


Abb. 2.25: Crystalline fraction, comprising spherulitic and pyramidal features, illustrated for 1073 K. Data derived from quantitative evaluation of AFM images are labelled with filled symbols and those from SEM images are labelled with open symbols. Only black data points with short annealing times (≤ 5 h) were fitted using the JMAK function. Grey symbols label data points at which the matrix is at least partially crystalline, but quantification is not possible; not used for fit of the JMAK function.

klar, dass der kristalline Anteil höher als der Anteil der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen alleine ist (Abb. 2.10). Ob die Proben bereits vollkristallin sind oder nicht, kann bei dieser Temperzeit nicht definitiv geklärt werden. Spätestens jedoch bei Proben mit Laufzeiten von ≥ 10 h ist aus den AFM und REM Bildern ersichtlich, dass die Proben vollkristallin sind (siehe Kapitel 2.4.2). Daher ist der Anteil der kristallinen Fläche an der Gesamtfläche gleich 1 (Abb. 2.25).

Abb. 2.25 zeigt ebenfalls vier verschiedene JMAK Funktionen, mit variablen Werten für $n = 1$ bis 4. Für jeden n -Wert wurde ein *least-square-fit* mit zuverlässigen Daten (< 5 h Temperzeit, bzw. dem Wert 1 bei 9 und 10 h) durchgeführt, d.h. der Parameter

Tabelle 2.4: Fraction of spherulitic and pyramidal features, derived from AFM and SE imaging for the 1073 K series.

annealing time [h]	sample name	AFM		SEM	
		crystalline fraction	std dev	crystalline fraction	std dev
1	042	0.04	0.03	---	---
3	043	0.04	0.02	---	---
3	044	0.08	0.07	---	---
4	037	0.07	0.04	0.04	n.d.
6	012	---	---	0.06	n.d.
6	050	0.10	0.07	0.10	n.d.
6	064	0.58	0.26	---	---
9	116 & 117	samples fully crystalline			
10	019 & 051				

A wurde optimiert. Es zeigt sich deutlich, dass - obwohl eine Datenlücke zwischen 6 und 8 h Temperzeit besteht - ein steiler Anstieg der Kurve nur mit dem höchsten Parameter $n = 4$ erreicht werden kann.

Bei Proben mit einer Laufzeit von < 5 h ist eine sehr feine, granulare Matrix zwischen den sphärolithischen und pyramidalen Strukturen zu erahnen, welche spätestens nach einer Laufzeit von 6 h deutlich erkennbar ist (Abb. 2.9). Mit weiter fortschreitenden Laufzeiten der Proben wird die Kristallisation der Matrix durch die Ausbildung feiner länglicher Strukturen zwischen den sphärolithischen und den pyramidalen Strukturen sichtbar, wie z.B. bei Proben nach einer Laufzeit von 8 h bei 1073 K (Abb. 2.10). Ein Artefakt der Bildgebung kann ausgeschlossen werden, da die Strukturen bei doppelter Vergrößerung die doppelte Größe aufweisen.

2.6.4.1 Die Anzahl der Strukturen pro Flächeneinheit

Im Folgenden wird die Anzahl der sphärolithischen und pyramidalen kristallinen Strukturen pro Flächeneinheit betrachtet.

Wie in Abb. 2.25 gezeigt, liegt für Proben der 1073 K Versuchsreihe mit Laufzeiten zwischen 5 und 10 h der Anteil der sphärolithischen und pyramidalen kristallinen Strukturen relativ konstant bei etwa 10-20% der Gesamtoberfläche. Da die Größe dieser Strukturen anwächst, impliziert dies zugleich eine Abnahme der Anzahl der Strukturen. Im konkreten Fall der 1073 K Reihe ist dies in Abb. 2.26 gezeigt: die zu Beginn der Kristallisation, hier nach 3h Laufzeit, präsenten elliptischen Strukturen treten zunächst sehr zahlreich auf (Abb. 2.26 a). Kurz danach, nach einer Laufzeit von 4 h, ist die Anzahl der Strukturen pro Flächeneinheit nur noch etwa ein Viertel so hoch.

Weitere 2 Stunden später hat sich die Anzahl nochmals halbiert. Bei längeren Laufzeiten ($t > 6$ h) reduziert sich die Anzahl der Strukturen pro Flächeneinheit geringfügig, bleibt jedoch auf einem stabilen Niveau. Wie im vorigen Abschnitt diskutiert, läßt sich der außergewöhnlich hohe Wert bei 6 h mit der Vielzahl der mit hoher Vergrößerung aufgenommenen Bilder und dem daraus folgenden relativ geringen analysierten Teil der Oberfläche, erklären.

Die pyramidalen Strukturen scheinen sich nur mit kurzer Verzögerung nach den sphärolithischen Strukturen zu bilden (erstes Auftreten der sphärolithischen Strukturen nach 3 h, erstes Auftreten der pyramidalen Strukturen nach 6 h), jedoch mit einer wesentlich geringeren Bildungswahrscheinlichkeit bzw. mit einer geringeren Anzahl als die elliptischen Strukturen (Abb. 2.26 b). Auch ihre Anzahl pro Flächeneinheit reduziert sich mit steigender Laufzeit der Proben, jedoch ist der Abfall der Anzahl nicht so stark wie bei den sphärolithischen Strukturen.

In Abbildung 2.26 c ist die Summe beider Strukturen pro Flächeneinheit in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Der Verlauf der skizzierten Kurve ist zu Beginn ($t = 4-6$ h) durch ein Maximum der Anzahl der Strukturen pro Flächeneinheit geprägt, gefolgt von einem leichten Abstieg, der in einen steileren Abstieg übergeht und für längere Laufzeiten ($t > 8$ h) stagniert.

In Abbildung 2.26 d wird eine skizzierte Modellkurve für den erwarteten Verlauf der Anzahl der Strukturen pro Flächeneinheit gezeigt. Dabei steigt die Anzahl der Strukturen zu Beginn der Kristallisation stark an ($t < 2$ h), gefolgt von einem Maximum (hier $t = 2$ h) und einem steilen Abstieg, gefolgt von einer Stagnation der Flächendichte der Strukturen für lange Laufzeiten (ab etwa $t > 5-6$ h).

Gemäß dem theoretischen Modell ist der anfängliche Anstieg der Flächendichte der Strukturen hauptsächlich durch die Keimbildung (engl. *nucleation*) dominiert und nach dem Maximum ist der dominierende Prozess das Keimwachstum (engl. *grain growth*); Abb. 2.26 d. Detailliertere Ausführungen zur Theorie sind z.B. Fokin et al. (2005) zu finden.

Im Vergleich mit der Theorie kann bei mittleren Temperaturen, wie hier $T = 1073$ K, der erste steile Anstieg der Flächendichte nicht abgebildet werden, wahrscheinlich da die ersten zahlreichen Keime unterhalb der Detektionsgrenze liegen. Für hohe Temperaturen, z.B. 1123 K, laufen die Keimbildung und das anschließende Keimwachstum so schnell ab, dass nur der abfallende Teil der Modellkurve im Experiment beobachtbar ist (siehe Abb. im Anhang). Bei niedrigen Temperaturen gilt, je niedriger die Temperatur, desto schwieriger ist es die ersten Strukturen auf der Probenoberfläche zu erkennen bzw. ihre Form zu unterscheiden (siehe Kapitel 2.5.1).

Die zuverlässige Bestimmung der Flächendichten beider Strukturen bei niedrigen Temperaturen und kurzen Temperzeiten sind also limitiert durch die Detektionsgrenze der verwendeten Methoden.

Die Beobachtungen dieser Arbeit verdeutlichen den Zusammenhang zwischen fortschreitendem kristallinen Anteil einer Probe, Größe der grobkörnigen kristallinen Strukturen und der Anzahl der Strukturen pro Flächeneinheit.

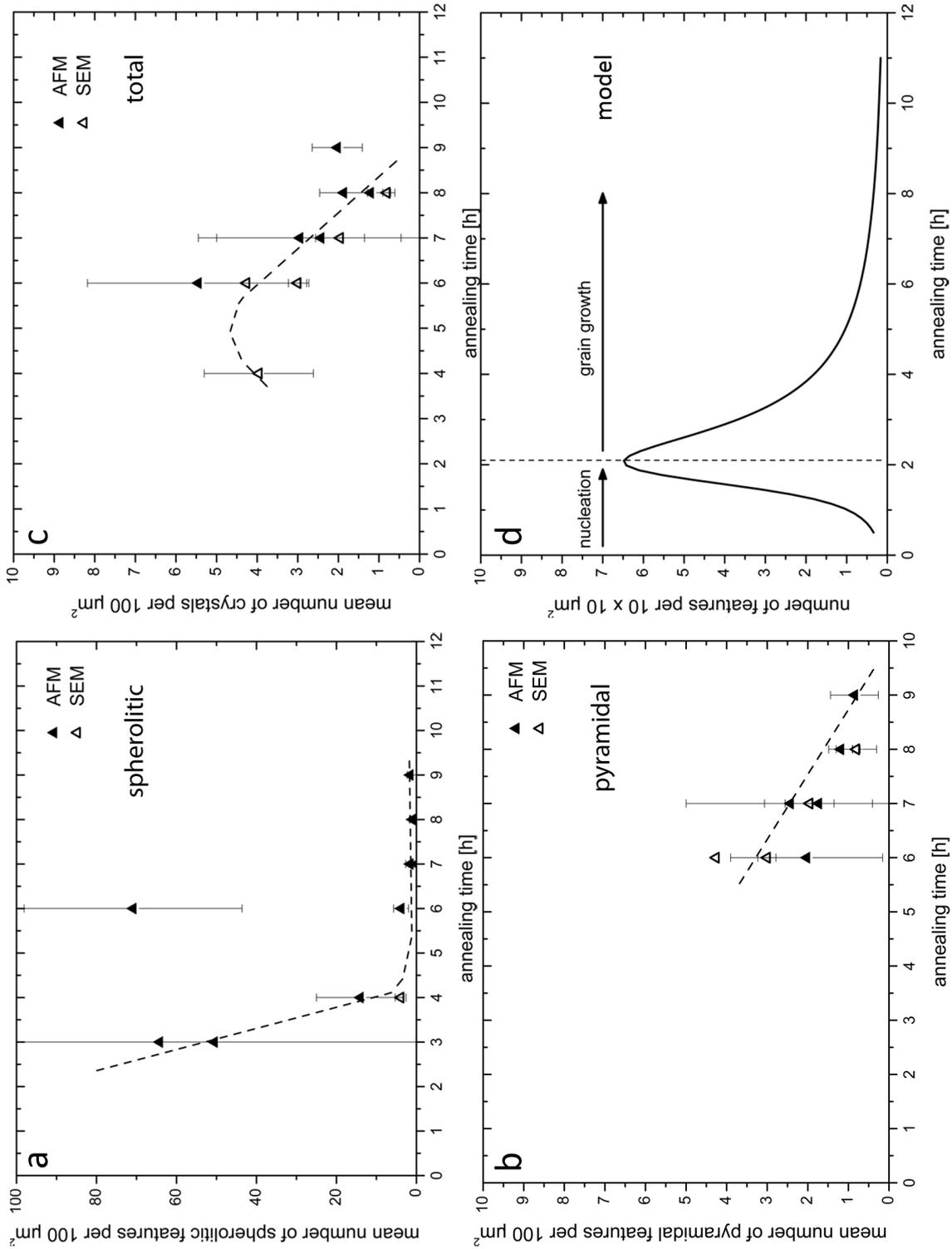


Abb. 2.26: Mean number of crystals per $100 \mu\text{m}^2$; spherulitic (a), pyramidal (b) and sum of spherulitic and pyramidal features (c) for samples annealed at 1073 K. Filled symbols label data derived from AFM imaging, open symbols label those derived from SE imaging.

2.6.5 Der Fit des kristallinen Anteils der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen einer Probe mit der JMAK-Gleichung

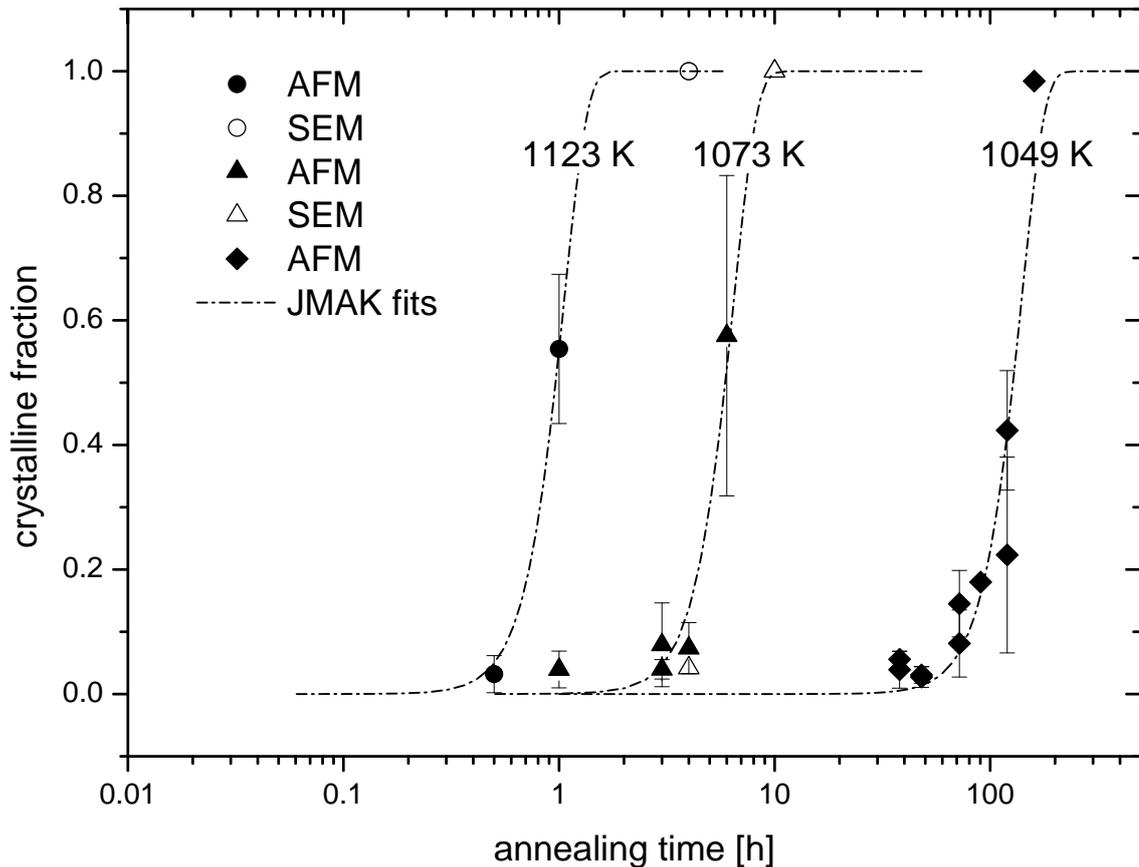


Abb. 2.27: Crystalline fraction, comprising spherulitic and pyramidal features, illustrated for three different temperature series 1123, 1073 and 1049 K, respectively. Filled symbols represent data points derived from AFM imaging, open symbols those from SE imaging. Symbols at a value of 1 without error bars describe samples that were identified as completely crystalline. The JMAK function was used for the fits. Selection of data points and fit, see chapter 2.6.4. and fig. 2.27.

Durch die JMAK-Gleichung kann die isotherme Transformation einer Phase in eine zweite beschrieben werden (siehe Kapitel 2.5.3). In dieser Arbeit werden diese Phasen durch den amorphen bzw. kristallinen Anteil an der Gesamtoberfläche der Probe repräsentiert. In Abbildung 2.27 ist der JMAK-Fit des kristallinen Anteils einer Temperaturserie für drei verschiedene Temperaturen aufgetragen: 1123 K, 1073 K und 1049

K. Die Auswahl der Daten erfolgte wie im vorherigen Kapitel durch den direkten Vergleich zwischen dem numerischen Wert des kristallinen Anteils der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen einer Probe und der Beobachtung. Zeigte die Matrix eine deutliche Körnung, so wurden die entsprechenden Datenpunkte nicht bei der Anpassung der JMAK-Gleichung berücksichtigt. Die zugehörigen Daten sind in Tabelle 2.7 aufgelistet; eine vollständige Tabelle, auch mit den hier nicht berücksichtigten Werten, befindet sich im Anhang.

Für hohe Temperaturen ist die Fitkurve im wesentlichen durch die ersten Datenpunkte bei kurzen Laufzeiten und durch die vollständige Kristallisation der Probe definiert. Wie in Abb. 2.27 zu sehen ist, zeigt der Fit die vollständige Kristallisation bereits nach einer Laufzeit von 1-2 h an. Die Differenz zwischen den gemessenen und den berechneten Werten ist ein Folge der experimentellen Beschränkung auf eine (endliche) Anzahl von Messungen, welche eine kontinuierliche Nachverfolgung der Kristallisation mit diesen Methoden (AFM und REM) ausschließen.

Da die Kristallisation umso langsamer fortschreitet, je niedriger die Temperatur ist, kann auch der Fit durch mehrere Datenpunkte fixiert werden. Wie in Kapitel 2.6.5 beschrieben, wird er für die 1073 K Reihe durch den Anstieg des kristallinen Anteils einer Probe am Beginn der Kristallisation und den vollkristallinen Zustand definiert.

Bei noch niedrigeren Temperaturen, hier $T = 1049$ K, kann zwar der Fit durch wesentlich mehr Datenpunkte belegt werden, da die Kristallisation langsamer vorschreitet, jedoch sind hier die Unsicherheiten bei der Bestimmung der einzelnen Strukturen zu berücksichtigen (siehe Kapitel 2.5). Doch diese Genauigkeit ist für den Fit ausreichend, wie in Abb. 2.27 zu sehen ist, da die Steigung der Kurve zu Beginn mit zahlreichen Datenpunkten gut belegt ist und den Fit somit vollständig definiert. Folgt man den Meßpunkten, dann ist die vollständige Kristallisation der Probe bereits vor der theoretische berechneten Zeit, die sich aus dem Fit ableiten lässt, erreicht. Doch das steht den Meßergebnissen nicht entgegen, da es bei diesen Proben schwierig ist zu erkennen, ob und damit nach welcher Laufzeit eine Probe vollkristallin ist. Der Fit ist trotzdem zulässig, da der Beginn der Kristallisation durch viele Meß-

Tabelle 2.5: Crystalline fraction, comprising spherulitic and pyramidal features, derived from AFM and SE imaging for the 1123 K, 1073 K and 1049 K series, respectively. Only selected data shown here; complete table - see appendix - further explanation, see text.

1123 K				
annealing time [h]	AFM		SEM	
	crystalline fraction	std dev	crystalline fraction	std dev
0.5	0.03	0.03	---	---
1	0.55	0.12	---	---
4	1	0	1	0
4	1	0	1	0

1073 K				
annealing time [h]	AFM		SEM	
	crystalline fraction	std dev	crystalline fraction	std dev
1	0.04	0.03	---	---
3	0.04	0.02	---	---
3	0.08	0.07	---	---
4	0.07	0.04	0.04	0.00
6	0.58	0.26	---	---
10	1	0	1	0

1049 K				
annealing time [h]	AFM		SEM	
	crystalline fraction	std dev	crystalline fraction	std dev
38	0.04	0.03	---	---
38	0.06	0.01	---	---
48	0.03	0.01	---	---
48	0.03	0.02	---	---
72	0.15	0.05	---	---
72	0.08	0.05	---	---
90.34	0.18	0.00	---	---
120	0.22	0.16	---	---
120	0.42	0.10	---	---
160	0.98	0.01	---	---

punkte gut definiert ist. Eine Diskussion anhand von Literatur sowie eine Einordnung bzw. Deutung der Ergebnisse erfolgt im nächsten Kapitel.

2.7 Weitergehende Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenanalyse

Da die Ergebnisse der quantitativen Auswertung aufeinander aufbauen, erfolgte eine kurze Diskussion dieser Teilschritte bereits im vorigen Kapitel. In diesem Kapitel wird die Diskussion der Ergebnisse weitergeführt und vertieft, sowie mit der Literatur verglichen.

Für die hier verwendeten dünnen PLD Filme gibt es kaum Referenzen, welche sich mit all ihren Aspekten, z.B. optische, strukturelle und thermische Eigenschaften, auseinandergesetzt haben. Hier bieten Gläser und Gele mögliche Analogmodelle, da sie den PLD Filmen in vielen Eigenschaften gleichen. Sie sind amorph, erstarren aus einer Schmelze, einer flüssigen Phase oder einer Plasmaphase. Sie befinden sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht (nichtergodischer Zustand) und können als „gefrorene, unterkühlte Flüssigkeit“ bezeichnet werden. Durch das Abschrecken findet bei Gläsern, Gelen und PLD Filmen vor dem Erstarren keine Keimbildung statt.

2.7.1 Die Entwicklung der Morphologie der Probenoberfläche

Die Oberfläche beschichteter Proben, die noch nicht getempert wurden, ist flach bzw. schwach gewölbt. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen von Schmidt und Frischat (1997), die Oberflächen von unbehandelten $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ Gläsern untersucht haben.

Bereits nach kurzen Laufzeiten der Experimente (2.5-3 h bei 1073 K) treten die ersten Strukturen mit einer elliptischen Grundfläche und einer zentralen Erhöhung auf. Die Absenkung des sie umgebenden Materials konnte z.B. auch bei der Kristallisation von dünnen Silizium-Filmen auf einem SiO_2 Substrat beobachtet werden (Wakayama et al. 1999) und auch Hobbs et al. (1998) merken an, dass sich bei der Kristallisation von Polymeren das amorphe Material vor der Kristallisationsfront absenkt.

Die ersten sphärolithischen Strukturen sind flach und leicht abgesenkt gegenüber

der Filmoberfläche. Sie bestehen aus radialstrahligen, faserigen Filamenten, die teilweise stark an Dendriten erinnern. Sie wachsen sehr schnell und bei den meisten Kristallen kann der Ursprung der Filamente auch dem Ursprung der Kristallisation, also dem Keim, zugeordnet werden. Dies deutet darauf hin, daß nach der Bildung des ersten Kristallits dieser in alle Richtungen im Film wächst. Aus den TEM-Aufnahmen geht hervor, dass der Kristall in alle Richtungen wächst. Da der Film jedoch nur eine Dicke von rund 150 nm aufweist, ist anzunehmen, dass der Kristall das amorphe Material in axialer Richtung relativ schnell konsumiert und fortan in lateraler Richtung weiter wächst, was einem zweidimensionalen Wachstum entspricht (Wang und Vlassak 2006).

Die pyramidalen Strukturen ragen aus der Filmoberfläche hinaus und haben glatte Kristallflächen. Aus den TEM Aufnahmen folgt, dass die einzelnen Kristalle auf der Oberfläche des dünnen Films sitzen und nach unten in den Film wachsen. Daraus läßt sich ableiten, dass sich der Keim dieses Kristalls auf oder nahe unter der Filmoberfläche befinden muß. Durch die Aufnahme von Elektronenbeugungsbildern kann auch gezeigt werden, dass die Kristalle Einkristalle und keine polykristallinen Agglomerate sind, die in eine (immer noch) amorphe Matrix eingebettet sind. Dadurch ist die Akkretion von Material hauptsächlich auf die Unterseite des Kristalls beschränkt, dennoch ist auch ein Wachstum in die Höhe, also aus dem Film heraus beobachtbar.

2.7.2 Interpretation der Entwicklung der unterschiedlichen Strukturen

Die ersten Strukturen sind rundliche Erhebungen, die keine bestimmte Geometrie oder Ausformung zeigen. Es ist wahrscheinlich, dass es sich dabei um die ersten sichtbaren Kristalle handelt, die Vorläufer der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen sind, welche sich aus dem dünnen, amorphen Film bilden. Ihr unterschiedliches Aussehen deutet auf eine individuelle Entwicklungsgeschichte hin.

Die Morphologie beider Strukturen ist abhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit. Roskosz et al. (2005) zeigen, dass die aus „*highly supercooled aluminosilicate*

liquids“ gebildeten Kristalle entweder ein sphärolithisches oder ein idiomorphes Aussehen haben. Sie leiten aus dem unterschiedlichen Aussehen ab, dass die idiomorphen Kristalle in einem relativ langsamen Kristallisationsprozess gewachsen sind und die sphärolithischen sehr schnell gewachsen sind (z.B. Faure et al. 2003).

Nach den Experimenten von Wang und Vlassak (2006) über die Kristallisation von dünnen Filmen aus NiTi Legierungen, ist das sphärolithische Aussehen der Strukturen, also die radiale Anordnung der Filamente, ein Resultat des raschen Wachstums an deren äußeren Rändern. Zusätzlich finden an den äußeren Rändern, der Kristallisationsfront, sekundäre Keimbildungsprozesse statt, welche sich dann zu polykristallinen Bereichen entwickeln. Die Orientierung dieser Bereiche, welche die Filamente bilden, ist beliebig, aber dennoch entlang einer Hauptrichtung (Hobbs et al. 1998). In ihren Experimenten beobachten Hobbs et al. (1998) ein lineares Wachstum einzelner Filamente in Vorwärtsrichtung. Hobbs et al. (1998, 2001) geben das Wachstum in nm/s an, in dieser Arbeit wurde das Wachstum von Flächen pro Zeit bestimmt. Ausgehend von einer kreisförmigen Geometrie der Strukturen folgt, dass der Radius $r \propto \sqrt{area}$ ist. Unter Berücksichtigung dieser Proportionalität stimmen die Ergebnisse der Größenentwicklung der unterschiedlichen Strukturen als Funktion der Temperzeit aus dieser Studie qualitativ mit denen aus der Literatur überein.

Aus dem Vergleich der sphärolithischen Strukturen aus NiTi Legierungen mit denen der dünnen PLD Filme lässt sich folgern, dass sowohl die Diffusion der Magnesiumionen als auch die Ausrichtung der SiO₄-Tetraeder für ein gerichtetes Wachstum von Olivineinkristallen zu langsam sind.

Das im Vergleich mit den sphärolithischen Strukturen relativ langsame Wachstum der pyramidalen Strukturen, ihre Lokalisation nahe oder an der Filmoberfläche und die (fast) idiomorphe Ausformung, sowie die Anlagerung von Material an der Kristallunterseite, führen zur Ausbildung von Einkristallen. Es ist daher wahrscheinlich, daß das Wachstum der pyramidalen Strukturen ein diffusionskontrollierter Wachstumsprozess ist.

Je größer die Kristalle wachsen, desto mehr des verbleibenden amorphen Ma-

terials konsumieren sie. Auch in dieser Entwicklungsphase finden sowohl Keimbildung als auch Keimwachstum statt, was zu einer sukzessiven Kristallisation der Matrix führt (z.B. Wang und Vlassak 2006). Ab einer bestimmten Dichte der Strukturen berühren sie sich nicht nur, sondern behindern sich auch gegenseitig beim Wachsen, was z.B. bei der Kristallisation von dünnen Silizium Filmen (Schoenfeld et al. 1994) oder $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ Gläsern (Schmidt und Frischat 1997) beobachtet werden konnte. In diesem Stadium beginnen sich die kristallinen Domänen sogar gegenseitig zu überwachsen, so lange, bis alles amorphe Material konsumiert ist, danach stagniert ihr Wachstum (Harron et al. 1996). Nach noch längeren Laufzeiten der Experimente kann man beobachten, wie die Domänen miteinander verschmelzen (Rietmeijer et al. 2002) und die Topographie der radial angeordneten Filamente der sphärolithischen Strukturen verschwimmt und flacher wird. Der dünne Film relaxiert.

Lässt man die Proben noch länger temporn, dann wachsen aus der Oberfläche Kristalle mit einer deutlich sichtbaren Schichtung heraus. Nozawa et al. (2009) berichten von ähnlichen Strukturen, die sie auf kleinen Stückchen von zerstoßenem Material des Allende Meteoriten abgebildet haben. Sie stellen daraus eine Theorie über einen *Vapor-Liquid-Solid growth mechanism* auf, die besagt, dass die Kristalle durch das Anlagern von Atomen und Molekülen eines kondensierten Tropfen wachsen und nicht durch das Anlagern von Teilchen aus der umgebenden Gasphase. Unter der Annahme, dass der Tropfen als Reservoir dient, der die nötigen Bausteine zum Wachsen des Kristalls enthält, dann ist das vergleichbar mit der amorphen Phase der dünnen Filme, die in den Experimenten dieser Studie verwendet wurden.

2.7.3 Das Wachstum der Strukturen - begrenzende Faktoren?

Die Wachstumsgeschwindigkeit der kristallinen Strukturen ist eine Funktion der Zeit und der Temperatur. Bei hohen Temperaturen ($T > 1098 \text{ K}$) wachsen beide Strukturen sehr schnell, doch je niedriger die Tempertemperaturen sind, desto langsamer wachsen sie

Die Fragen, die sich stellen sind: Wann und wo beginnt die Kristallisation? Was sind

die begrenzenden Faktoren z.B. der Wachstumsgeschwindigkeit? Und was bestimmt das Auftauchen der Strukturen?

Unter der Annahme einer homogenen Verteilung der Magnesium-, Silizium- und Sauerstoffatome im unbehandelten Film, sind überall alle Komponenten zur Bildung der ersten Einheitszelle eines Olivins (Mg_2SiO_4) vorhanden. Wie z.B. die Diffusionsexperimente von *thin film diffusion couples*, zwei durch einen amorphen dünnen Film getrennte Substrate unterschiedlicher Zusammensetzung, zeigen, sind die Diffusionsraten von Magnesium beim anschließenden Tempern, und somit dem Auskristallisieren des Films, sehr hoch (Dohmen et al. 2007). Der Radius eines Magnesiumatoms ist relativ klein, daher ist es sehr beweglich, d.h. es kann schnell diffundieren, was zu hohen Diffusionsraten führt. Neben der Diffusion muß auch die Bildung und Orientierung der SiO_4 -Tetraeder berücksichtigt werden. Auch dafür sind sämtliche nötigen Komponenten im unbehandelten Film allgegenwärtig.

Mit dem Einsetzen des Temperprozesses bilden sich die ersten metastabilen Keime, was zu einem lokalen chemischen Ungleichgewicht führt (Berg 1938). Berg hat bei seinen Experimenten herausgefunden, dass die lokalen chemischen Ungleichgewichte je nach Lokalisation unterschiedlich stark sind. Ein besonders starkes Ungleichgewicht herrscht an Kristallkanten.

Die Transformation des amorphen in kristallines Material ist mit einer Reduzierung des Volumens verbunden. Unter der Annahme, dass die Dichte des unbehandelten dünnen Films mit Forsteritzusammensetzung mit der von Gläsern mit Forsteritzusammensetzung vergleichbar ist, kann die Volumenänderung durch die Kristallisation abgeschätzt werden. Nach Kohara et al. (2004) ist die Dichte des Forsteritglases 2.92 g/cm^3 und das Molvolumen 48.18 cm^3 , wogegen die Dichte des kristallinen Forsterits 3.12 g/cm^3 bei einem Molvolumen von 43.79 cm^3 beträgt. Daraus folgt, dass das Volumen bei der Kristallisation um etwa 9% abnimmt. Die durch diesen Prozess hervorgerufene Volumenänderung kann, für sich betrachtet, starke innere Spannungen hervorrufen. Doch auch im Film und den Kristallen selbst gibt es innere Spannungen. Sowohl durch Verzerrungen des Kristallgitters als auch durch innere Spannungen im

Film oder auch in den Kristallen kann die Bildung neuer Keime herbeigeführt werden. Es ist bisher noch unklar, ob diese Verzerrungen und Spannungen auch einen Einfluß auf die Diffusion haben und wenn ja, wie groß dieser ist.

Theoretische Überlegungen, wie z.B. die von Hoffman und Miller (1989) zeigen, dass Verzerrungen des Kristallgitters eine dramatische Absenkung des Schmelzpunktes bewirken können. Auch wenn die hier ausgeführten Experimente sog. *sub-solidus*-Experimente sind, also unterhalb des Schmelzpunktes von Forsterit ausgeführt werden, kann man einen Einfluß von Verzerrungen des Kristallgitters auf das Kristallisationsverhalten nicht ausschließen (Rao und Sunandana 2008).

Ein oft vernachlässigter Effekt ist der Wärmeaustausch an der Kristallisationsfront. Matsuoka und Garside (1993) zeigen mit Hilfe theoretischer Simulationen von Kristallen, die in Kontakt mit einer Flüssigkeit stehen, dass der für kinetische Berechnungen verwendete Stoffaustauschkoeffizient (engl. *mass transfer coefficient*) einen (dimensionslosen) Temperaturanstieg an der Phasengrenze berücksichtigen muß, der durch die freiwerdende Kristallisationswärme und den konvektiven Wärmeaustausch hervorgerufen wird, und dass die Richtung der frei gewordenen Wärme bei exothermen Reaktionen immer entgegengesetzt zur Richtung des Massetransports ist. So kann die an der Kristallisationsfront freiwerdende Wärme lokal zu einer signifikant höheren Temperatur führen als die von außen einwirkende Temperatur. Für einige Parameter, wie z.B. die Keimbildungswahrscheinlichkeit, könnte eine lokale Erhöhung der Temperatur eine signifikante Größe darstellen (Al-Jabbouri 2002).

2.7.4 Die Grenze zwischen Substrat und dünnem Film

Aus den TEM-Untersuchungen geht hervor, dass die einzelnen pyramidalen Kristalle auf der Filmoberfläche oder kurz darunter sitzen und nach unten und zur Seite wachsen. Ebenso wie bei Wang und Vlassak (2006) konnte auch hier keine heterogene Keimbildung an der Grenzfläche zwischen Substrat und dünnem Film beobachtet werden. Die Kristallisation scheint also unabhängig vom verwendeten Substrat zu sein, was auch durch die Experimente von Kamitsuji et al. (2005a) und Kimura et al.

(2008) unterstützt wird. Bei beiden Experimenten wurden amorphe Sol-Gel Körnchen auf einem Cu-Gitter durch den Elektronenstrahl eines TEM aufgeheizt und dadurch kristallisiert. Die Kristallisation beginnt an der Oberfläche der Körnchen, wobei das Innere des Körnchens zunächst amorph bleibt. Dann wandert die Kristallisationsfront von außen nach innen und das ganze Körnchen kristallisiert.

Ein Einfluß des Substrats auf den Kristallisationsprozess kann daher ausgeschlossen werden.

2.7.5 Die Interpretation des JMAK-Fits

In Kapitel 2.6.5 wurde der kristalline Anteil der Proben aus den Aufnahmen des AFM und des REM bestimmt, als Funktion der Temperzeit für die verschiedenen Temperaturserien geplottet und ein Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) –Fit an die Daten angepasst. Diese Vorgehensweise ist auch in der Literatur beschrieben worden, z.B. durch Riello et al. (2001), die den kristallinen Anteil von Glaskeramiken aus dem $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System mittels Rietveld Analysen bestimmt und mit Hilfe einer „Avrami-ähnlichen“ Funktion gefittet haben. Auch Murata et al. (2007) verwendeten die JMAK-Gleichung, um den kristallinen Anteil ihrer Probe, den sie durch IR Spektroskopie bestimmt haben, abzuschätzen. Analog dazu wurden von den für diese Arbeit präparierten Proben der kristalline Anteil aus den AFM und REM Bildern bestimmt, für jede Temperaturserie als Funktion der Zeit dargestellt und mit der JMAK-Gleichung gefittet (siehe Abbildungen in Kapitel 2 und im Anhang).

Wie in Kapitel 2.5.3 präsentiert, beschreibt die JMAK-Gleichung die isotherme Umwandlung von einer Phase in eine zweite Phase. Auf Basis von theoretischen Überlegungen (z.B. Li et al. 2007; Rivera-Rodriguez et al. 2004; Weinberg et al. 1997) folgt, dass der Avrami-Exponent n für einen dünnen Film, der in einem 2D bzw. 3D Kristallisationsprozess wächst, einen Wert von 3 bis 4 annehmen muß. Geeignete JMAK-Modelle können sowohl schnelle, fast instantane Kristallisationsprozesse bei hohen Temperaturen (z.B. $T = 1123 \text{ K}$) beschreiben, als auch mittlere und langsamere Kristallisationsprozesse (Abb. 2.27).

Die Anpassung der JMAK-Funktion an die Messwerte zeigte die beste Übereinstimmung für den Avrami-Exponenten $n = 4$. Dieser stellt jedoch eine Mischung der Exponenten verschiedener Prozesse dar, und es wurde auch keine Unterscheidung von Kristallisationsprozessen sphärolithischer, pyramidalen Strukturen und umgebender Matrix (Mikrolithe) gemacht, bei denen ja Unterschiede hinsichtlich des Wachstums (z.B. Diffusions- versus grenzflächengesteuert) auftreten können.

Für $n = 4$ gibt es nach Gleichung 2.2 nach Li et al. (2007) nur eine Kombination von Parametern, woraus folgt, dass es sich bei der hier beobachteten Kristallisation um ein lineares Wachstum mit kontinuierlicher Keimbildung mit einer konstanten Keimbildungsrate und einem dreidimensionalen Kristallwachstum handelt. Das heißt, dass die Keimbildung kontinuierlich während des gesamten Kristallisationsprozesses stattfindet und die Keimbildungsrate dabei konstant bleibt und nicht eine feste Anzahl Keime zu Beginn der Kristallisation gebildet werden, die dann ohne weitere Keimbildung wachsen können. Das Wachstum der kristallinen Strukturen ist (Flächen-) linear und erfolgt in alle drei Raumrichtungen.

Der scheinbare Widerspruch zwischen dem 2D und dem 3D Wachstum resultiert wahrscheinlich aus der „Mischung“ der sphärolithischen, pyramidalen Strukturen und der Mikrolithe, deren Kristallisation nicht unabhängig betrachtet wurde.

Der Kristallisationsprozess setzt sich also aus zwei Prozessen zusammen, der Keimbildung und dem anschließenden Keimwachstum.

2.7.6 Der Beginn der Kristallisation

Die Zeitverzögerung zwischen dem Start des Experiments, also dem Zeitpunkt ab dem die Probe die Tempertemperatur erreicht hat, und den ersten detektierbaren Kristallen kann gemäß Wei und Gan (2003), die vergleichbare Experimente zur Kristallisation von dünnen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Filmen durchgeführt haben, in drei Abschnitte eingeteilt werden: das Einsetzen der Kristallisation („*onset*“), die Keimbildung („*nucleation*“) und das Keimwachstum („*grain growth*“). Dabei ist „*onset*“ die Zeit, in der sich die ersten Quasi-Kristalle bilden, d.h. eine große Anzahl metastabiler Keime, von denen

jedoch nicht alle zu wachsen beginnen, denn einige von ihnen lösen sich auch wieder auf oder verwachsen mit anderen Quasi-Kristallen. Doch dieser Abschnitt existiert nur dann, wenn die Probe nicht schon vor dem Tempern Mikrokristallite oder Pseudo-Keime enthält.

3 Die qualitative und quantitative Analyse der dünnen Filme mit Forsteritzusammensetzung mittels Infrarotspektroskopie

3.1 Einleitung

In diesem Teil der Arbeit werden die für die quantitative Auswertung der Infrarotspektren (IR Spektren) von getemperten dünnen Filmen mit Forsteritzzusammensetzung neu entwickelten Protokolle vorgestellt.

Er beinhaltet eine detaillierte Beschreibung der Verarbeitung der einzelnen Spektren, einschliesslich ihrer Normierung, der Basislinienkorrektur (engl. *baseline correction*) und der Entfaltung (engl. *deconvolution*) durch das Anpassen (engl. *fitting*) der auftretenden Banden. Daraus ergibt sich die Höhe bzw. Intensität der einzelnen Banden als Funktion der Temperzeit und -temperatur, woraus dann der Beginn der Kristallisation als Funktion der Temperzeit für jede Temperaturserie bestimmt und die Aktivierungsenergien berechnet werden. Dabei wird der Beginn der Kristallisation alleine durch die IR Spektren bestimmt. Die Kombination der Ergebnisse aus den IR Messungen mit den Ergebnissen der AFM und REM Untersuchungen erfolgt in Kapitel 4.

Die Probenpräparation und die Temperprozedur wurden bereits in Kapitel 2.2 und 2.3 beschrieben.

3.2 Die Charakterisierung der Proben mittels Infrarotspektroskopie

Von allen Proben wurden vor und nach dem Tempern Infrarotspektren (IR Spektren) in Transmission mit einem Bruker Vertex 70 Spektrometer bei Normalbedingungen aufgenommen. Die Proben wurden dabei im mittleren (MIR) und fernen (FIR) Infrarot untersucht.

Die MIR Spektren wurden in einem Wellenzahlbereich von 4000 – 370 Wellenzahlen (Wellenlänge: $\approx 2.5 - 27 \mu\text{m}$) mit einer Auflösung von 4 Wellenzahlen aufgenommen. Dabei wurde ein KBr Strahlteiler und ein RT-DLaTGS Detektor (engl.

Room Temperature Deuterated L- α -Alanine doped TriGlycine Sulphate) verwendet. Die Spiegelgeschwindigkeit betrug 10 kHz und die verwendete Apertur war 4mm. Für die Hintergrundspektren wurden 400 Einzelspektren gemittelt und für die Spektren der Proben 200.

Die FIR Spektren wurden in einem Bereich von 700 – 50 Wellenzahlen ($\approx 14 - 200 \mu\text{m}$) mit einer Auflösung von 4 Wellenzahlen mit einem Silizium Strahlteiler, einem RT-DLaTGS Detektor bei einer Spiegelgeschwindigkeit von 2.5 kHz und einer Apertur von 4 mm aufgenommen. Für die Hintergrundspektren und die Einzelspektren wurden die jeweils in einem Zeitraum von 10 Minuten aufgenommenen Spektren gemittelt.

Der aufgenommene Wellenzahlbereich von MIR und FIR Spektren weist eine Überschneidung von 330 Wellenzahlen auf. Mit Hilfe dieser Überschneidung können die MIR und FIR Spektren miteinander verbunden werden. Da die Intensität der Spektren nicht immer genau übereinstimmte, wurden sie vor dem Überlagern normiert. Dazu wurde das konstante Band zwischen 600–620 Wellenzahlen ($\approx 16 \mu\text{m}$) verwendet. Dieses unveränderliche Band stammt vom Silizium Substrat und ist auch nach dem Tempern unverändert vorhanden.

Da das Forsteritspektrum im MIR-Bereich nicht durch die Spektren der umgebenden Gase wie z.B. H_2O , CO , CO_2 überlagert wird, können die Spektren ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen aufgenommen werden. Im Gegensatz dazu muß bei der Aufnahme der Spektren im FIR Bereich die Überlagerung mit den umgebenden Gasen beachtet werden. Um einen standardisierten Meßvorgang zu erhalten, wurde zu Beginn jeder Messung der Deckel der Probenkammer für einige Sekunden geöffnet, um eine völlige Belüftung der Kammer zu gewährleisten. Dann wurde der Deckel wieder geschlossen und das Gerät mit getrockneter Luft gespült. Nach 10 Minuten wurden entweder das Hintergrundspektrum, das Proben- oder Referenzspektrum aufgenommen.

In der folgenden Tabelle 3.1 sind die hier beschriebenen Aufnahmeparameter nochmals kurz zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Technical parameters for MIR and FIR spectra

	MIR	FIR
wavelength range [cm^{-1}]	4000 – 370	700 – 50
wavelength range [μm]	2.5 – 27	14 – 200
resolution [cm^{-1}]	4	4
beam splitter	KBr	Si
detector	RT-DLaTGS	RT-DLaTGS
mirror velocity [kHz]	10	2.5
aperture [mm]	4	4
background scans	400	scans acquired in 10 min
sample scans	200	scans acquired in 10 min

3.2.1 Die Zuordnung der IR Banden anhand von Literaturwerten

Die Zuordnung der IR Banden ist nicht einfach, besonders da die Präsenz oder das Fehlen von Banden, ebenso wie die Intensität der Banden stark von den strukturellen Eigenschaften der individuellen Proben, ihrer Präparation und der Verwendung von (un-) polarisiertem IR Licht abhängt (Tab. 3.2). In Tabelle 3.3 sind die in dieser Arbeit detektierten IR Banden in der ersten Spalte aufgeführt und werden dann mit einer Auswahl von Literaturdaten verglichen, welche im Folgenden näher erläutert werden.

Die meisten der Proben aus den Referenzarbeiten sind im Czochralski-Verfahren gezogene Einkristalle (z.B. Hofmeister 1987; Iishi 1978; Servoin und Piriou 1973 und Sogawa et al. 2006), fein gemörserte Pulver oder zerkleinerte Einkristalle, die in KBr, PE oder Nujolöl eingebettet sind (z.B. Fabian et al. 2001; Hofmeister und Mao 2001; Oeler und Günthard 1969; Paques-Ledent und Tarte 1978) oder fein gemörserte Pulver, die mit einer Diamantstempelzelle (engl. *diamond anvil cell*, *DAC*) zu einem dünnen Film gepresst wurden (z.B. Hofmeister und Mao 2001; Hofmeister et al. 2003; Hofmeister und Pitman 2007).

Tabelle 3.2: IR band assignments of forsterite including literature data. Abbreviations according to Hofmeister 1997: M - translation of one of the Mg cations, T - translation of the SiO₄ tetrahedron, R - rotation of the SiO₄ tetrahedron and ν_1 - symmetric stretching of tetrahedron, ν_2 - symmetric bending of tetrahedron, ν_3 asymmetric stretching of tetrahedron and ν_4 asymmetric bending of tetrahedron. Uncertainties are ± 3 unless noted. Most literature data was given without any uncertainties.

IR bands [cm ⁻¹]	Paques-Ledent & Tarte 1973	Hofmeister 1997	Fabian et al. 2001	Hofmeister 1987	Hofmeister & Mao 2001	Hofmeister & Pirman 2007	Iishi 1978	Oeler & Guentherd 1969	Servoin & Piriou 1973	Sogawa et al. 2006
401		400 - M		400 - B _{2u}			400 - T (Mg z)			
404	Complex translations involving both Mg and Si cations but predominant contribution of the Mg cations	403 - R	406 - T (M z)			403 - R	403 - R (SiO ₄ z)	408 - Mg-O, O-O	404 - ext. SiO ₄ vibr.	403 - B _{3u}
414				410 - B _{1u} & B _{3u}	415 - T(Mg)		412 - T (Mg z)		415 - ν_2	415 - B _{1u}
417		417 - M							416 - ext. SiO ₄ vibr.	416 - B _{2u}
420	Complex translations involving translation of Mg cations and some motion of the SiO ₄ tetrahedron	418 - M		420 - B _{2u}		422 - ν_2	421 or 423 - R (SiO ₄ z)	421 - Mg-O, O-O		
499		498 - ν_2							498 - ν_4	
501		501 - ν_2			500 - T(Mg) + T(SiO ₄)		498 - ν_2		501 - ν_4	502 - B _{3u} or B _{1u}
504	Essentially internal bending modes	504 - ν_2		505 - B _{2u}	505 - T(Mg) + T(SiO ₄)	508 - ν_4	502 - ν_4	507 - Mg-O, O-O	506 - ν_4	506 - B _{2u}
545			543 - ν_4	543 - B _{1u}	544 / 545 - ν_4			540 - Mg-O, O-O		
548		549 - ν_4								
820				825 - B _{2u}	820 - 2T(Mg) or ν_3					
869		875 (#8) - ν_3				890 - ν_3	885 - ν_3	880 - Mg-Mg	871 - ν_3	873 - B _{2u}
889	Internal modes: ν_3 (SiO ₄), ν_1 (SiO ₄)	891 - ν_3								
926			921 - ν_3							
1006		1005 - ν_3								

Zusätzlich zu den experimentellen Daten geben z.B. Iishi (1978), Lam et al. (1990) und Oeler und Günthard (1969) auch aus der Gruppentheorie berechnete Positionen für die IR Banden an. Ein Vergleich der berechneten Banden mit den im Experiment gemessenen Banden zeigt, dass nicht jedes theoretisch berechnete Band auch detektierbar ist. Die Gründe hierfür sind, dass einige der Banden schwach sind oder von anderen Banden überlagert werden, und dass ihre Präsenz auch von der kristallographischen Richtung abhängt.

Eine erste Zusammenfassung und Beurteilung der Literaturdaten bietet Hofmeister (1997), die eine Tabelle mit den gemittelten Positionen der IR Banden aus den Arbeiten von Servoin und Piriou (1973), Iishi (1978) und Reynard (1991) zusammenstellt und auch einen methodischen Vergleich der Arbeiten vornimmt.

Experimente bei denen IR Spektren von Forsterit aufgenommen wurden, dessen Struktur durch die Substitution einzelner Atome durch ihre schwereren Isotope modifiziert wurde (^{18}O anstelle von ^{16}O , ^{26}Mg anstelle von ^{24}Mg und ^{30}Si anstelle von ^{28}Si), zeigen, welche der IR Banden mit welchen strukturellen Schwingungen gekoppelt sind. Besonders wichtig ist das für die mit den M1- und M2-Positionen gekoppelten Schwingungen (z.B. Paques-Ledent und Tarte 1978; Hofmeister 1997), da diese Schwingungen charakteristisch für die unterschiedlichen Silikate sind.

Bei neueren Experimenten wurde der Schwerpunkt der Untersuchungen auf den Einfluss der Form der Probe auf die IR Spektren gelegt (z.B. Jäger et al. 1998, Sogawa et al. 2006). Letztere haben herausgefunden, dass es eine beachtliche Verschiebung um einige Zehntel Mikrometer zwischen den IR Banden von Einkristallen und denen von gemörserten Proben gibt. Auch die Form der Banden ändert sich.

Aufwändigere Experimente, bei denen IR Spektren der gleichen Proben, einmal mit und einmal ohne Einbettungsmedien, aufgenommen wurden (Tamanai et al. 2006) oder die Proben gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlicher Form vergleichen (z.B. Tamanai et al. 2009, Mutschke et al. 2009), kommen zu ähnlichen Ergebnissen.

Die in den Referenzen untersuchten Proben sind nicht direkt mit den in dieser Arbeit präparierten Proben vergleichbar. Erstens sind die Proben aus dieser Studie zu Be-

ginn des Experiments amorph, alle anderen Referenzen sind vollkristallin, zweitens muss der Kristallisationsprozess beachtet werden, also der Übergang von amorph zu kristallin und zuletzt muss beachtet werden, dass die Referenzen der dünnen Filme in der Literatur, anders als hier, unter Druck präpariert wurden. Um all diesen Umständen gerecht zu werden, wurde nicht eine spezielle Referenz ausgewählt, sondern eine Kombination aus all diesen Referenzen gebildet und somit eine Sammlung von möglichen Forsteritbanden angelegt, mit deren Hilfe die entsprechenden, in dieser Arbeit gemessenen Banden zugeordnet werden konnten.

3.3 Die qualitative Beschreibung der Entwicklung der Infrarotbanden abhängig von der Temperzeit

Die IR Spektren von amorphen Proben (Abb. 3.2 unten), die vor dem Tempern aufgenommen wurden, zeigen nur einige wenige charakteristische Absorptionsbanden, z.B. bei 625 Wellenzahlen (16 μm), welche dem als Substrat verwendeten (111)-Siliziumwafer zugeordnet werden können (z.B. Boyd und Wilson 1982, Almeida und Pantano 1990, Ashokan et al. 1990). Untersuchungen amorpher Proben, z.B. Gläser, Schmelzen oder *smokes* (Mysen et al. 1982; McMillan 1984a, McMillan 1984b; Dorschner et al. 1995; Hallenbeck et al. 1998; Wada et al. 2003), bestätigen, dass die breiten Banden bei etwa 910 – 1000 cm^{-1} (\approx 10 – 11 μm) und um 500 cm^{-1} (20 μm), den Si–O Streckschwingungen und den O–Si–O Beugungsschwingungen und den Mg–O Streckschwingungen des amorphen dünnen Films zugeordnet werden können.

Die IR Spektren von getemperten Proben, hier ein Beispiel von einer Probe, die 64 h bei 1073 K getempert wurde (Abb. 3.2 oben), zeigen einige bestimmte Banden, die vom Siliziumwafer selbst stammen, die 625 cm^{-1} (16 μm) Bande, oder von der oxidierten Schicht auf dem Wafer oder dem dünnen Film selbst. Eine Tabelle mit der Übersicht über alle aufgenommenen Spektren ist im Anhang zu finden.

Um die unterschiedlichen Banden zuordnen zu können, wurden IR Spektren der unbeschichteten Referenzteile der Wafer zum Vergleich herangezogen. Diese Refe-

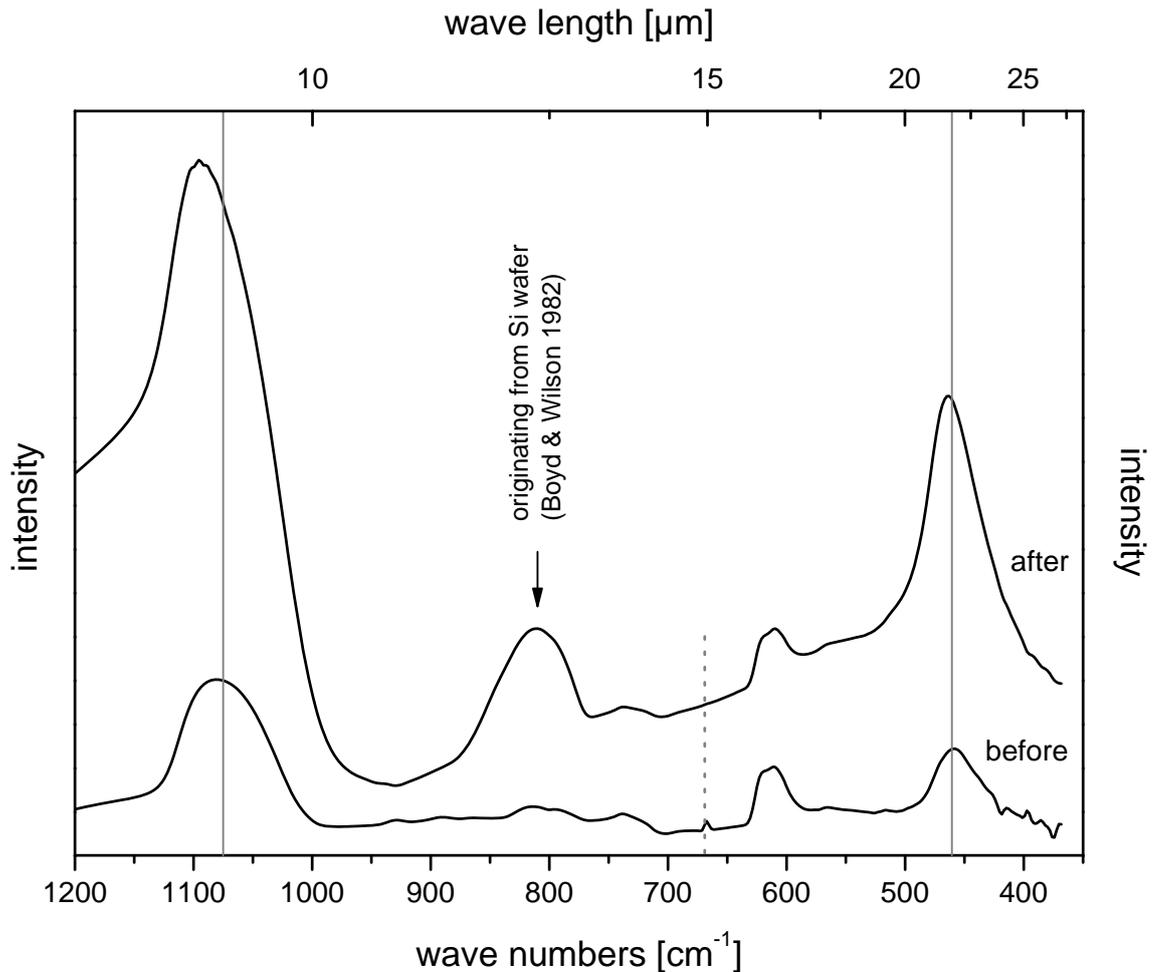


Abb. 3.1: IR spectra of an uncovered Si (111) wafer recorded before (bottom) and after (top) annealing at 1073 K for 64 hours. Absorption bands which can be assigned to the SiO₂ (quartz) layer of the oxidized wafer are marked in grey, the spike originating from the beam splitter is marked by a dotted line. All other bands can be assigned to the wafer itself.

renzen zeigen zwei starke Banden bei 450 cm⁻¹ (≈ 22 μm) und 1075 cm⁻¹ (≈ 9.3 μm), deren Intensität mit steigender Versuchsdauer zunimmt. Diese Banden stammen von der Oxidschicht, die sich auf der Oberfläche der Siliziumwafer während dem Tempern gebildet hat (Boyd und Wilson 1982, 1987b, 1987a; Hirata 1999, 1997). Sie können den Si–O–Si Schwingungen (Schaukel- und Streckschwingungen) von SiO₂, in diesem Fall α-Quarz (Etchepare et al. 1974, Etchepare et al. 1977, He und Hasegawa 2001), zugeordnet werden.

Die restlichen Banden und Schultern können dem Spektrum von kristallinem Forsterit zugeordnet werden (z.B. Iishi 1978; Hofmeister 1997; Koike et al. 2003 und Soga-

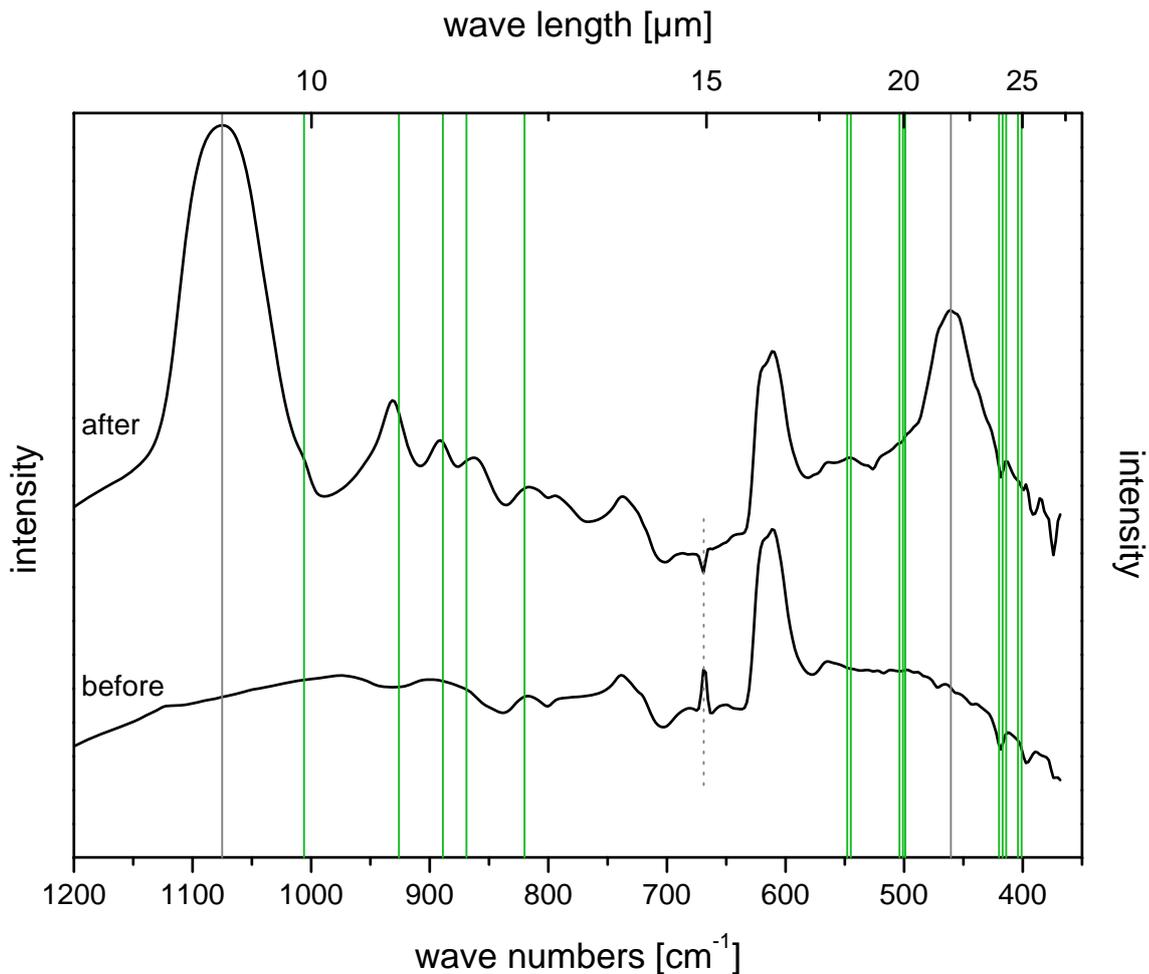


Abb. 3.2: IR spectra of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer recorded before (bottom) and after (top) annealing at 1073 K for 64 hours. Absorption bands which can be assigned to the SiO₂ (quartz) layer of the oxidized wafer are marked in grey, the spike originating from the beam splitter is marked by a dotted line and bands assigned to Forsterite are marked in green. All other bands can be assigned to the wafer itself.

wa et al. 2006). Da diese Banden bei den Messungen der Referenzen nicht auftreten, kann man die Zuordnung zu Forsterit auch experimentell bestätigen. Die Intensität der Banden nimmt mit steigender Versuchsdauer und gleichbleibender Temperatur zu.

Zu beachten ist dabei, dass sich die Banden bei 500 cm⁻¹ (20 μm) und bei etwa 1000 Wellenzahlen, welche von den SiO₄-Tetraedern des Forsterit stammen, mit den der Tetraederschwingungen der SiO₂-Schicht des oxidierten Wafers überlagern. Daher ist zu beachten, dass die 500 cm⁻¹ Bande lediglich das Vorhandensein von Tetraedern und deren Schwingungen beweist, also ein Silikat vorhanden ist, für eine

eindeutige Identifikation, z.B. von Forsterit, ist diese Bande nicht ausreichend.

3.3.1 Die Entwicklung der IR Banden

Die MIR und FIR Spektren von Proben, die für unterschiedlich lange Laufzeiten bei 1073 K getempert wurden, sind in den Abbildungen 3.3 und 3.4 dargestellt.

Anfangs, nach 1 h Laufzeit, können noch keine Forsteritbanden ausgemacht werden. Das Spektrum besteht aus dem Siliziumband bei 625 cm^{-1} ($16\text{ }\mu\text{m}$) und zwei leichten Schultern bei 450 cm^{-1} ($\approx 22\text{ }\mu\text{m}$) und bei 1075 cm^{-1} ($\approx 9.3\text{ }\mu\text{m}$). Die breiten Schultern stammen entweder vom oxidierten Substrat oder sie sind ein erstes Anzeichen für die Bildung von SiO_4 -Tetraedern im Film oder eine Überlagerung beider Prozesse.

Je länger die Proben getempert werden, desto stärker werden die Banden bei 450 cm^{-1} ($\approx 22\text{ }\mu\text{m}$) und 1075 cm^{-1} ($\approx 9.3\text{ }\mu\text{m}$). Nach einer Laufzeit von 4 h sind die ersten Forsteritbanden sichtbar, z.B. bei 400 cm^{-1} ($25\text{ }\mu\text{m}$).

Alle charakteristischen Forsteritbanden sind jedoch erst nach einer Laufzeit von 6 h sichtbar, auch wenn einige von ihnen nur sehr schwach ausgeprägt sind bzw. sich mit anderen Banden überlagern.

Für die starke Überhöhung der Bande bei 869 cm^{-1} ($11.5\text{ }\mu\text{m}$) nach einer Laufzeit von 9 h und 260 h (Abbildungen 3.3 und 3.4) kann keine Erklärung gefunden werden. Sie tritt bei beiden Proben auch bei Wiederholungen der Messungen auf. Da diese Banden internen Schwingungen der Tetraeder zugeordnet werden können (Paques-Ledent und Tarte 1978), können sie sowohl von den Tetraedern, die sich im Film gebildet haben, stammen als auch von der Oxidationsschicht auf dem Wafer (Boyd und Wilson 1982 und Abb. 3.1).

Proben mit einer Laufzeit von 64 h zeigen wohldefinierte IR Banden, alle charakteristischen Forsteritbanden sind jetzt präsent und gut sichtbar. Ihre Position ist in Abbildung 3.3 mit den grünen Linien markiert.

Gleichzeitig kann auch die Entwicklung der SiO_2 -Banden bei 450 cm^{-1} ($\approx 22\text{ }\mu\text{m}$) und 1075 cm^{-1} ($\approx 9.3\text{ }\mu\text{m}$) beobachtet werden. Wie in den Abbildungen 3.3 und 3.4

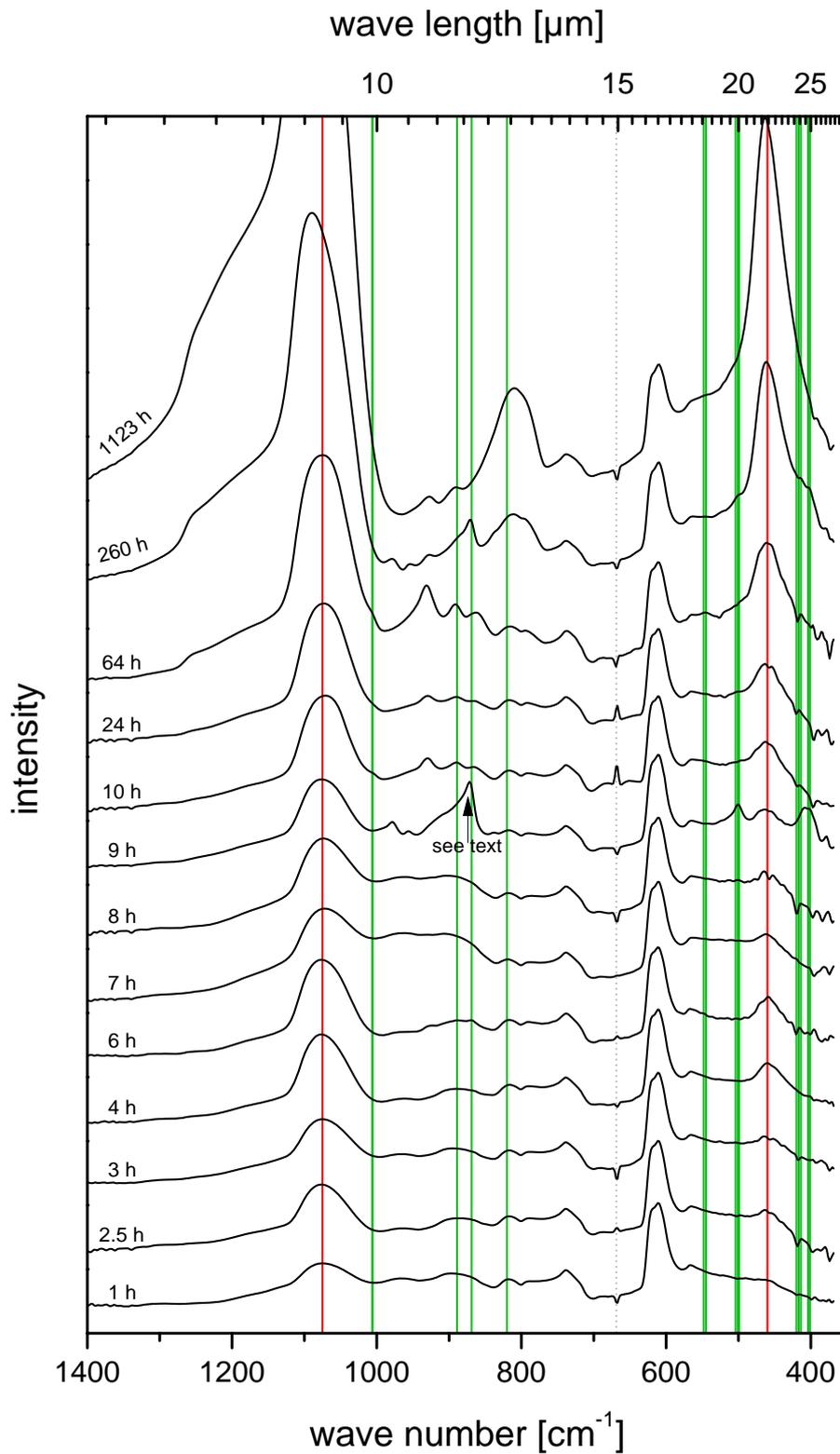


Abb. 3.3: MIR spectra of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1073 K for various run durations, indicated on each spectrum. The vertical green lines mark positions of forsterite bands, red lines mark positions of SiO_2 bands and the dotted gray line indicates a spike originating from the beamsplitter. Curves have been successively shifted for the sake of clarity.

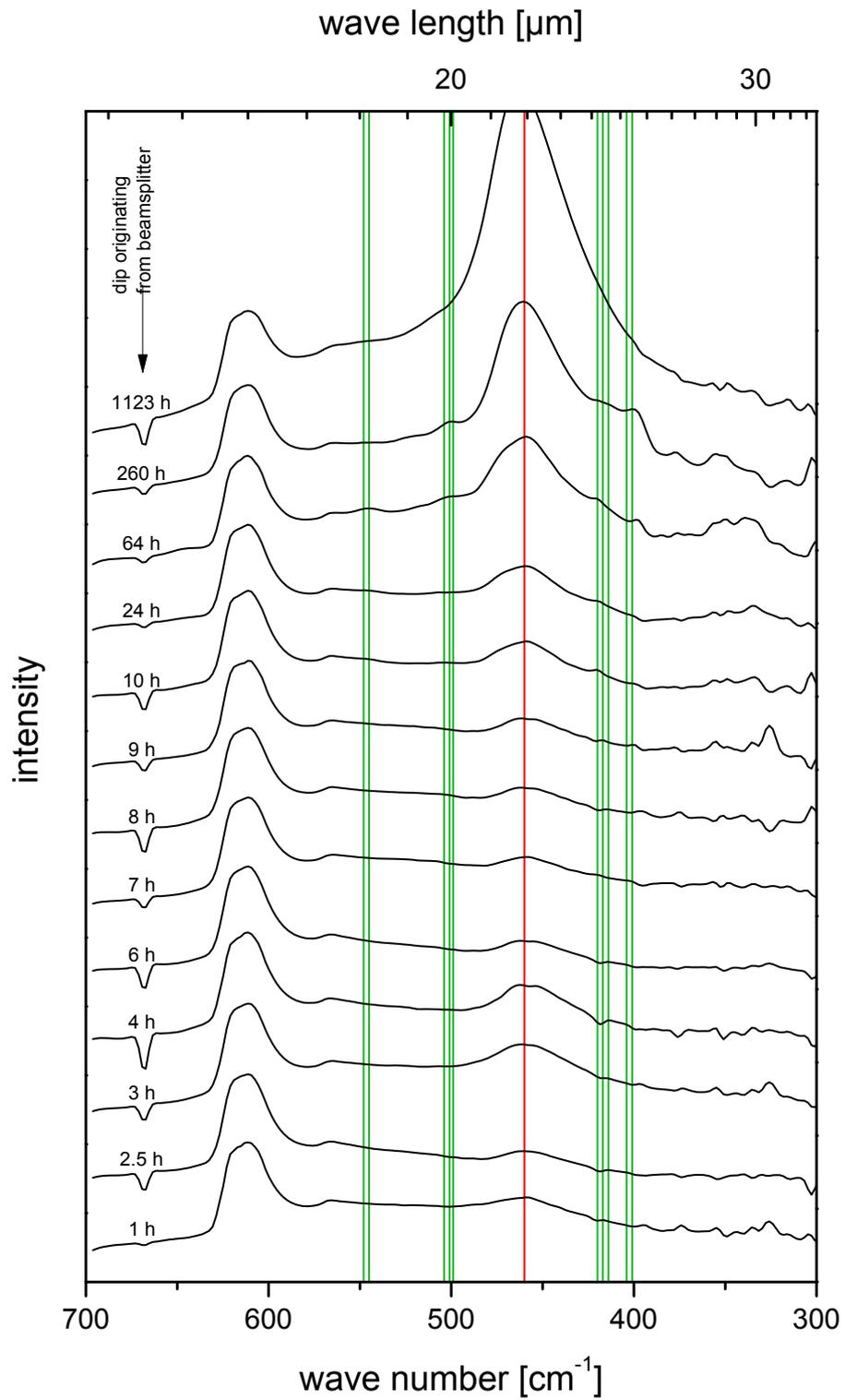


Abb. 3.4: FIR spectra of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1073 K for various run durations, indicated on each spectrum. The vertical green lines mark positions of forsterite bands, red lines mark positions of SiO_2 bands. Curves have been successively shifted for the sake of clarity.

mit den roten Linien markiert, nimmt die Höhe und damit die Intensität der Banden mit steigender Laufzeit der Experimente zu. Sie erscheinen bereits als breite Schulter nach sehr kurzen Laufzeiten, z.B. nach 1 h Laufzeit bei 1073 K, entwickeln sich dann aber zu Gausssförmigen Banden. Dabei kann das Maximum der Erhebung leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben werden, wie z.B. die 1075 cm^{-1} Bande aus Abbildung 3.1, deren Position sich um etwa 25 cm^{-1} in Richtung 1100 cm^{-1} verschiebt.

Aus einer rein optischen Bewertung der Spektren mit dem bloßen Auge kann der Eindruck entstehen, dass die Höhe bzw. Intensität einer Bande mit längerer Laufzeit wieder niedriger wird, z.B. die Bande um 500 cm^{-1} ($20\text{ }\mu\text{m}$). Nach einer Laufzeit von 64 h ist diese Bande deutlich zu sehen, nach einer Laufzeit von 260 h ist sie weiterhin sichtbar und angewachsen, jedoch nach 1123 h Laufzeit scheinbar verschwunden. Dieser Eindruck täuscht, da die Bande auf der Flanke der stark ausgeprägten Bande bei 450 cm^{-1} ($\approx 22\text{ }\mu\text{m}$) sitzt und durch diese verdeckt wird.

Für alle anderen Temperaturserien läuft die Entwicklung der IR Banden nach dem gleichen Muster ab. Zuerst entwickeln sich die SiO_2 -Banden, gefolgt von den charakteristischen Forsteritbanden. Lediglich die Zeitskala verschiebt sich, je nach Temperatur.

Die Form und Intensität der Banden hängt hauptsächlich vom Dipolmoment der angeregten Schwingungsgruppen ab, jedoch sind auch die Absorption der einfallenden IR Strahlung von der Probe und die Überlagerung einzelner Banden abhängig von der kristallographischen Richtung zu berücksichtigen. Die Absorption ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz von der Dicke der Probe und der Konzentration der absorbierenden Phasen abhängig. Ausgehend von einem gleichbleibenden, charakteristischen Extinktionskoeffizienten für die amorphe bzw. kristalline Phase des dünnen Films und der Möglichkeit durch Skalierung der Spektren an einer unveränderlichen Bande des Silizium-Substrats (siehe folgender Abschnitt) bleibt als freier Parameter die Konzentration der absorbierenden Phasen zur Bestimmung.

Genauere Erkenntnisse über die Entwicklung der Banden können also nur nach der Dekonvolution der Spektren gewonnen werden.

3.4 Methoden zur quantitativen Auswertung der IR Spektren

3.4.1 Die Dekonvolution der Spektren

Um eine quantitative Auswertung der IR Spektren zu erreichen, müssen diese zuerst mit Hilfe des Si Bandes skaliert (Schrader 1995) und die Basislinienkorrektur (engl. *baseline correction*) angewandt werden. Erst danach kann das gesamte Spektrum mit symmetrischen Gaußprofilen angepasst werden (z.B. Boyd 1987; Hallenbeck et al. 1998, 2000). Diese Profile wurden durch den völlig freien Fit einer ungetemperten und einer sehr lange getemperten Probe (260 h bei 1073 K) ermittelt. Völlig frei bedeutet, dass es bei diesen ersten Fits keine Vorbedingungen bezüglich Intensität, Profilbreite, Position und Anzahl der Banden gab. Daraus wurden dann zwei „Banden-Sets“ gewonnen, ein „amorphes“ und ein „kristallines“ Set. Für die Dekonvolution teilkristalliner Proben wurden beide Sets linear miteinander kombiniert. Dafür wurden die Position und die Form (Profilbreite) festgelegt und die Höhe (Fläche) der Bande als einziger verbleibender Parameter freigegeben. Für diese Auswertungen der Bandenhöhe abhängig von der Temperzeit wurde die Software „*fityk*“ Version 0.8.6 verwendet (Abb. 3.5).

Die beschriebene Methode ist ähnlich zu der, die Brucato et al. (2004) beschreiben, doch anstelle einer linearen Kombination eines vollständigen „amorphen“ und eines „kristallinen“ Spektrums wurden in dieser Arbeit keine ganzen Spektren sondern „amorphe“ und „kristalline“ Banden linear miteinander kombiniert.

Die Positionen aller verwendeten Gaußprofile sind im Anhang aufgeführt. Ihre Identifikation und die strukturelle Zuordnung erfolgte mit Hilfe der in der Literatur beschriebenen IR Studien an kristallinen Forsteritproben (siehe Kapitel 3.2.1). Anhand der Referenz von z.B. Paques-Ledent und Tarte (1978) konnten sie auch der strukturellen Einheit von der die Schwingungen stammen zugeordnet werden (Tab. 3.2).

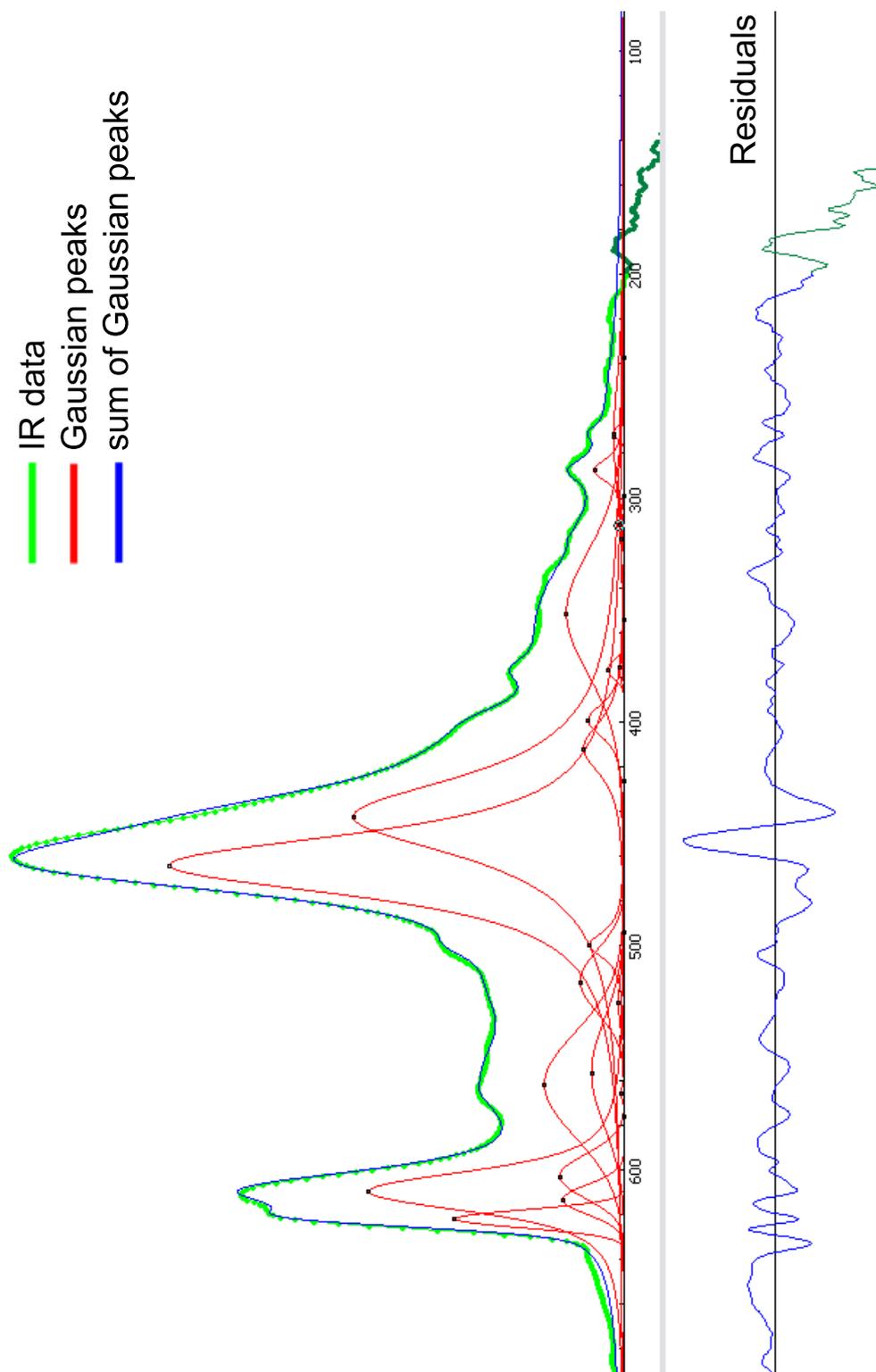


Abb. 3.5: Example of an IR spectrum taken from a sample annealed for 180 h at 1073 K, deconvolved using *fityk*. Upper part of the image: the actual IR data are labelled in green, the individual bands are labelled in red and the sum of the individual bands is labelled in blue. Lower part of the image: residuals = difference between the actual IR data and the sum of the individual bands.

Die Intensität der in Tabelle 3.3 aufgeführten Banden wurden dann gegen die Temperaturzeit für die unterschiedlichen Temperaturserien aufgetragen und mit der folgenden logarithmischen Funktion angepasst:

$$f(t) = a + b \cdot \ln(t - c). \quad (3.1)$$

Dabei sind a , b und c freie Parameter, die für jedes Band unabhängig voneinander neu bestimmt werden, und t die Laufzeit der Experimente. Der Beginn der Kristallisation wurde durch die Schnittpunkte der *least-square-fits* der logarithmischen Funktion mit der x -Achse (Laufzeit der Experimente) bestimmt. Die Unsicherheit wurde mit Hilfe der Gaußschen Fehlerrechnung berechnet.

Der Fit mit einer logarithmischen Funktion bietet sich an, da die Intensität der Banden mit zunehmender Kristallisation der Proben einem Grenzwert (= maximale Intensität) zustrebt. Da die Banden nicht alle zur gleichen Zeit und in der gleichen Geschwindigkeit zu wachsen beginnen, muß diese Eigenschaft durch einen variablen Ursprung und eine variable Krümmung der Funktion wiedergegeben werden. All diese Voraussetzungen werden mit der logarithmischen Funktion aus Gleichung 3.1 berücksichtigt.

In Tabelle 3.3 ist eine Übersicht über die in den einzelnen Temperaturserien präsenten Forsteritbanden gegeben. Es wird dabei auch die Qualität der Dekonvolution angegeben.

Tabelle 3.3: Emerging IR bands assigned to Forsterite depending on annealing temperature, their general assignments indicated by the description of Paques-Ledent & Tarte (1973) and their quality of deconvolution: + = deconvolution possible and fit successful, o = deconvolution possible but fit not successful, - = neither deconvolution nor fit successful.

IR bands [cm ⁻¹]	Paques-Ledent & Tarte 1973	annealing temperature [K]							
		1023	1048	1060	1073	1086	1098	1111	1123
401		-	+	+	+	+	+	+	+
404	Complex translations involving both Mg and Si cations but predominant contribution of the Mg cations				-				-
414				-	-				+
417		o	o	+	-	+	+	+	o
420	Complex translations involving translation of Mg cations and some motion of the SiO ₄ tetrahedron			-	+				
499	Essentially Internal bending modes			+	+				+
501		-	-	-	-	+	+	o	+
504		-	+	o	+	+	+	+	+
545		+	+	o	+	+	-	o	+
548				+	o				-
820		+	-	o	o	o	+	o	o
869	Internal modes: ν_3 (SiO ₄), ν_1 (SiO ₄)		+	+	-	+	+	+	-
889		-	-	+	-	+	+	+	-
926			-	o	-	+	-	+	-
1006				-	-	-	-	o	-

3.5 Die quantitative Auswertung der Infrarotspektren

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Infrarotspektren anhand ausgewählter Diagramme und Tabellen vorgestellt. Eine Zusammenstellung aller Diagramme und Tabellen befindet sich im Anhang.

3.5.1 Die Intensität der Banden als Funktion der Temperaturzeit und ihr Fit

In Tabelle 3.4 sind die auftretenden IR Banden für alle Temperaturserien aufgetragen, wobei für $T \leq 1060$ K nur zwei Banden detektierbar sind und, mit Ausnahme von $T = 1098$ K (7 Banden), für $T \geq 1060$ K fünf; manche Banden treten nur in einigen Serien auf. In Tabelle 3.3 sind die strukturellen Eigenschaften, welche nach Paques-Ledent und Tarte (1978) die Ursache der Schwingungen sind, angegeben.

In den folgenden Beispielen ist die Entwicklung der Bandenhöhe gegen die Laufzeit der Experimente aufgetragen und anschliessend mit einer logarithmischen Funktion angepasst worden. Diese Prozedur wurde auf Beispiele aus allen vier Schwingungsbereichen nach Paques-Ledent und Tarte (1978) angewandt. Der Schnittpunkt der logarithmischen Funktion mit der x-Achse markiert dabei den Beginn der Kristallisation. Für die meisten Datenpunkte konnten je zwei Proben, die bei gleicher Temperatur und Laufzeit getempert wurden (siehe Kapitel 2.2.3), untersucht werden, wodurch auch zwei Datenpunkte für den Fit zur Verfügung stehen.

Nach Paques-Ledent und Tarte (1978) können die Banden den strukturellen Eigenschaften, denen sie entstammen zugeordnet werden:

1. **404 – 417 cm^{-1}** – *Complex translations involving both Mg and Si cations but predominant contribution of the Mg cations*, was bedeutet, dass die Quellen der Banden in diesem Wellenlängenbereich komplexe Schwingungen der Mg und Si Kationen sind, wobei der vorherrschende Beitrag von den Mg-Kationen stammt.
2. **420 cm^{-1}** – *Complex translations involving translation of Mg cations and some motion of the SiO_4 tetrahedron*. Diese Bande stammt von der Translation der Mg-Kationen und einigen Schwingungen der SiO_4 -Tetraeder.
3. **499 – 548 cm^{-1}** – *Essentially internal bending modes*. Dieser wird durch die inneren Deformationsschwingungen der Tetraeder dominiert.
4. **869 – 1006 cm^{-1}** – *Internal modes: ν_3 (SiO_4), ν_1 (SiO_4)*. Innere Schwingungsmoden ν_3 und ν_1 der SiO_4 -Tetraeder.

3.5.2 404 – 417 cm^{-1} – Complex translations involving both Mg and Si cations but predominant contribution of the Mg cations.

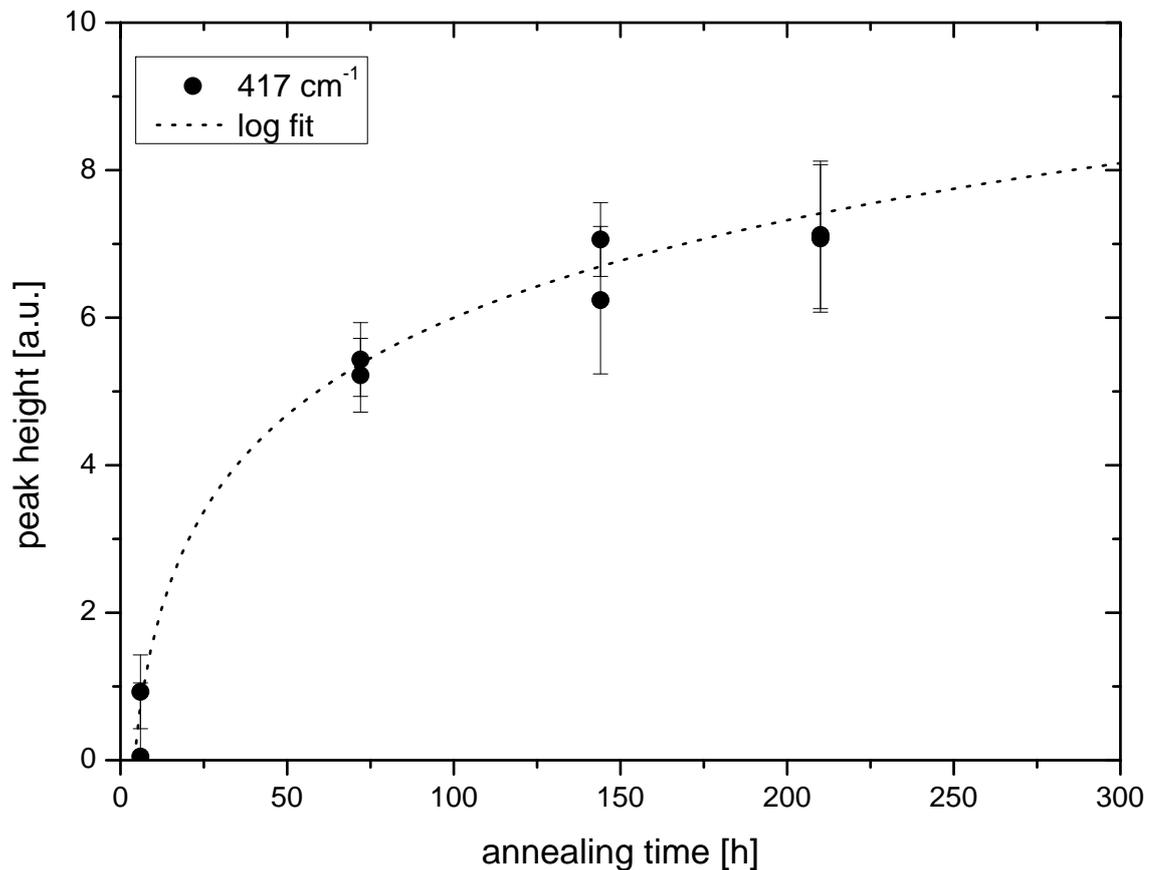


Abb. 3.6: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1060 K and fitted with a log function.

In Abbildung 3.6 ist die Höhe der Bande bei 417 cm^{-1} ($\approx 24 \mu\text{m}$) gegen die Laufzeit der Experimente von dünnen Filmen mit Forsteritzusammensetzung, die auf einem Si(111)-Substrat bei 1060 K getempert und mit einer logarithmischen Funktion angepasst wurden, aufgetragen. Die 417 cm^{-1} -Bande ist repräsentativ für alle Banden im Bereich von $404 - 417 \text{ cm}^{-1}$ ausgewählt worden.

Für kurze Laufzeiten $< 50 \text{ h}$ ist die Höhe der Bande so gering, dass die resultierenden Höhenwerte beider Proben bei Null bzw. innerhalb der Unsicherheit der Dekon-

volution der Spektren liegen. Für Laufzeiten > 70 h nimmt die Höhe der Bande rapide zu, nähert sich jedoch für Laufzeiten > 100 h einem Grenzwert. Die Werte der beiden Proben liegen dabei immer nahe beieinander, innerhalb der jeweiligen Fehlerbalken.

Unter Berücksichtigung der geringen Höhe und des Fehlers der Banden für kurze Laufzeiten liegt nahe, dass diese Banden zu diesem Zeitpunkt entweder noch nicht existiert haben und sich damit auch noch keine regelmäßige Struktur gebildet hat, in die die Si und Mg-Kationen eingebunden werden, oder sich diese Strukturen gerade im Aufbau befinden und die Höhe des Bandes (noch) unter der Detektionsgrenze des Infrarotspektrometers liegt.

Der deutliche Anstieg der Intensität bedeutet, dass sich die Strukturen inzwischen ausgebildet haben. Dass die Bandenhöhe auch für längere Laufzeiten nur langsam weiter ansteigt, zeigt, dass die Bildung dieser Strukturen (fast) abgeschlossen ist.

3.5.3 420 cm^{-1} – Complex translations involving translation of Mg cations and some motion of the SiO_4 tetrahedron.

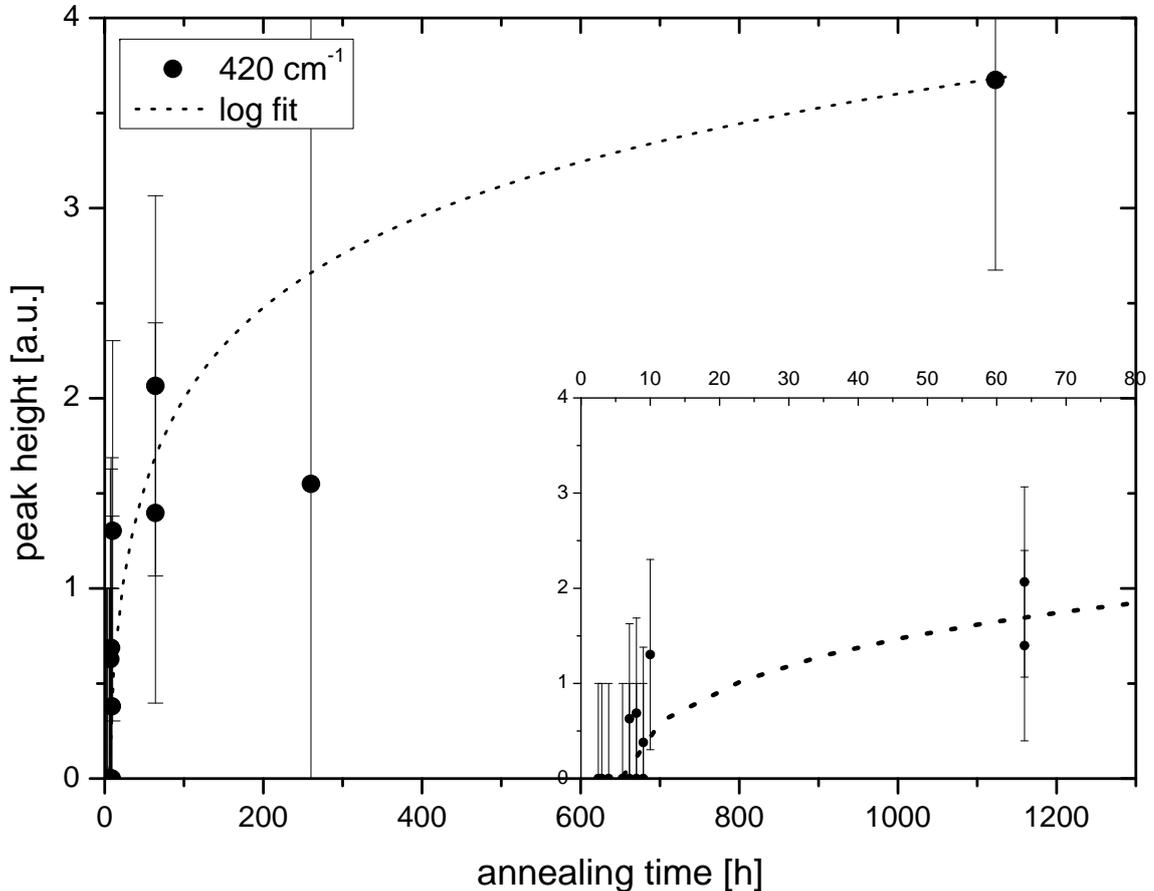


Abb. 3.7: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1073 K and fitted with a log function. bottom right: detail for annealing times ≤ 80 h.

In Abbildung 3.7 ist die Entwicklung der Bandenhöhe des 420 cm^{-1} ($\approx 23.8\text{ }\mu\text{m}$) Bandes von bei 1073 K getemperten Proben gegen die Laufzeit der Experimente aufgetragen und mit einer logarithmischen Funktion angepasst worden.

Für Proben mit einer kurzen Laufzeit von < 6 h ist die aus der Dekonvolution resultierende Höhe der Bande so niedrig, dass ihr Wert bei Null oder nur geringfügig, im Rahmen des Fehlers, darüber liegt. Danach steigt die Intensität der Bande an ($6\text{ h} < t < 9\text{ h}$), läuft jedoch gegen einen Grenzwert für Laufzeiten > 10 h.

Auch hier deutet eine geringe Bandenhöhe an, dass sich die entsprechende Struktur im Aufbau befindet. Die 420 cm^{-1} -Bande weist insgesamt eine geringere Intensität als die 417 cm^{-1} -Bande auf, dadurch sind auch die Unsicherheiten der einzelnen Datenpunkte größer. Dennoch lässt sich der Anstieg und damit die Bildung einer geordneten Struktur erkennen.

Laut der Einteilung von Paques-Ledent und Tarte (1978) sind bei dieser Bande nur wenige Schwinger beteiligt: die Translation der Mg-Kationen und einige Schwingungen der Tetraeder (Zitat: „...*some motion of the SiO₄ tetrahedron*...“). Somit ist die Intensität der Bande strukturell bedingt begrenzt.

3.5.4 499 – 548 cm^{-1} – Essentially internal bending modes.

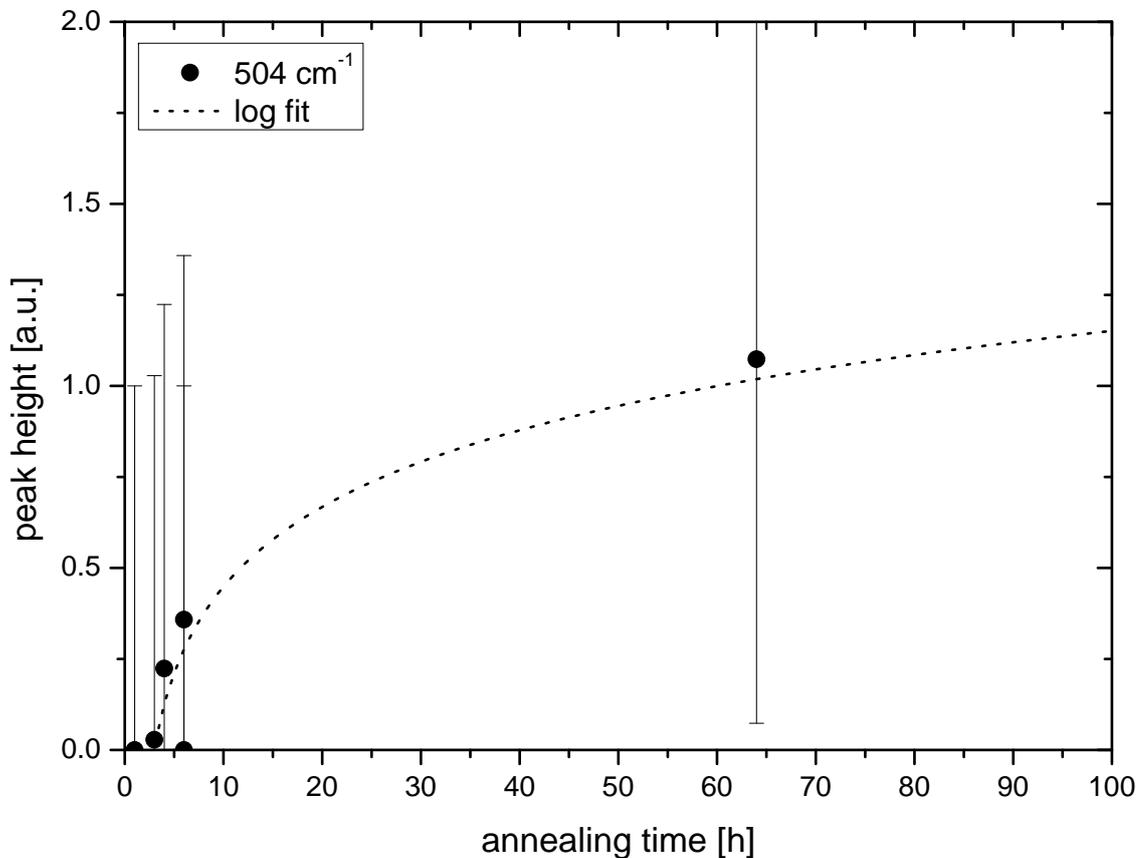


Abb. 3.8: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1073 K and fitted with a log function.

Die Höhe der 504 cm^{-1} -Bande ($\approx 19.8 \mu\text{m}$) aus der Serie der bei 1073 K getemperten Proben ist in Abbildung 3.8 als Funktion der Laufzeit der Experimente aufgetragen und mit einer logarithmischen Funktion angepasst worden. Sie repräsentiert die Banden im Bereich von $499 - 548 \text{ cm}^{-1}$.

Bei der kürzesten Laufzeit ist diese Bande noch nicht präsent, jedoch steigt ihre Höhe danach stetig an und strebt einen Grenzwert an. Die Unsicherheit der einzelnen Datenpunkte ist nicht größer als die der anderen Banden, aufgrund ihrer geringen Gesamtintensität fällt der Fehler jedoch (proportional) größer aus. Dennoch kann die Entwicklung der Bande durch die Dekonvolution sichtbar gemacht werden.

3.5.5 869 – 1006 cm⁻¹ – Internal modes: ν_3 (SiO₄), ν_1 (SiO₄).

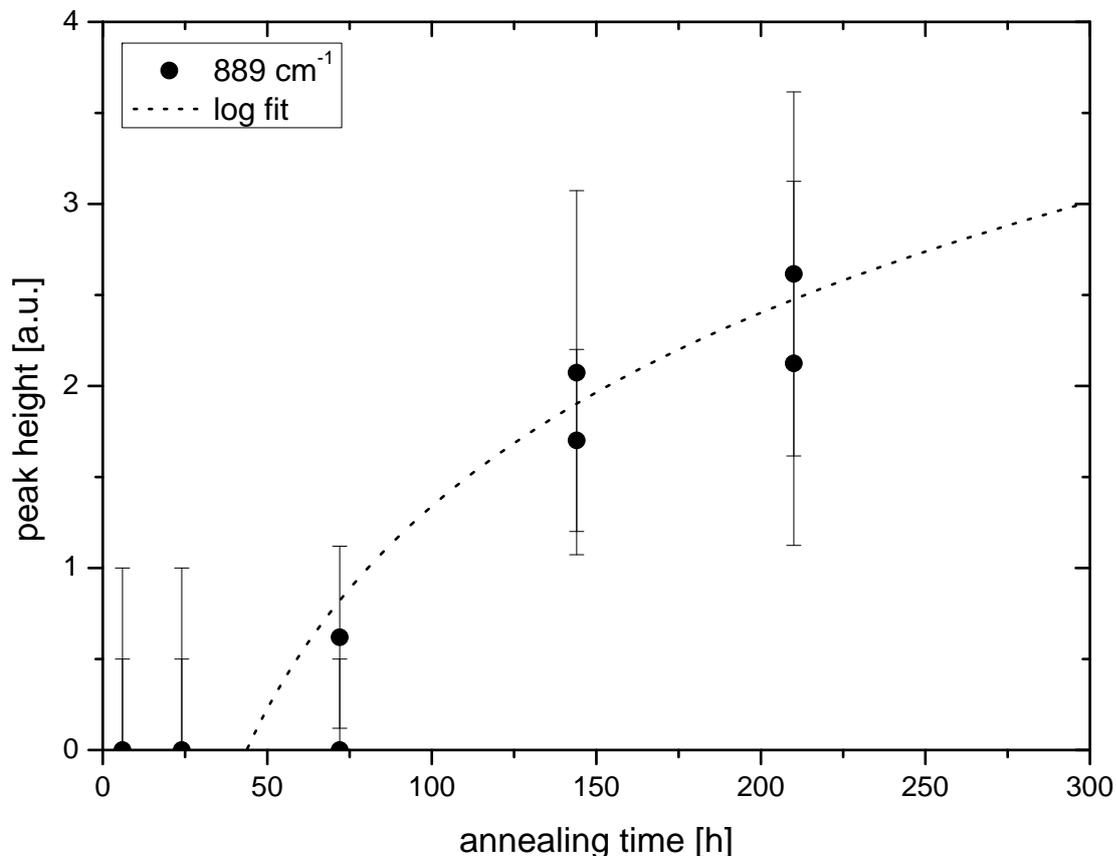


Abb. 3.9: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1060 K and fitted with a log function.

In Abbildung 3.9 ist die 889 cm⁻¹ ($\approx 11.2 \mu\text{m}$)-Bande aus den Banden im Bereich von 869 – 1006 cm⁻¹ als Beispiel ausgewählt worden. Ihre Höhe ist als Funktion der Laufzeit der Experimente bei einer Tempertemperatur von 1060 K und der Fit der Datenpunkte mit einer logarithmischen Funktion dargestellt.

Die Datenpunkte bei Laufzeiten < 50 h liegen alle sehr nahe bei Null, d.h. sie sind nur sehr schwach ausgeprägt und liegen an der Detektionsgrenze des Spektrometers. Erst nach einer Laufzeit von 74 h kann die Präsenz der Bande durch die Dekonvolution bei einer der beiden Proben verifiziert werden. Die Bande ist dabei jedoch noch so schwach, dass die beiden Werte innerhalb der Unsicherheit liegen. Danach steigt die Intensität der Bande stark an, wobei hier die Werte beider Proben

nahe beieinander liegen. Der Anstieg zwischen den Datenpunkten bei 144 h und bei 210 h scheint jedoch geringer zu sein als der zwischen 74 h und 144 h.

Der leichte Unterschied in der Bandenhöhe der beiden Proben bei $t = 74$ h deutet an, dass die Banden von Strukturen stammen, die gerade im Begriff sind sich auszubilden. Ob diese Strukturen in der zweiten Probe (noch) nicht ausgebildet sind, oder ob sich die Bildung der Strukturen verzögert oder ob der Anteil der Strukturen von denen diese Banden stammen unterhalb der Detektionsgrenze des Infrarotspektrometers liegt, bleibt offen. Im Gegensatz zu den vorherigen Beispielen ist hier kein Grenzwert erkennbar auf den die Daten zustreben, sie steigen weiterhin an. Für Laufzeiten > 210 h sind keine weiteren Messdaten verfügbar, jedoch ist es aufgrund des strukturellen Ursprungs der Banden nicht auszuschliessen, dass hier auch eine Überlagerung der Banden mit den Banden des Substrats vorliegt (Boyd und Wilson 1982). Eine Unterscheidung und damit eine quantitative Bestimmung ihrer Anteile an der Höhe der Banden ist nicht möglich.

3.5.6 Die Beziehung zwischen dem Beginn der Kristallisation und den auftretenden IR Banden

Da bei der Infrarotspektroskopie die Bestimmung des Beginns der Kristallisation durch die Dekonvolution einer Vielzahl von Banden möglich ist, muß auch überprüft werden, inwiefern die aus den einzelnen Banden gewonnenen Startzeiten übereinstimmen. Sollten sie nicht übereinstimmen, dann muß die Ursache dafür gefunden werden. In Tabelle 3.4 sind die Startzeiten der in Tabelle 3.3 nach der Qualität ihres Fits bewerteten Banden eingetragen.

Durch den Fit der Höhe der jeweiligen Banden als Funktion der Laufzeit der Experimente mit einer logarithmischen Funktion und der daraus resultierenden Bestimmung des Schnittpunkts der Funktion mit der x-Achse konnte die Startzeit für den Beginn der Kristallisation bestimmt werden. Wie Tabelle 3.4 zeigt, konnten für viele Banden auch Startwerte ermittelt werden, doch nicht in allen Fällen stimmen die Werte aller Banden einer Temperaturserie so gut überein wie z.B. bei 1098 K. Im Gegensatz da-

Tabelle 3.4: Starting time versus band position derived from the point of intersection with the x-axis by fitting the peak height versus annealing time with a log function.

IR bands [cm ⁻¹]	starting time [h]									
	1023 K mean uncert.	1048 K mean uncert.	1060 K mean uncert.	1073 K mean uncert.	1086 K mean uncert.	1098 K mean uncert.	1110 K mean uncert.	1123 K mean uncert.		
401		no result	no result	2.9	3.6	no result	0.5	2.0	3.5	no result
404										
414										0.5
417	no result	no result	no result		no result	no result	0.5	no result	no result	0.2
420				3.5	6.4					
499			no result	8.0	7.1		0.3	no result	no result	0.5
501				2.9	7.4	2.0	1.4	no result	no result	0.5
504		39.1	16.1	1.2	8.5	1.4	0.5	1.9	2.1	0.5
545	6.0	6.8	4.3	no result	no result	no result	0.3	no result	no result	3.9
548			6.0	4.8			0.6			0.6
820	3.6	5.9	no result	no result	no result	no result	0.3	no result	no result	no result
869			no result			2.0	0.5	2.0	1.8	
889			43.7	35.5	2.0	1.9	0.4	2.0	3.9	
926			no result		2.0	1.3	0.8	1.7	5.1	
1006								no result	no result	
average starting time [h]										
	1023 K mean uncert.	1048 K mean uncert.	1060 K mean uncert.	1073 K mean uncert.	1086 K mean uncert.	1098 K mean uncert.	1110 K mean uncert.	1123 K mean uncert.		
	4.8	1.7	no result	3.7	2.5	1.9	0.3	0.4	0.1	1.2
										1.5

zu steht die 1060 K Serie. Die Startzeiten der Banden in einem Bereich $404 - 550 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 25 - 18 \text{ }\mu\text{m}$) liegen nahe beieinander bei etwa 6 h, die Startzeiten ausserhalb dieses Wellenzahlbereichs liegen bei 44 bzw. 72 h. Da sich kein Muster in den Abweichungen erkennen läßt, können die Startzeiten keiner strukturellen Einheit (nach Paques-Ledent und Tarte 1978) zugeordnet werden. Wäre dies der Fall, so könnten die Startzeiten der einzelnen Banden der Bildung einer Struktur zugeordnet und damit der Ablauf der Kristallisation nachverfolgt werden, z.B. die Bildung der SiO_4 -Tetraeder.

3.6 Die Bestimmung des Beginns der Kristallisation aus den IR-Daten

Im folgenden Kapitel werden zwei Methoden zur quantitativen Auswertung der Infrarotspektren gegenübergestellt: 1.) die Auswertung der Spektren mittels Dekonvolution und 2.) die Auswertung der Spektren nach der in Jäger et al. (2003a) beschriebenen, leicht modifizierten Methode.

3.6.1 Die Bestimmung des Beginns der Kristallisation anhand der Präsenz der charakteristischen Forsteritbanden

Nach der in Jäger et al. (2003a) beschriebenen Methode ist eine Probe dann kristallin, wenn das Spektrum die ersten Anzeichen der charakteristischen Forsteritbanden zeigt (Zitat: „... *determined by the appearance of the first hints of fine structure indicating the increase of structural order.*“). Diese Methode, das Spektrum mit dem bloßen Auge zu charakterisieren wurde auch auf die Spektren dieser Arbeit angewandt, d.h. es wurden die Spektren aus das Vorhandensein der charakteristischen Forsteritbanden hin untersucht. Zuerst sind nur ein paar der Banden sichtbar (Bezeichnung in Tabelle 3.5: „*few distinct forsterite bands are observable*“) doch sobald alle diese Banden sichtbar sind, wird das Spektrum als „kristallin“ (Tabelle 3.5: „*all characteristic forsterite bands present*“) eingestuft. Die große Ungenauigkeit bei der Bestimmung des vollkristallinen Zustands ist auf die Schrittweiten der Laufzeiten der Experimente zurückzuführen, so sind z.B. bei $T = 1060 \text{ K}$ bei $t = 6 \text{ h}$ schon die ersten Forsteritbanden sichtbar, aber eben noch nicht alle, das nächste Experiment hat jedoch eine Laufzeit von $t = 24 \text{ h}$. Nach dieser Zeit sind alle charakteristischen Forsteritbanden schon sichtbar, woraus folgt, dass die vollständige Kristallisation in einem Bereich zwischen diesen beiden Experimenten stattgefunden hat.

Folgt man der Methode von Jäger et al. (2003a), so ist die obere Grenze als Beginn der Kristallisation definiert, da die Kristallisation jedoch zwischen dieser und der vor-

hergehenden Probe liegen muß, wurde deren Laufzeit als untere Grenze des Beginns der Kristallisation definiert. Die obere Grenze wird nachfolgend auch als „Maximum“ und die untere Grenze als „Minimum“ bezeichnet. Diese Methode wird nachfolgend als *IR min max* oder *min max*-Methode bezeichnet.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Spektren verschiedener Temperaturserien nach der *IR min max*-Methode sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst und in Abbildung 3.10 graphisch dargestellt.

Tabelle 3.5: Time and temperature derived from the *IR min max*-method, i.e. after which all IR forsterite bands are visible by the naked eye.

$T_{\text{ann.}}$ [K]	$t_{\text{ann.}}$ [h]	expression of characteristic Fo bands
1123	0.5	slight elevations at 450 cm^{-1} ($22\ \mu\text{m}$) and 1075 cm^{-1} ($9.3\ \mu\text{m}$)
	1	few distinct forsterite bands are observable
	4	all characteristic forsterite bands present
1110	2	all characteristic forsterite bands present
1098	4	all characteristic forsterite bands present
1086	4	unclear if all characteristic forsterite bands already present
	24	all characteristic forsterite bands present
1073	6	all characteristic forsterite bands present
1060	6	few distinct forsterite bands are observable
	24	all characteristic forsterite bands present
1048	48	unclear if all characteristic forsterite bands already present
	72	all characteristic forsterite bands present
1023	74.62	unclear if all characteristic forsterite bands already present
	168	all characteristic forsterite bands present

Die Maxima und Minima der einzelnen Temperaturserien können mit einer exponentiellen Funktion angepasst werden. Der Abstand zwischen ihnen wird alleine durch die Differenz der Laufzeiten der Experimente und die subjektive Charakterisierung bestimmt, was z.B. bei $T = 1086\text{ K}$ zu einem sehr großen Abstand zwischen maximaler und minimaler Startzeit für den Beginn der Kristallisation führt.

3.6.2 Die Bestimmung des Beginns der Kristallisation mittels Dekonvolution der IR Spektren

Wie in Kapitel 3.5.6 beschrieben, kann die Startzeit der einzelnen Banden nicht an die Bildung einer strukturellen Einheit gekoppelt werden. Da die Startzeiten für niedrigere Temperaturen relativ stark streuen, wird der Mittelwert und die zugehörige Standardabweichung der Startzeiten berechnet (Tab. 3.4). Diese bilden den durch die Startzeiten der Einzelbanden abgedeckten Bereich und ihre jeweilige Streuung ab. Da die Bildung der strukturellen Einheiten also die Kristallisation der Proben bei niedrigeren Temperaturen langsamer ablaufen, verlängern sich auch die Startzeiten einzelner Banden.

Die Mittelwerte nehmen mit abnehmender Tempertemperatur zu, nur der 1098 K-Wert fällt aus dieser Reihe heraus. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei dieser Temperaturserie nur zwei Startwerte ermittelt werden konnten und diese im Vergleich mit den vorhergehenden Temperaturserien nur den unteren Bereich der Zeitskala für die Kristallisation repräsentieren. Dieser Datenpunkt wird daher im Folgenden nicht mehr berücksichtigt. Die Mittelwerte der Startzeiten sind hier mit einer exponentiellen Funktion angepasst worden.

3.6.3 Der Vergleich beider Methoden

Beide Methoden bieten die Möglichkeit den Beginn der Kristallisation aus den IR Spektren abzuleiten. Die Ergebnisse sind dabei durchaus vergleichbar, doch im Detail werden die Schwächen der jeweiligen Methode sichtbar.

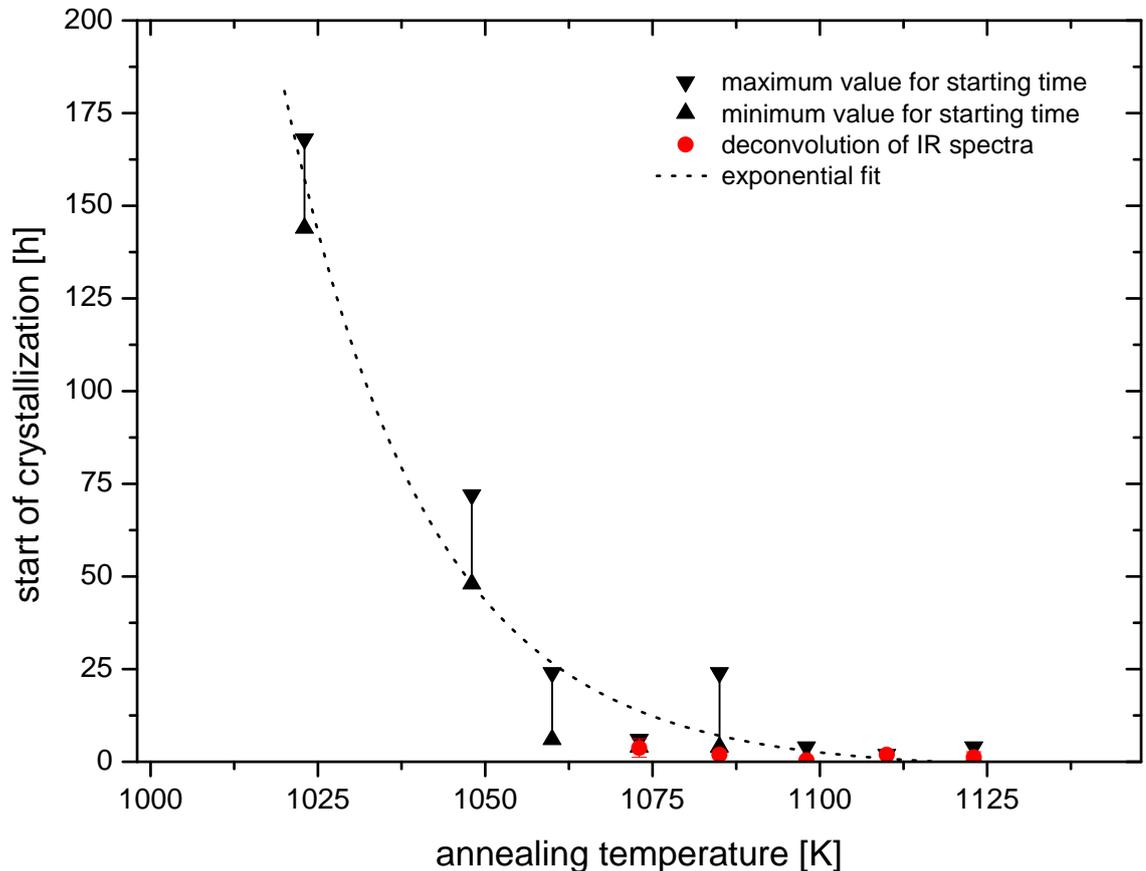


Abb. 3.10: The mean values of the beginning of the crystallization process for different annealing temperatures derived from the *IR min max*-method and from the points of intersection of the least-square-log-fits of the evolution of band height versus annealing time (Figs. 3.6 – 3.9), for different annealing temperatures, fitted with an exponential function - further explanation: see text.

So sind z.B. im Spektrum einer bei 1073 K getemperten Probe nach 4 h nur einige wenige charakteristische Forsteritbanden sichtbar, bei der nachfolgenden Probe mit einer Laufzeit von 6 h sind bereits alle charakteristischen Forsteritbanden sichtbar. Daher ist anzunehmen, dass der Beginn der Kristallisation zwischen diesen beiden Werten liegt. Im Vergleich dazu liegt der Wert aus der Dekonvolution der Spektren bei

3.7 ± 2.5 h. Die Kristallisation beginnt also wesentlich früher.

Im Allgemeinen stimmen die Startzeiten, die mit Hilfe der Dekonvolution bestimmt wurden, mit denen der nach der *IR min max* Methode bestimmten Werte (Tab. 3.6) überein. Dabei zeigen die aus der Dekonvolution gewonnenen Werte deutlich kleinere Unsicherheiten.

Tabelle 3.6: Mean starting times and standard deviation of the beginning of the crystallization process, derived from the points of intersection of the least-square-log-fits of the evolution of band height versus annealing time for different annealing temperatures and starting times derived from the *min max* method.

annealing temperature [K]	starting time [h]			
	deconvolution		IR min max method	
	mean	uncertainty	min	max
1023	-	-	144	168
1048	-	-	48	72
1060	-	-	6	24
1073	3.7	2.5	4	6
1085	1.9	0.3	4	24
1098	0.4	0.1	1	4
1110	1.9	0.1	0	2
1123	1.2	1.5	1	4

3.7 Diskussion

Bei der quantitativen Auswertung der Infrarotspektren gibt es zwei unterschiedliche Ansätze: erstens, der subjektive Ansatz, die Bestimmung der Präsenz der Forsteritbanden mit dem bloßen Auge, und zweitens, der objektive Ansatz, die Bestimmung des ersten Auftretens der Banden mittels Dekonvolution.

3.7.1 Die Entwicklung der IR Banden

Die Höhe bzw. Intensität der IR Banden hängt von der Laufzeit und der Temperatur ab. Zu Beginn einer jeden Temperaturserie erfolgt der Anstieg der Banden rasch, er verlangsamt sich jedoch mit steigender Laufzeit der Experimente und stagniert bei einem Endwert. Dieser Verlauf spiegelt den Ablauf der Kristallisation wieder. Zuerst bilden sich Einheitszellen, die sich zu kleinen Agglomeraten zusammenschließen. Ab einer bestimmten Größe bzw. ab einem bestimmten Mengenanteil der kristallinen Phase an der Gesamtprobe ist die Präsenz einer Bande nachweisbar, d.h. die Detektionsgrenze wird überschritten. Danach folgt die Zunahme der Intensität der Banden, was dem Fortschreiten der Kristallisation der Probe entspricht. Sobald die Probe fast vollkommen kristallisiert ist, nimmt auch das Wachstum der Banden ab und strebt einem Grenzwert entgegen. Die Entwicklung der Banden entspricht der in Kapitel 2.6.5 beschriebenen Abschätzung des kristallinen Anteils einer Probe über die Analyse der Probenoberfläche.

Die Auswertung von IR Spektren aus Experimenten, bei denen eine kristalline Forsteritprobe durch den Beschuß mit Ionen sukzessive amorphisiert wurde (z.B. Brucato et al. 2004 und Murata et al. 2007), zeigt einen, der obigen Beschreibung sehr ähnlichen, Kurvenverlauf. Dabei wurde der noch kristalline Anteil einer Probe bestimmt und durch eine lineare Kombination aus einem „amorphen“ und einem „kristallinen“ Spektrum angepasst. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Bestimmung des amorphen bzw. kristallinen Anteils einer Probe eine lineare Kombination von „amorphen“ und „kristallinen“ Banden verwendet. Die Ergebnisse (Abb. 3.6 – 3.9) sind mit denen

der Literatur vergleichbar.

In manchen Fällen trat die Kristallisation im Vergleich zu den anderen Banden dieser Temperaturserie erst verspätet ein, z.B. die der 401 cm^{-1} ($\approx 25\text{ }\mu\text{m}$) Bande bei $T = 1060\text{ K}$, d.h. der Beginn der Kristallisation ist zu längeren Laufzeiten hin verschoben. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen. Es könnte erstens eine „*onset*“-Phase sein, wie sie z.B. Wei und Gan (2003) beschreiben, eine Phase, in der sich die ersten Quasikeime bilden, sie selbst und ihr Anteil an der Gesamtprobe jedoch zu klein sind um detektiert zu werden. Die zweite Möglichkeit ist, dass die Banden verspätet auftreten, da sich die Strukturen von denen sie stammen, noch nicht gebildet haben, da wie z.B. von Paques-Ledent und Tarte (1978) beschrieben wurde, unterschiedliche IR Banden verschiedenen strukturellen Eigenschaften zugeordnet werden können. Auch wenn diese „Verspätung“ nicht bei allen Temperaturserien zu beobachten ist und sie auch keiner bestimmten strukturellen Einheit zuzuordnen ist.

3.7.2 Die Zuordnung der IR Banden

Bei der Identifikation von Forsterit in den IR Spektren ist es besonders wichtig, dass alle Banden über das gesamte Spektrum hinweg betrachtet werden, da nur die Identifikation der charakteristischen Forsteritbanden eine eindeutige Identifikation des Minerals erlaubt. Diese Notwendigkeit kann man am Beispiel von Hallenbeck et al. (1998, 2000) und Day (1974) erkennen. Sie haben eine isolierte Gruppe von IR Banden in einem Bereich von $909 - 1098\text{ cm}^{-1}$ ($9.1 - 11\text{ }\mu\text{m}$) mittels Dekonvolution untersucht. Nach Paques-Ledent und Tarte (1978) kann dieser Bereich den internen Schwingungen der Tetraeder („*internal modes*: $\nu_3(\text{SiO}_4)$, $\nu_1(\text{SiO}_4)$ “) zugeordnet werden, was bedeutet, dass die Banden in diesem Bereich die Bildung bzw. Präsenz und die Schwingungen der Tetraeder repräsentieren. Dieser Bereich beinhaltet also keine Informationen, ob in dieser Probe Forsterit vorhanden ist oder nicht, es wird lediglich die Präsenz von SiO_4 -Tetraedern bestätigt. Betrachtet man z.B. die IR Spektren von kristallinen Mg-Fe Pyroxenen (Chihara et al. 2002), kristallinen Mg-Fe-Olivinen (Kojike et al. 2003) und dünnen SiO_2 Schichten (Boyd und Wilson 1982), dann zeigen

alle diese Spektren ein breites Band in diesem Wellenzahlbereich. Beide, Chihara et al. (2002) und Koike et al. (2003), berichten, dass die IR Spektren von Ortho- bzw. Klinoenstatit bis zu reinem Ferrosilit und von reinem Forsterit über die gesamte Mischkristallreihe bis zu Fayalit eben auch jene Banden im Bereich von $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ ($9 - 11 \text{ }\mu\text{m}$) zeigen. Daher ist, bei alleiniger Betrachtung dieses Bereiches, keine Unterscheidung oder Identifikation der verschiedenen Silikate und reinem SiO_2 möglich. Im schlechtesten Fall bedeutet dies, dass diese Schwingungen von jedem Olivin, Pyroxen oder reinem SiO_2 stammen können. Daher ist die Zuordnung der einzelnen IR Banden, wie in Kapitel 3.2 detailliert beschrieben, sehr wichtig, jedoch immer auch unter Berücksichtigung der Art der verwendeten Probe und der Analysemethode.

3.7.3 Der Beginn der Kristallisation

In den vorherigen Studien wurden zwei diametral gegensätzliche Definitionen für die Bestimmung des Beginns der Kristallisation, der Startzeit, verwendet. Auf der einen Seite definierten Fabian et al. (2000) die Startzeit als die Zeit, nach der die ersten Anzeichen für eine Feinstruktur präsent sind. Auf der anderen Seite definieren Brucato et al. (2002) den Parameter τ als die Zeit, nach der sich die IR Spektren nicht mehr verändern. Letzteres ist jedoch ein Indikator für eine abgeschlossene Kristallisation der Probe. Daher sind diese Definitionen für den Parameter τ nicht vergleichbar.

Vergleicht man die Ergebnisse, die man durch die Anwendung der modifizierten Definition nach Jäger et al. (2003a) erhält mit denen, die aus dem Fit der Bandenhöhe mit einer logarithmischen Funktion gewonnen wurden, dann fällt auf, dass die aus den Fits gewonnenen Werte generell niedriger sind als die nach der modifizierten Methode nach Jäger et al. (2003a) bestimmten Werte (Kapitel 3.6.3). Dies kann mit der subjektiven Auswertung der IR Spektren erklärt werden, da IR Banden wesentlich früher auftauchen, sie aber leicht übersehen werden können oder sie einfach noch nicht sichtbar sind. Dabei spielt auch die Detektionsgrenze der IR Spektroskopie eine wichtige Rolle, d.h. dass die Banden erst dann detektiert werden können, wenn eine bestimmte Menge der Probe von der amorphen zur kristallinen Phase transformiert

wurde. Mit der Dekonvolution und dem anschließenden Fit der Banden kann daher der tatsächliche Beginn der Kristallisation bestimmt werden, obwohl die Banden anfangs noch nicht sichtbar sind.

4 Die Bestimmung der kinetischen Parameter für die Kristallisation von Forsterit und der Vergleich mit der Literatur

4.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die kinetischen Parameter, die aus der quantitativen Auswertung der AFM und REM Daten und aus der Dekonvolution der Infrarotdaten gewonnen wurden, mit den Literaturdaten, also Daten, die sowohl aus Simulationen als auch aus astronomischen Beobachtungen stammen, verglichen. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Bestimmung der Aktivierungsenergie. Zuletzt folgt eine Diskussion der daraus resultierenden Konsequenzen für die astrophysikalische Modellierung.

4.2 Die Definition und die Berechnung der Aktivierungsenergie (E_A)

4.2.1 Die Definition der Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie E_A ist ein Maß für das Minimum an Energie, das nötig ist, um die Energiebarriere zu überwinden, um eine chemische Reaktion in Gang zu setzen, hier die Phasenumwandlung von amorpher zu kristalliner Phase.

Die Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie und der Tempertemperatur wird durch die sogenannte Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$\tau^{-1} = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right). \quad (4.1)$$

Dabei ist τ die charakteristische Startzeit der Reaktion, E_A ist die Aktivierungsenergie, k ist die Boltzmannkonstante und T ist die Tempertemperatur. Die Konstante ν_0 ist proportional zu den Schwingungen des Kristallgitters. Sie setzt sich aus dem Mittelwert der Si–O Streckschwingungen (engl. *stretching vibration*; $\nu = 3.2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$) und der Scher-bzw. Deformationsschwingungen der Si–O Bindungen (engl. *bending*

vibration; $\nu = 1.7 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$) der SiO_4 -Tetraeder zusammen. Nach Gail und Sedlmayr (1998) und Lenzuni et al. (1995) ist für Magnesiumsilikate $\nu_0 = 2.0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Die Werte für ν_0 sind in der Literatur nicht einheitlich, so dass dieser Parameter beim Vergleich der Aktivierungsenergien besonders beachtet werden muß. So verwenden z.B. Brucato et al. (2002) einen Wert von $\nu_0 = 2.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ und Djouadi et al. (2005) $\nu_0 = 2.25 \pm 0.25 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ für ihre Berechnungen. Dabei ist anzumerken, dass in allen Studien der jeweils angegebene Wert für ν_0 in die Berechnungen einfließt, jedoch, wie auch in dieser Arbeit, kein Fehler für den Wert von ν_0 angenommen wird, mit Ausnahme von Djouadi et al. (2005) die den Mittelwert der von Gail und Sedlmayr (1998) und Lenzuni et al. (1995) berechneten und des von Brucato et al. (2002) verwendeten Wertes für ν_0 annehmen. Die Abweichung zum oberen bzw. unteren Wert wird dabei als (Mess-)Unsicherheit des Wertes angenommen. Der Einfluß der verschiedenen Werte für ν_0 spielt für die Berechnung der Aktivierungsenergie jedoch eine eher untergeordnete Rolle.

Für die Berechnung der Aktivierungsenergie wurden hier zwei Methoden angewandt:

- 1) Der Wert $\nu_0 = 2.0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ wurde verwendet, sowie die Tempertemperatur T und die Startzeit gewonnen aus den Messungen bzw. der quantitativen Auswertung der AFM, REM und IR Daten. Mit Hilfe von Gleichung 4.1 ergibt sich daraus die Aktivierungsenergie.
- 2) Die Aktivierungsenergie und ν_0 wurden beide aufgrund einer linearen Beziehung im Arrheniusdiagramm quantifiziert. Die meisten bisherigen Studien konnten eine solche lineare Beziehung nicht nachweisen und waren auf ein vorgegebenes ν_0 angewiesen.

4.2.2 Die Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie und der JMAK-Gleichung

Wie in Kapitel 2.5.3 ausgeführt, beschreibt die JMAK-Gleichung den isothermen Übergang von einer Phase in eine zweite. Der Parameter A der Gleichung kann jedoch

nach Rivera-Rodriguez et al.(2004) durch

$$A = B \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right). \quad (4.2)$$

ausgedrückt werden. Dabei ist E_A die Aktivierungsenergie, T ist die Tempertemperatur und k ist die Boltzmannkonstante. Löst man die beiden Gleichungen 4.1 und 4.2 nach E_A auf und setzt sie gleich, dann folgt:

$$\tau = \frac{B}{A(T) \cdot \nu_0} \Leftrightarrow \tau \propto \frac{1}{A(T)}. \quad (4.3)$$

Daraus erkennt man, dass der Parameter A aus dem Fit der Startzeiten abgeleitet werden kann, woraus wiederum die Aktivierungsenergie extrahiert werden kann. Dies ist besonders für experimentell unzugängliche Zeit- und Temperaturbereiche nützlich.

4.3 Die quantitative Evaluation der Aktivierungsenergie E_A

Im folgenden Kapitel wird die Berechnung der Aktivierungsenergie durch drei verschiedene Methoden vorgestellt und ihre Ergebnisse mit den Literaturdaten verglichen. Die hier verwendeten Daten stammen aus den vorhergehenden Kapiteln und werden mit einem Verweis auf das entsprechende Kapitel verwendet. Alle experimentellen Details und die Beschreibung und Diskussion der quantitativen Auswertung dieser Daten sind in den Kapiteln 2 und 3 aufgeführt.

Diese Daten werden dann in einem sogenannten *Arrheniusgraphen* dargestellt. Dabei wird der Logarithmus der Startzeit, also des Beginns der Kristallisation, gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen. Die resultierende Kurve stellt dann eine Gerade dar, welche durch eine lineare Funktion angepasst wird, um eine Extrapolation hin zu experimentell nicht zugänglichen Zeit- und Temperaturbereichen zu erlangen. Zur besseren Vergleichbarkeit sind alle Arrheniusgraphen gleich skaliert.

4.3.1 Die Ableitung der Aktivierungsenergie E_A aus den AFM und REM Daten

Abbildung 4.1 zeigt die Arrheniusdarstellung der Startzeiten, die aus den Schnittpunkten des *least-square-fits* der Größe der sphärolithischen bzw. pyramidalen Strukturen mit der x-Achse als Funktion der Laufzeit sowie die aus den Beobachtungen gewonnenen Startzeiten für Tempertemperaturen in einem Bereich von 1023 – 1123 K abgeleitet wurden (z.B. Abb. 2.20 und 2.21). Die Details der zur Auswertung verwendeten Verfahren sind in Kapitel 2.6 beschrieben.

Die eingezeichneten Fehlerbalken berechnen sich aus den Unsicherheiten der Beobachtungen der Größenentwicklung der Strukturen als Funktion der Zeit. Die Startzeiten beider Strukturen liegen zwar für alle Temperaturserien dicht beieinander, dennoch wurde jeweils ein linearer *least-square-fit* durch die Werte der sphärolithischen

und pyramidalen Strukturen gelegt.

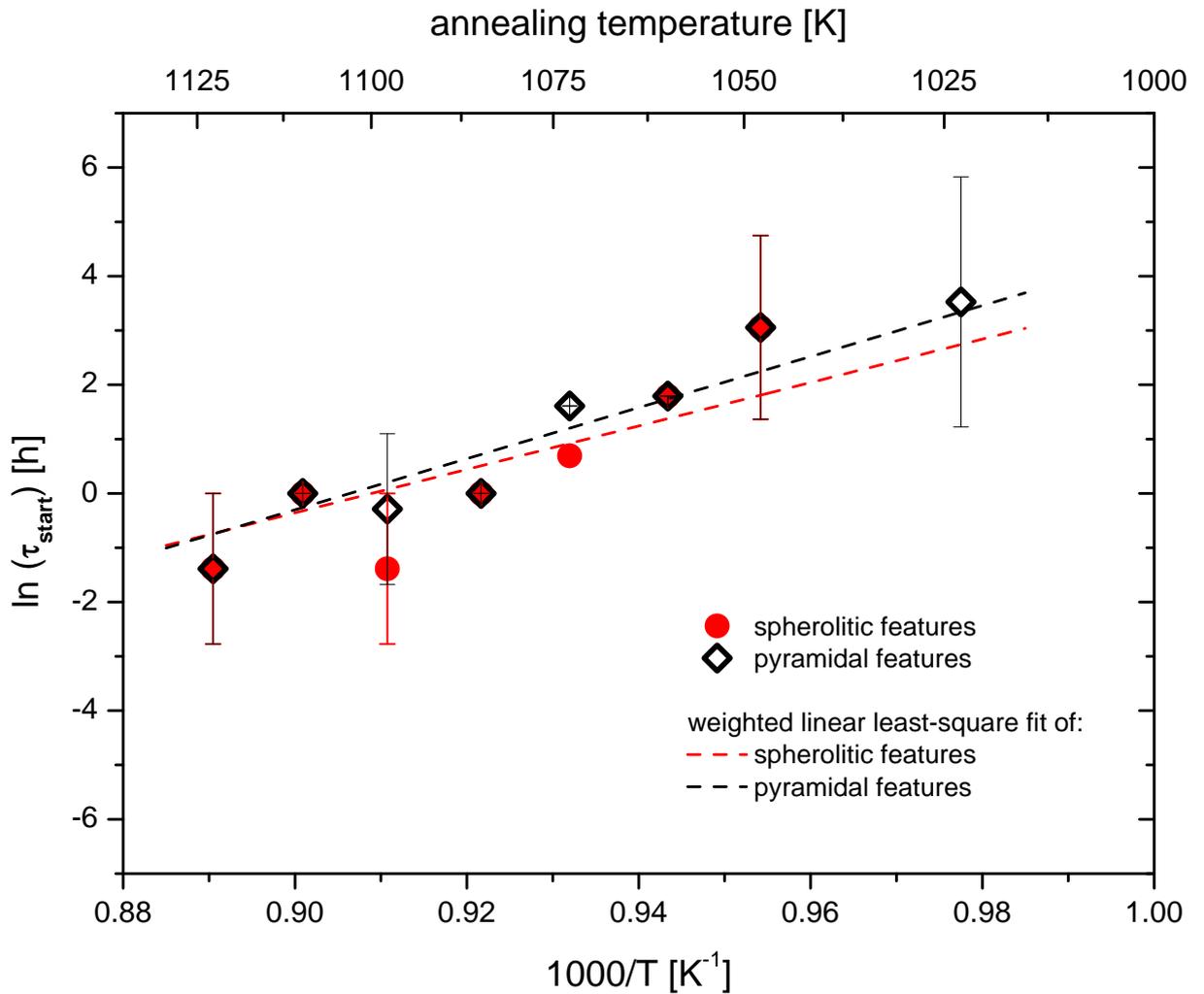


Abb. 4.1: Arrhenius plot of $\ln \tau$ derived from the observational starting times of the evolution of the sizes of pyramidal and spheroidal features versus annealing time (table 2.3 and 4.1) for different temperatures, respectively. Open circles label the spheroidal features, filled diamonds the pyramidal ones, both fitted with a linear least-square function.

4.3.2 Die Ableitung der Aktivierungsenergie E_A aus den IR Spektren

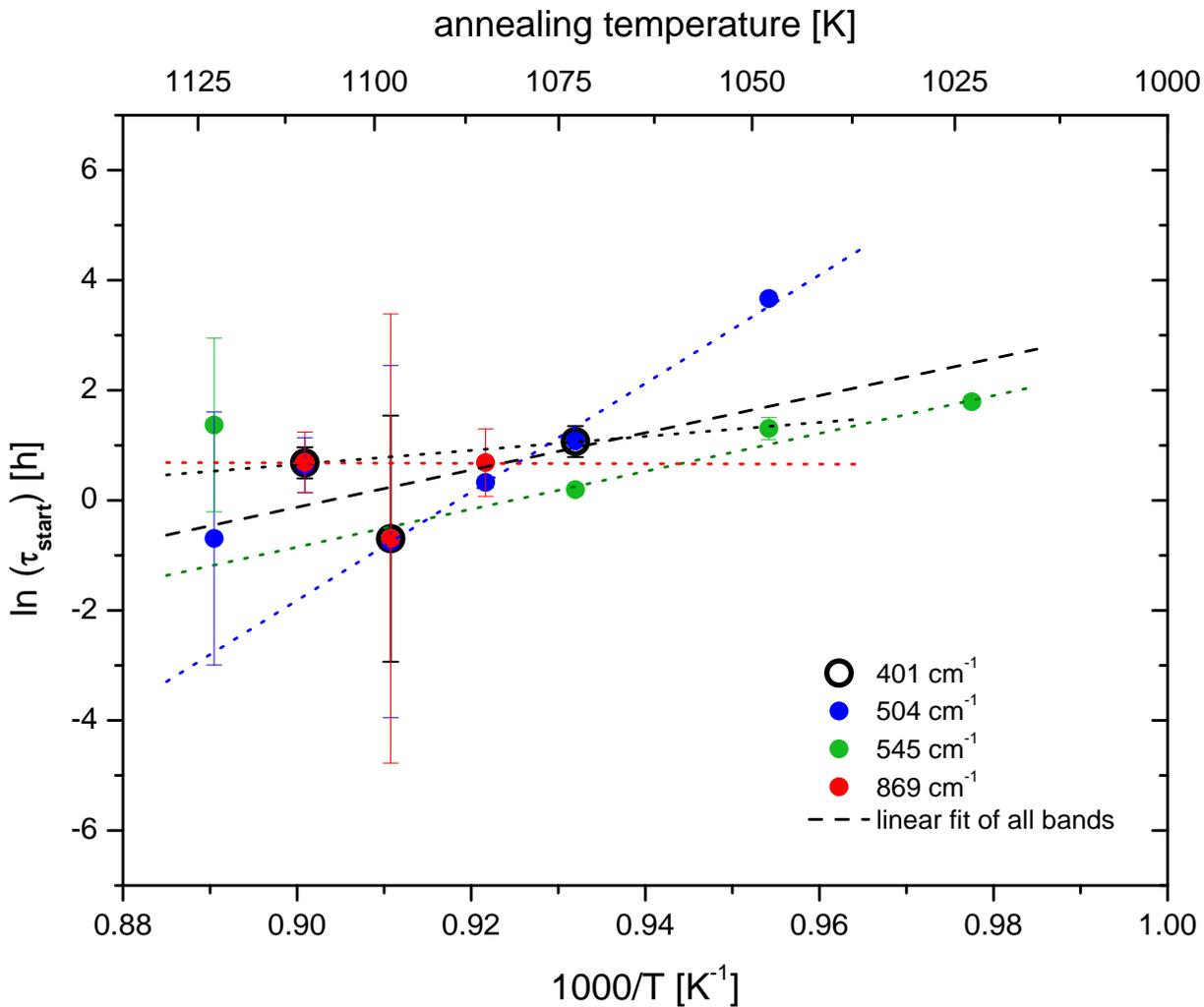


Abb. 4.2: Arrhenius plot of $\ln \tau$ derived from the points of intersection of the least-square-log-fits of the evolution of band height of individual IR bands and the values derived from observations, respectively, versus annealing time for different temperatures. Starting times corresponding to a certain IR band are labelled with the same color. For the sake of clarity, only a few bands are shown, but the starting time of all bands (table 3.4 and 4.1) were used for the fit with a linear function.

In Abbildung 4.2 ist der Arrheniusgraph der aus den logarithmischen *least-square-fits* der Höhe der individuellen Banden der IR Spektren und die mittels *IR min max*-Methode abgeleiteten Startzeiten der Kristallisation dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden exemplarisch vier unterschiedliche IR Banden dargestellt; für den

gemeinsamen Fit wurden jedoch alle verfügbaren Banden verwendet.

Die Startzeiten der einzelnen Banden liegen annähernd auf einer Geraden, so dass ein linearer *least-square* Fit durch sie gelegt werden kann. Da die Startzeiten der einzelnen Banden nicht mit den strukturellen Eigenschaften korreliert sind, sind auch die Steigungen der Fits der individuellen Banden stark unterschiedlich. Zeigt die Fitgerade der 545 cm^{-1} -Bande noch eine ähnliche Steigung wie die aller Banden, so ist die Fitgerade der 504 cm^{-1} -Bande wesentlich steiler, die der 401 cm^{-1} -Bande wesentlich flacher und die Fitgerade der 869 cm^{-1} -Bande hat anscheinend eine leicht negativ Steigung. Dies würde bedeuten, dass der Beginn der Kristallisation umso früher einsetzt, je niedriger die Tempertemperatur ist. Eine solches Kristallisationsverhalten entbehrt jeder Grundlage und daher ist es vor diesem Hintergrund gerechtfertigt, einen Mittelwert über alle Banden einer Temperaturserie zur Bestimmung der Aktivierungsenergie heranzuziehen (Abb. 4.3).

In Abbildung 4.3 ist der Mittelwert und die Standardabweichung der aus den logarithmischen *least-square*-Ausgleichsgeraden der Höhe der individuellen Banden der IR Spektren abgeleiteten und die nach der *min max*-Methode bestimmten Startzeiten der Kristallisation in einem Arrheniusgraphen dargestellt (Tab. 3.4 und Abb. 4.2). An beide Reihen wurde eine lineare Ausgleichsgerade angepasst. Dabei fällt auf, dass der Wert der 1098 K-Serie ($\cong 0.91 \text{ K}^{-1}$) etwas nach unten abweicht, wie in Kapitel 3.6.2 beschrieben.

Im Allgemeinen liegen die mittels *min max*-Methode bestimmten Startzeiten der Kristallisation über den mittels Dekonvolution bestimmten Startzeiten; dabei liegen die Werte der *min max*-Methode enger an der applizierten Geraden. Mit dieser Methode ist es möglich, den Beginn der Kristallisation und die zugehörigen Unsicherheiten für 8 Temperaturen in einem Bereich von 1023 K – 1123 K zu bestimmen. Die Fehlerbalken repräsentieren in diesem Fall jedoch nicht die experimentelle Messgenauigkeit oder die Präzision eines Fits, sondern sie werden lediglich durch den Unterschied in der Laufzeit, also dem (zeitlichen) Abstand zwischen der oberen und der unteren Grenze, bestimmt. Da im Gegensatz zur Auswertung der IR Banden mittels

Dekonvolution auch für sehr niedrige Temperaturen (< 1073 K) eine Startzeit für die Kristallisation bestimmt werden kann, stellt diese Methode eine wertvolle Ergänzung zur Dekonvolution dar.

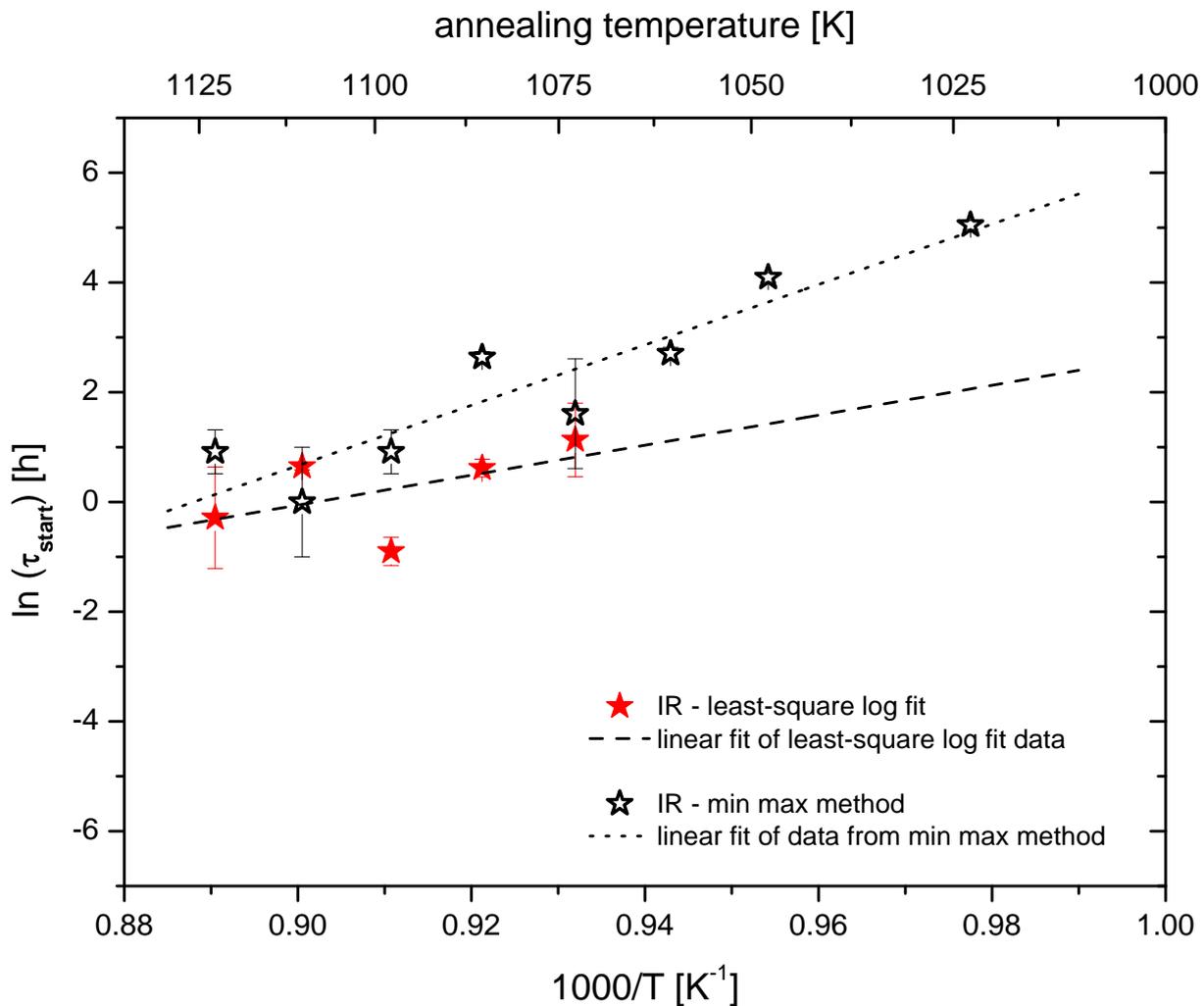


Abb. 4.3: Arrhenius plot of the mean and standard deviation of the $\ln \tau$ of the start of crystallization derived from deconvolution and *min max* method (tab. 3.6). A linear fit was applied on both sets of data.

4.3.3 Der Vergleich der Arrheniusgraphen der verschiedenen Ansätze und die Extrapolation der Ausgleichsgeraden

In Abbildung 4.4 sind die Startzeiten der drei vorher beschriebenen Methoden gemeinsam abgebildet. Alle Datenpunkte zeigen den gleichen linearen Trend und liegen nahe beieinander. Dabei fällt auf, dass die nach der *min max*-Methode bestimmten Werte fast ausnahmslos über den Werten aus den anderen Methoden liegen. Die aus den AFM- und REM-Aufnahmen bestimmten Werte, sowie die Werte aus den angepassten IR Banden (Dekonvolution), liegen meist innerhalb der Fehlerbalken der AFM / SEM - Werte. Die in Abbildung 4.4 gezeigten Werte sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

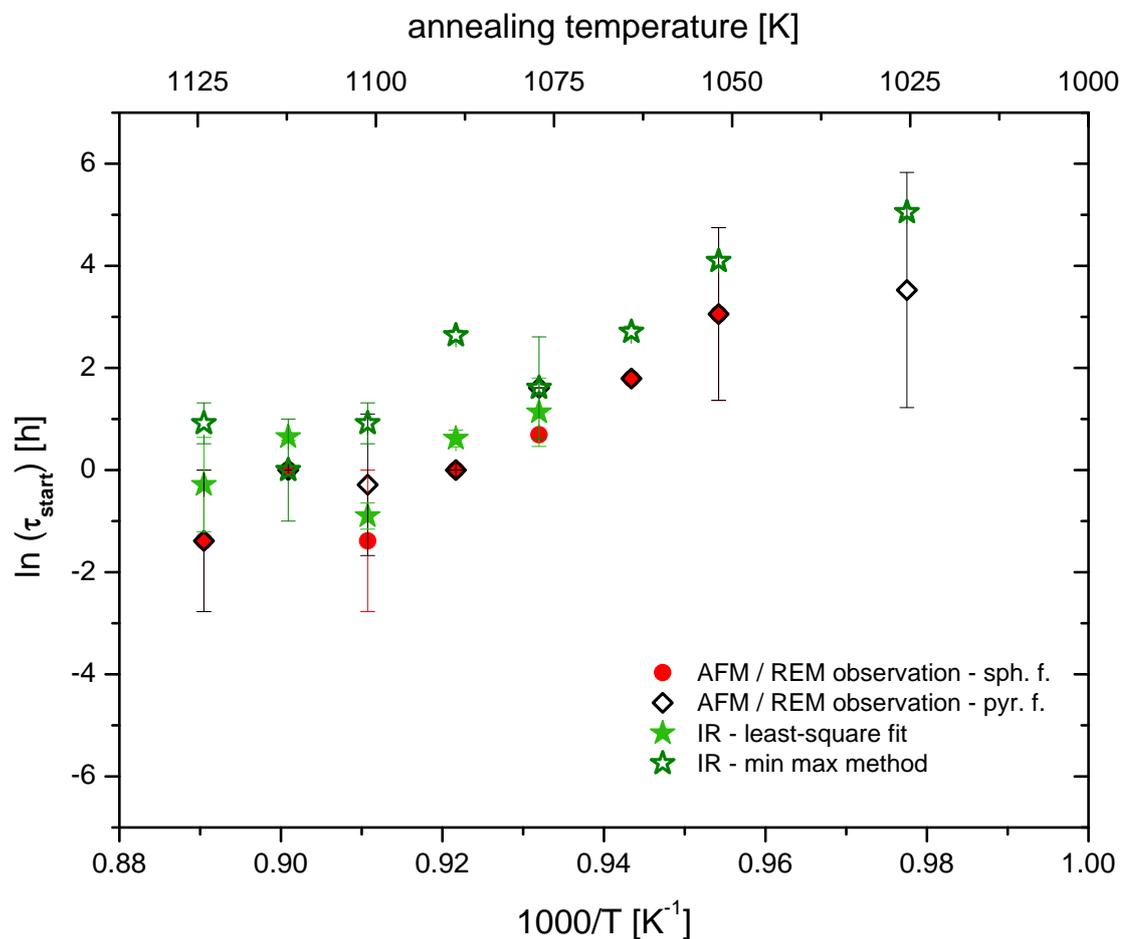


Abb. 4.4: Arrhenius plot comprising all data shown in Figs. 4.1 and 4.3. Fits were omitted for the sake of clarity.

Tabelle 4.1: Summary of all $\ln\tau$ resulting from different methods of analysis and shown in Figs. 4.1 and 4.3, respectively.

$T_{\text{annealing}}$		$\ln T_{\text{start}}$											
T [K]	1000/T [K ⁻¹]	observation					deconvolution					min max method	
		spherulitic features		pyramidal features			mean		uncertainty			mean	uncertainty
1023	0.98	--	--	3.5	2.3	--	--	--	--	--	5.1	0.1	
1048	0.95	3.1	1.7	3.1	1.7	--	--	--	--	4.1	0.1		
1060	0.94	< 1.8	--	< 1.8	--	--	--	--	--	2.7	0.1		
1073	0.93	0.7	0.0	1.6	0.0	1.1	0.7	1.6	1.0	1.6	0.1		
1085	0.92	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.2	2.6	0.1	2.6	0.1		
1098	0.91	-1.4	-1.4	-0.3	-1.4	-0.9	0.3	0.9	0.4	0.9	0.4		
1110	0.90	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.1	0.0	1.0	0.0	1.0		
1123	0.89	-1.4	-1.4	-1.4	-1.4	-0.3	0.9	0.9	0.4	0.9	0.4		

4.3.4 Die Berechnung der Aktivierungsenergie E_A und der Vergleich mit Literaturwerten

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie E_A aus der Arrheniusgleichung (Gl. 4.1) werden die Messwerte für die Temperatur [K] und die charakteristische Temperaturzeit [sec] benötigt, ebenso wie die Konstante ν_0 . Dabei ist zu beachten, dass die Aktivierungsenergie in der Literatur in [K] angegeben wird, also dem Quotienten E_A/k .

In Tabelle 4.2 sind die Aktivierungsenergien für die verschiedenen Temperaturserien und die drei Auswertungsmethoden angegeben. Die Unsicherheiten der einzelnen Werte wurden mittels Gaußscher Fehlerrechnung aus den Unsicherheiten der Zeit- und der Temperaturmessungen berechnet. Der Fehler in der Temperaturmessung liegt bei maximal ± 1 K (siehe Kapitel 2.2.3), der Fehler für die Zeitmessung richtet sich nach dem individuellen Fehler der verwendeten Methode. Detaillierte Beschreibungen befinden sich in den Kapiteln 2.6 und 3.5.

Die in dieser Arbeit berechneten Aktivierungsenergien, bei denen der Beginn der Kristallisation und somit die charakteristischen Temperaturzeiten mit unterschiedlichen Methoden gewonnen wurden, liegen alle innerhalb eines 5%-Bereiches. Je nach Methode konnten dabei 4 bis 8 Werte (Beobachtung und Berechnung zusammen) für die Aktivierungsenergie bei verschiedenen Temperaturen gewonnen, und damit ein Temperaturbereich von bis zu 100 K abgedeckt werden.

Die Aktivierungsenergie der sphärolithischen und der pyramidalen Strukturen sind im Rahmen des Fehlers gleich groß.

Die Aktivierungsenergie für die Beobachtungen liegt für die sphärolithischen Strukturen bei $E_A/k = 43085 \pm 1111$ K, die der pyramidalen Strukturen bei $E_A/k = 43415 \pm 429$ K.

Tabelle 4.2: E_A calculated using the starting times derived from AFM and SEM imaging, fitting of deconvolved IR bands and after the *min max* method, depending on annealing temperature as well as their mean value and standard deviation.

$T_{\text{annealing}}$		activation energy E/k [K]									
T [K]	1000/T [K ⁻¹]	AFM / SEM					IR				
		spherulitic features		pyramidal features		deconvolution	deconvolution		min max method		
		mean	uncertainty	mean	uncertainty		mean	uncertainty	mean	uncertainty	
1023	0.98	--	--	43316	303	--	--	--	44874	88	
1048	0.95	43881	270	43881	270	--	--	44969	213	213	
1060	0.94	43044	--	43044	--	--	--	44015	637	637	
1073	0.93	42393	538	43376	218	43053	726	43376	218	218	
1085	0.92	42115	1086	42115	1086	42811	176	44978	776	776	
1098	0.91	41097	1099	42303	368	41613	277	43625	1099	1099	
1110	0.90	43085	1111	43085	1111	43798	70	43085	1111	1111	
1123	0.89	42033	1124	42033	1124	43794	1404	44619	1124	1124	

mean activation energy E/k [K]									
AFM / SEM					IR				
spherulitic features		pyramidal features		deconvolution	deconvolution		min max method		
mean	std dev	mean	std dev		mean	std dev	mean	std dev	
42521	903	42894	670	43014	898	44193	767	44193	767

Ein ähnlicher Wert für die Aktivierungsenergie ergibt sich aus dem Fit der Höhe der individuellen IR Banden (Dekonvolution) mit einer logarithmischen Funktion: $E_A/k = 43014 \pm 898$ K. Der höchste Wert folgt für die *min max*-Methode: $E_A/k = 44193 \pm 767$ K.

Vergleicht man alle diese Werte miteinander, dann sieht man, dass sie alle in der gleichen Größenordnung liegen und ihr jeweiliger relativer Fehler innerhalb von weniger als 3% liegt.

Die Methode dieser Berechnung hat jedoch einen entscheidenden Nachteil: Sie benötigt ein vorgegebenes ν_0 , dessen Korrektheit nur bedingt abgesichert ist. Daher wurden die Aktivierungsenergien aller Methoden (Tab. 4.2) auch aus der Steigung der linearen Ausgleichsgeraden der Startzeiten (Abb. 4.1, 4.3) berechnet (Tab. 4.3). Mit dieser Methode können zusätzliche unabhängige Informationen über ν_0 erhalten werden.

Tabelle 4.3: Comparison of the activation energies E_A calculated using the starting times derived from AFM/SEM imaging, deconvolution of IR bands and from the *min max* method, depending on annealing temperature, activation energies E_A calculated from the slope of the fits shown in Figs. 4.1 and 4.3, respectively, and calculated values for ν_0 .

method of evaluation	activation energy E/k [K]				vibration frequency ν_0 [s ⁻¹]
	average of individual data points		slope of fit of individual data points		
	mean	std dev	mean	rel. error	
observation					
- spherulitical features	43085	1111	39968	10940	6.2E+15
- pyramidal features	43415	429	46983	11308	3.3E+18
deconvolution of IR bands	43014	898	27314	24134	5.2E+10
min max method	44193	767	55020	8948	1.7E+21

Die aus den Ausgleichsgeraden berechneten Aktivierungsenergien liegen für die sphärolithischen und pyramidalen Strukturen (AFM und REM Daten) ähnlich den Werten für festes ν_0 , haben jedoch eine größere Schwankung und größere Fehler. Dies ist auf die Anpassung einer freien linearen Ausgleichsfunktion mit einem zusätzlichen Parameter (ν_0) zurückzuführen. Aus den IR Spektren gewonnene Aktivierungsener-

gien differieren erheblich stärker, um 20 % (*min max method*) bzw. 35 % (Dekonvolution). Dennoch stimmen die Werte beider Berechnungsmethoden innerhalb des Fehlers überein. Der Unterschied beider Methoden liegt in der festen bzw. freien Konstanten ν_0 . Für die Berechnung der Mittelwerte der Aktivierungsenergie waren die Startzeit und die Temperatur aus den Experimenten vorgegeben und um Gleichung 4.1 anwenden zu können, mußte auch ν_0 vorgegeben werden. Die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Ausgleichsgeraden (Abb. 4.1 und 4.3) konnte mit Hilfe eines Steigungsdreiecks bestimmt werden. Diese Methode ist unabhängig von ν_0 . Aus den Geradensteigungen kann auch der Wert der „Konstanten“ ν_0 abgeschätzt werden (Tab. 4.3), vgl. mit Gail und Sedlmayr (1998): $\nu_0 = 2.0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$).

4.3.5 Die Extrapolation der Ausgleichsgeraden für die Aktivierungsenergie E_A in astronomisch relevante Zeit- und Temperaturbereiche

Da die experimentell zugänglichen Zeit- und Temperaturbereiche nicht mit denen in einer protoplanetaren Scheibe übereinstimmen, müssen die experimentell bestimmten kinetischen Parameter auf die astronomisch relevanten Bereiche extrapoliert werden. Das Tempern findet in einem Temperaturbereich zwischen 800 und 950 K statt (Gail und Tscharnuter 2006).

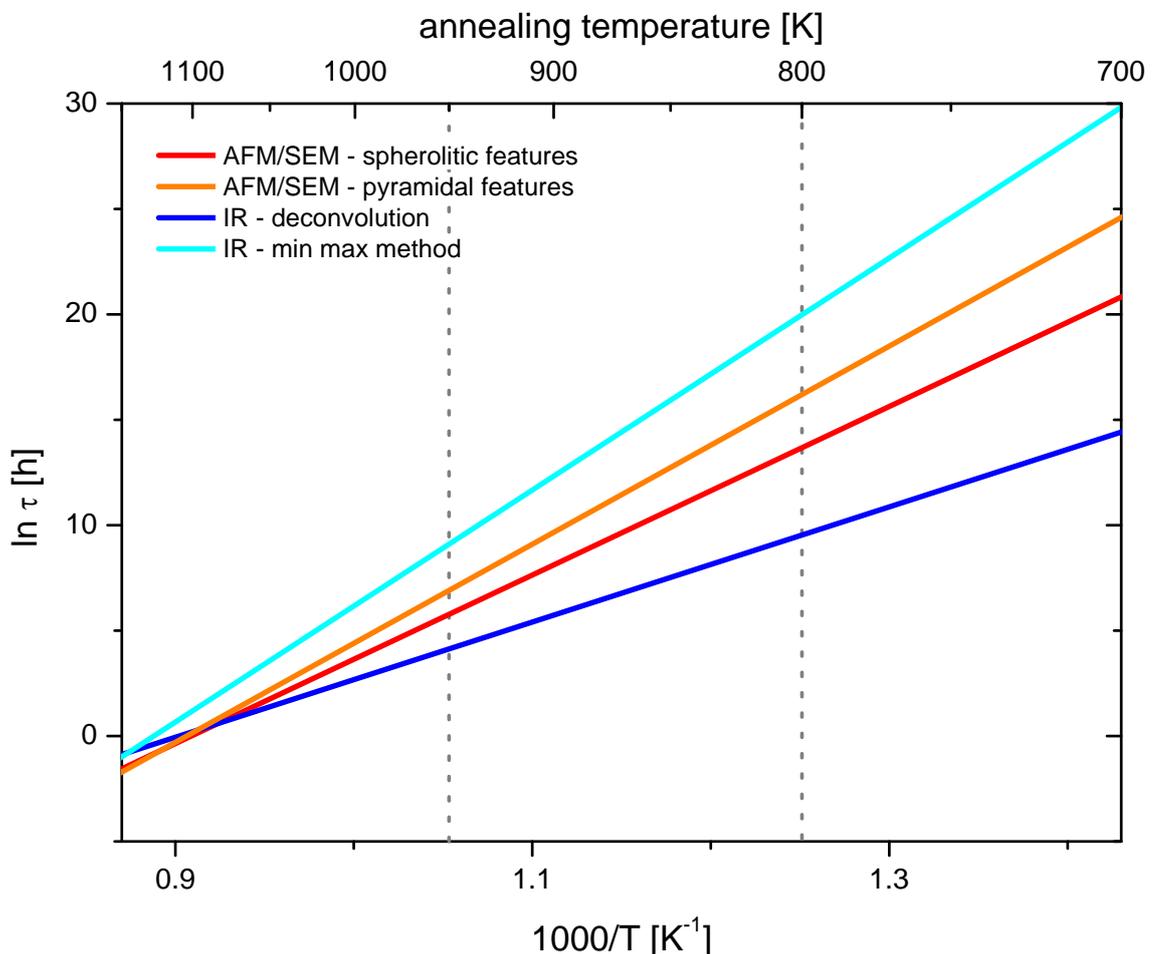


Abb. 4.5: Extrapolating of the fits shown in Fig. 4.4 to astronomically relevant temperature regimes. The vertical gray dotted lines label $T = 800$ K and $T = 950$ K, respectively (Gail und Tscharnuter 2006).

In Abbildung 4.5 sind die linearen Funktionen der Ausgleichsgeraden der Startzeiten (Abb. 4.1 und 4.3) der drei unterschiedlichen Methoden dargestellt. Sie reichen dabei über den experimentellen Temperaturbereich hinaus. Auch wenn die experimentellen Daten nahe beieinander liegen (Abb. 4.4), so wird bei der Extrapolation der Geraden deutlich, dass die leichten Unterschiede der Steigungen der Geraden bei niedrigeren Temperaturen zu deutlich unterschiedlichen Startzeiten für den Beginn der Kristallisation führen (Abb. 4.5).

Tabelle 4.4: Comparison of $\ln(\tau)$ and τ at $T = 800$ K and at $T = 950$ K, respectively, derived from different evaluation methods.

	$\ln(\tau)$ [h] at $T = 800$ K	τ at $T = 800$ K	$\ln(\tau)$ [h] at $T = 950$ K	τ at $T = 950$ K
AFM & SEM (observation – spher. f.)	13.6	95 years	5.7	0.04 years \cong 13 days
AFM & SEM (observation – pyram. f.)	16.1	1172 years	6.9	0.11 years \cong 40 days
IR fitted with log-function	9.5	2 years	4.1	0.01 years \cong 2.5 days
IR min max	19.9	$51 \cdot 10^3$ years	9.1	1 year

Aus den Geradengleichungen der linearen Ausgleichsgeraden der verschiedenen Methoden konnte der Beginn der Kristallisation im Bereich von 800 – 950 K berechnet werden (Tab. 4.4). Der Beginn der Kristallisation bewegt sich bei $T = 800$ K im Rahmen von wenigen Jahren bis hin zu einigen tausend Jahren. Etwas genauer lässt sich der Beginn der Kristallisation für $T = 950$ K bestimmen; er bewegt sich im Bereich von einigen Tagen bis zu einem Jahr.

Die aus den AFM und REM Daten gewonnenen Geraden liegen dabei unter der Gerade der IR *min max*-Methode, jedoch über der Geraden der IR Dekonvolution. Alle Kurven überschneiden sich im astronomisch relevanten Temperaturbereich. Dies zeigt, dass diese Methoden in dem in dieser Studie untersuchten Temperaturbereich vergleichbare Ergebnisse liefern, aufgrund der leicht unterschiedlichen Steigung der

Geraden kann diese Aussage jedoch nicht ohne Weiteres auf andere Temperaturbereiche übertragen werden.

Die Gerade der IR Dekonvolution liegt, im astronomisch relevanten Temperaturbereich, von allen Geraden am tiefsten und hat die geringste Steigung.

4.4 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit Literaturdaten

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Beginn der Kristallisation und somit auch die Berechnung der Aktivierungsenergie anhand von objektiven Kriterien bestimmt werden kann. Auswerteprotokolle für unterschiedliche Methoden wurden entwickelt und getestet. Dabei wurden unterschiedliche Methoden verwendet, deren Basis entweder die AFM- und REM-Aufnahmen der Probenoberfläche oder die Infrarotspektren der Proben waren. Die AFM- und REM-Daten deckten nur die Analyse der Probenoberfläche ab, Informationen über die Probe unterhalb der Oberfläche waren damit nicht zugänglich. Komplementäre Ergebnisse liefern die IR Spektren, die nicht orts aufgelöste Informationen über das durchstrahlte Volumen geben. Über die Kristallisation der Oberfläche bzw. die Intensität der IR Banden als Funktion der Laufzeit konnte eine konsistente Startzeit für das Einsetzen des Kristallisationsprozesses bestimmt werden. Somit konnten die Aktivierungsenergien mit insgesamt vier Methoden, aus Arrheniusgraphen abgeleitet werden. Dabei wurden als Methoden AFM / REM Beobachtungen sphärolithischer und pyramidaler Strukturen, IR Beobachtungen und eine mathematische Evaluierung der IR Daten angewendet, woraus sich bis zu acht Datenpunkte über einen Temperaturbereich von 100 K zur Bestimmung der Aktivierungsenergie ergaben. Obwohl die Methoden so unterschiedlich sind, ergänzen sie sich gegenseitig und die berechneten Aktivierungsenergien (bei gegebenem ν_0) stimmen im Rahmen des jeweiligen Fehlers nahezu überein. Die Datenpunkte aller Methoden folgen einer Geraden, vergleichbar mit den Ergebnissen von z.B. Wang und Vlassak (2006), die die Kinetik der Kristallisation von amorphen dünnen Filmen einer NiTi Formgedächtnislegierung untersucht haben.

In Abbildung 4.6 a, b sind die in Abbildung 4.4 gezeigten Geraden der Arrheniusgraphen der drei Methoden zusammen mit den Literaturwerten dargestellt. Da in der Literatur nicht nur unterschiedliche Werte für die Schwingungsfrequenz ν_0 verwendet wurden, sondern auch zwei diametral verschiedene Definitionen der charakteristi-

schen Temperzeit (siehe Kapitel 4.2.1), mussten die Angaben aus der Literatur vor dem Vergleich korrigiert werden. Dafür wurde die in Jäger et al. (2003a) beschriebene Definition der charakteristischen Temperzeit auf die veröffentlichten IR Spektren angewendet. Bei einigen Studien war zwar der Beginn der Kristallisation nicht der Schwerpunkt der Untersuchungen, wie z.B. bei Kimura et al. (2008) und Kamitsuji et al. (2005a), jedoch haben sie den Kristallisationsprozess mit einer so großen Genauigkeit beobachtet, dass die Startzeiten aus den Beschreibungen der Experimente abgeleitet werden konnten.

Doch trotz der Korrektur der Literaturwerte zeigen die Daten noch eine breite Streuung (Abb. 4.6 a, b), nicht nur im Vergleich mit den in dieser Arbeit berechneten Werten. Dabei fällt auf, dass diese Literaturwerte zu früheren Startzeiten tendieren als die in dieser Arbeit ermittelten Werte. In Abbildung 4.6 a und b sind die Literaturwerte und die Daten aus dieser Arbeit nochmals in einem gemeinsamen Diagramm aufgeführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Daten in zwei Diagrammen mit unterschiedlichen Wertebereichen aufgeteilt. Dabei ist in Abbildung 4.6 a ein größerer Ausschnitt dargestellt als in Abbildung 4.6 b. Die in diesem Diagramm dargestellten Aktivierungsenergien, die verwendeten Probenformen und Analysemethoden sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Bei einem genaueren Blick auf die Literaturdaten fallen die Unterschiede, z.B. bei der Wahl der Ausgangsmaterialien und der gewählten Analysemethoden, auf. Eine genaue Untersuchung dieser beiden Aspekte ist unabdingbar, will man die Unterschiede der Aktivierungsenergien verstehen und in den richtigen Kontext bringen.

Zum Beispiel verwendeten sowohl Brucato et al. (2002) als auch Djouadi et al. (2005) dünne Filme mit einem natürlichem Olivin als Ausgangsmaterial für ihre Experimente. Olivin ist ein natürlich vorkommendes Mineral mit einer variablen chemischen Zusammensetzung, das zahlreiche Fremdatome, wie Eisen (Fe^{2+} oder Spuren von Fe^{3+}) beinhalten kann (siehe Kapitel 1.3). Besonders Eisen kann aufgrund seiner hohen Diffusionsgeschwindigkeit die Kristallisation erheblich beschleunigen. Diffusionsexperimente von Dohmen et al. (2007) zeigen, dass die Kristallisation umso

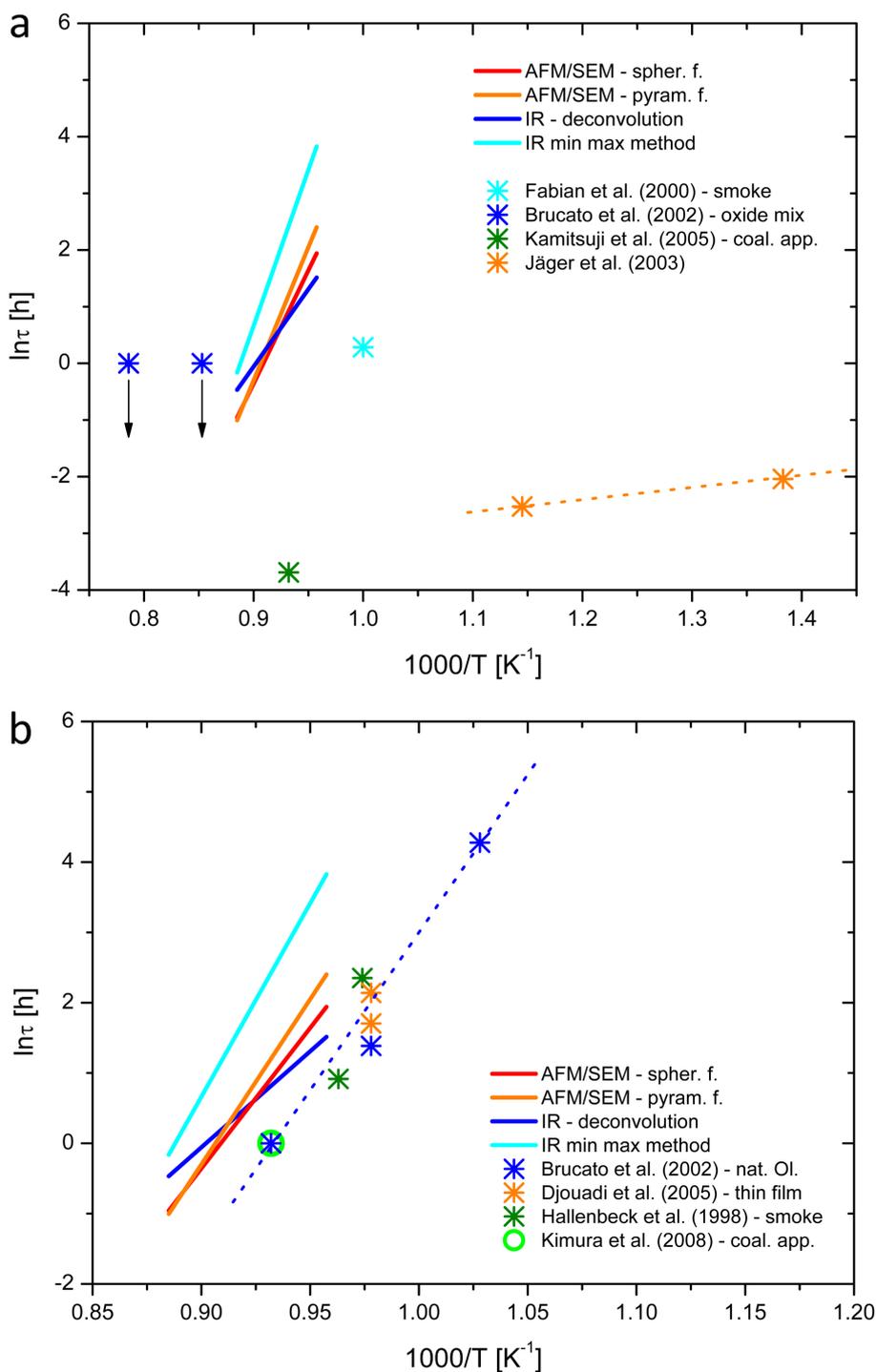


Abb. 4.6: Comparison of the Arrhenius plot of the start of crystallization derived from four different evaluation methods used in this study with literature data. AFM/SEM data labeled with a red or orange line, IR (fitted) labeled with a blue line, IR *min max* method labeled with a turquoise line and literature data labeled with asterisks highlighted in various colors. Dashed lines suggest a possible regression line for data given by some of the other authors. The upper figure (a) shows the data with larger scatter, the lower (b) a more detailed view. For the sake of clarity, the data were plotted without any error bars. Details on each study (abbreviations used in diagrams) - see table 4.5.

Tabelle 4.5: Activation energies derived from this study compared to literature data. If not indicated otherwise, E/k was calculated from the start of crystallization which was determined optically using the definition of Jäger et al. (2003a) and $\nu_0 = 2.0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Values for E/k given in the papers with different ν_0 were recalculated with $\nu_0 = 2.0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Uncertainties were calculated using Gaussian error calculation.

author	E/k [K]	uncertainty	sample	method of preparation	method of analysis
Jäger et al. (2003a)	29135 ^a	3601	sol-gel	sol-gel	IR
Kamitsuji et al. (2005a)	37691 ^b	—	smoke	coalescence app.	TEM
Fabian et al. (2000)	39100	400	smoke	coalescence app.	IR
Brucato et al. (2002)	41568 ^d	408	nat. Ol.	PLD	IR
Kimura et al. (2008)	41649 ^b	—	smoke	coalescence app.	TEM
Djouadi et al. (2005)	41675 ^c	315	thin films	evaporation	IR
Hallenbeck et al. (1998)	41760	733	smoke	condensation flow app.	IR
Brucato et al. (2002)	47472 ^d	2744	Ox. Mix	PLD	IR

$\nu_0 = 2.0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	E/k [K]	uncertainty	sample	method of preparation	method of analysis
deconvolution of IR bands	43014	898	thin films	PLD	IR
AFM/SEM observation <i>spherulitic features</i>	43085	1111	thin films	PLD	AFM/SEM
AFM/SEM observation <i>pyramidal features</i>	43415	429	thin films	PLD	AFM/SEM
IR min max method	44193	767	thin films	PLD	IR

$\nu_0 \text{ free}$	E/k [K]	uncertainty	sample	method of preparation	method of analysis
deconvolution of IR bands	27314	24134	thin films	PLD	IR
AFM/SEM observation <i>spherulitic features</i>	39968	10940	thin films	PLD	AFM/SEM
AFM/SEM observation <i>pyramidal features</i>	46983	11308	thin films	PLD	AFM/SEM
IR min max method	55020	8948	thin films	PLD	IR

^a: mean and standard deviation calculated from the time range given in Jäger et al. (2003a), ^b: E_A calculated from the time and temperature given by the authors, ^c: E_A recalculated using $\nu_0 = 2.0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ^d: start of crystallization determined visually according to the description given in Jäger et al. (2003a) and recalculated with $\nu_0 = 2.0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ - more details, see chapter 4.2.1.

schneller abläuft, je höher der Eisenanteil im Olivin ist.

Ein ähnlicher Effekt kann bei Proben mit einer nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung beobachtet werden. Solche Proben sind z.B. *smokes*, wie sie u.a. Fabian et al. (2000), Hallenbeck et al. (1998), Kimura et al. (2008) und Kamitsuji et al. (2005a) für ihre Experimente verwendet haben. *Smokes* sind meist lockere Aggregate (engl. *fluffy aggregates*), die durch Verdampfen und anschliessendes Kondensieren ihrer Bestandteile hergestellt werden. Bei der Mehrheit der Experimente wurde die chemische Zusammensetzung der Partikel nach dem Kondensieren nicht überprüft, was jedoch wichtig ist, da z.B. Fabian et al. (2000) beschreiben, dass nicht nur die Größe der Partikel variiert, sondern auch das Mg zu Si Verhältnis der Partikel, welches zusätzlich auch von ihrer Größe abhängig ist. Im Gegensatz dazu versuchen z.B. Hallenbeck et al. (1998) nicht nur den Tempervorgang, sondern eine möglichst genaue Imitation des Kondensationsvorgangs und des anschliessenden Temperns in einer protoplanetaren Scheibe zu erreichen (persönliche Kommunikation mit J. Nuth). Sie beobachten den Gesamtprozess und konzentrieren sich nicht auf das Ausgangsprodukt des Temperns. Sie beschreiben weiterhin, dass die *smokes* unterschiedlicher Versuche auch unterschiedliche Farben aufweisen, was eine Varianz in der chemischen Zusammensetzung andeutet.

Die meisten Proben wurden ausschliesslich mit Infrarotspektroskopie untersucht. Der Nachteil dieser Methode ist die begrenzte Auflösung, d.h. Mineralphasen mit einem sehr geringen Anteil an der Gesamtprobe können entweder gar nicht detektiert werden oder ihre (noch schwachen) Banden bleiben im Spektrum selbst unsichtbar bis ihr Anteil weiter steigt. Elektronenbeugungsbilder von *smokes*, die mit dem Elektronenstrahl getempert wurden zeigen jedoch, dass die Beugungsreflexe nicht ausschliesslich von kristallinem Forsterit, sondern auch von Periklas (MgO) stammen, was einen Überschuss an Mg in den Ausgangsmaterialien nahelegt (z.B. Kimura et al. 2008 und Kamitsuji et al. 2005a). Es bleibt offen, ob der Mg-Überschuss durch die Präparation der Probe, durch das Verdampfen und Kondensieren der einzelnen Bestandteile der Probe, verursacht wird, oder ob Teile der Probe während dem Heizen

mit dem Elektronenstrahl, also während des Temperprozesses selbst, verdampfen.

Im Gegensatz dazu stehen die Experimente von Djouadi et al. (2005), die eine Probe als dünnen Film mit Forsteritzusammensetzung auf einem Substrat präpariert haben, den sie anschliessend kristallisiert und analysiert haben. Danach jedoch wurden diese Proben durch den Beschuß mit Ionen wieder „amorphisiert“ und erneut kristallisiert. In diesem Fall kann eine beschleunigte (Re-)Kristallisation beobachtet werden. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, dass der „amorphe“ Grundzustand nicht wieder vollständig hergestellt werden kann, da durch den Beschuß mit Ionen lediglich die Bindungen zwischen den einzelnen Atomen zerstört und das Kristallgitter deformiert werden. Für die anschliessende Rekristallisation müssen somit nur die zerstörten Bindungen wiederhergestellt werden, da das Kristallgitter noch rudimentär vorhanden ist und eine strukturelle Neubildung der Gitterstruktur entfällt.

Diese Schlussfolgerung wird durch die von Wei und Gan (2003) durchgeführten Kristallisationsexperimente mit dünnen amorphen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Filmen, die sie vor der erneuten Kristallisation mit einem gepulsten Laser „amorphisiert“ haben, unterstützt. Wei und Gan (2003) beobachteten dabei, dass die *onset stage* und Teile der Nukleationsphase bei der Rekristallisation dieser Proben übersprungen bzw. abgekürzt wurden.

Durch die Präsenz von Mikrokristalliten und Hohlräumen in Gläsern, wie sie z.B. von Fabian et al. (2000) und Roskosz et al. (2005) beobachtet werden, kann die Kristallisation deutlich beschleunigt werden, da die Nukleationsphase übersprungen wird, was bei den daraus abgeleiteten Ergebnissen berücksichtigt werden muß. Dies ist auch in Abbildung 4.6 zu sehen.

Die aus den von Jäger et al. (2003a) präparierten Sol-Gel Experimenten abgeleiteten sehr niedrigen Aktivierungsenergien sind auf eine unzureichende Trocknung der Gele vor den Temperexperimenten zurückzuführen (Zitat: „*This unusual behavior has its seeds in a content of non-associated Si–OH and Mg–OH bonds stemming from the sol-gel synthesis.*“). Diese Vermutung wird auch durch die Präsenz von IR Banden, die von OH-Bindungen stammen, untermauert.

Wie bereits zuvor erwähnt, muß die Wahl der Analysemethode berücksichtigt werden, denn auch wenn die Proben bei genau definierten Bedingungen getempert wurden, so bestimmt die Auflösung bzw. die Detektionsgrenze der Analysemethode die Genauigkeit der Ergebnisse. Aus der Infrarotspektroskopie in Transmission können keine räumlich aufgelösten Informationen gewonnen werden, sie gibt lediglich die Schwingungen der Bindungen gemittelt über die gesamte durchstrahlte Probenfläche wieder, die „*bulk information*“. Im Gegensatz dazu bieten die *in-situ* TEM-Untersuchungen eine räumliche Auflösung bis hinunter in den Ångström-Bereich, in dem sogar einzelne Gitterebenen sichtbar sind. Die Experimente von Kimura et al. (2008) und Kamitsuji et al. (2005a, 2005b) zeigen jedoch, dass bei dieser Methode eine exakte Temperaturmessung nicht möglich ist. Durch das Heizen der Probe mit dem Elektronenstrahl ist es nicht möglich, die tatsächliche Temperatur der Probe zu bestimmen, sie muß über die eingestrahlte Energie des Elektronenstrahls abgeschätzt werden. Es bleibt dabei auch offen, ob es z.B. von der Oberfläche der Probe zu ihrem Inneren einen Temperaturgradienten gibt.

In Tabelle 4.6 sind die Aktivierungsenergien, sowie die verwendeten Präparations- und Analysemethoden der hier diskutierten Studien aufgeführt. Um eine direkte Vergleichbarkeit der Daten zu ermöglichen, wurden die Literaturangaben wie oben beschrieben korrigiert.

Beim Vergleich der Aktivierungsenergien aus dieser Arbeit mit den Literaturdaten läßt sich deutlich erkennen, dass letztere, bis auf eine Ausnahme, deutlich niedrigere Aktivierungsenergien aufweisen. Da die Aktivierungsenergie aus den Startzeiten berechnet wird, sind die Gründe für die Abweichungen bereits bei der Diskussion der Startzeiten (in diesem Kapitel) ausführlich behandelt worden. Die aus der Auswertung der IR Spektren gewonnenen Werte für die Aktivierungsenergie sind alle leicht höher als die aus den AFM- und REM-Daten gewonnenen Werte; sie liegen jedoch sehr nahe beieinander. Eine Erklärung für diesen Zusammenhang zu finden ist Gegenstand weiterer, aktueller Forschung.

4.5 Kommentar zum Vergleich der experimentellen Daten mit den aus Beobachtungen gewonnenen Daten

Die hier vorgestellten Daten zur Kristallisation von Forsterit dienen als Parameter für die Modellierung astronomischer Prozesse, wie z.B. der Bildung von Mineralen in einer protoplanetaren Scheibe, chemischen Prozessen in Nebeln und die Bildung von Chondren (engl. *chondrules*) (z.B. Fenn 1977; Lofgren 1974, 1975; Walker et al. 1976). So beschreiben z.B. Nozawa et al. (2009) die Nanotopographie von Olivinen in der Matrix des Allende Meteoriten, bei denen ebenfalls eine geschichtete Wachstumsstruktur (engl. *layered growth pattern*) sichtbar ist, so wie bei den vollkristallinen Proben dieser Studie (Kapitel 2.4.2). Doch beim Vergleich von Labordaten mit Beobachtungen sollte immer auch die Probenpräparation beachtet werden. So schreiben Sogawa et al. 2006, dass die Form von gemörserten Forsteritkristallen entscheidend durch die Spaltebene [010] beeinflusst wird. Da die Staubteilchen im Weltall jedoch durch Kondensation von Materie entstehen und nicht durch das Mörsern von Kristallen, stellen die Labordaten keine exakte Wiedergabe der Gegebenheiten dar (Zitat Sogawa et al. (2006): „*Therefore, one should be careful to use the laboratory ground samples as a template for cosmic dust.*“)

Die Verwendung von sog. *smokes* in früheren Studien mag der tatsächlichen Entstehung der Staubteilchen ähnlicher sein, jedoch hat ihre Verwendung erhebliche Nachteile, was die Synthese und Analyse dieser Teilchen betrifft, da ihre chemische Zusammensetzung unklar ist (siehe Diskussion).

Die Annahme, dass die Staubteilchen in einer protoplanetaren Scheibe eine Größe von 0.1 μm nicht überschreiten wurde von Pagani et al. (2010) widerlegt. Sie leiten aus den kürzlich vom interstellaren Medium (ISM) gemessenen Spektren ab, dass die Korngröße der Staubteilchen durchaus auch 1 μm und größer sein kann, wobei größere Körner nur im optisch dichteren Zentrum einer protoplanetaren Scheibe existieren.

tieren. Einen Beweis für das Wachstum der Staubteilchen konnte anhand von ISO- und Spitzerspektren aus der Beobachtung zirkumstellarer Scheiben erbracht werden (z.B. Meeus 2011; Steinacker et al. 2010).

Somit ist der Vergleich der aus den Versuchen mit dünnen Filmen abgeleiteten Daten durchaus vertretbar, da die Staubteilchen im ISM und bei den Laborversuchen in der gleichen (lateralen) Größenordnung liegen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Das Ziel dieser Arbeit war es verlässliche Labordaten über die Kinetik der Kristallisation des Olivin Endgliedes Forsterit (Mg_2SiO_4) zu erhalten. Dies beinhaltete sowohl die qualitative Beobachtung des Kristallisationsprozesses als auch die quantitative Auswertung der Wachstumsraten, des Kristallisationsgrades und die Bestimmung der Aktivierungsenergien abhängig von der Temperzeit und -temperatur.

Obwohl die Ergebnisse vorheriger Studien erste Einsichten in die Kinetik des Kristallisationsprozesses gewährt haben, sind die Ergebnisse dieser Studien widersprüchlich. Die grossen Unterschiede sind das Resultat von komplett verschiedenen Ansätzen der Versuchsdurchführung, einschliesslich der Verwendung von sehr unterschiedlichen Ausgangsmaterialien, welche in einigen Fällen weder vollständig amorph waren, noch die gewünschte chemische Zusammensetzung hatten, oder aber die Experimente deckten auch nur einen beschränkten Zeit- oder Temperaturbereich ab. Um die in vorherigen Studien aufgetretenen Schwierigkeiten zu umgehen, wurde eine vollständig neue Versuchsdurchführung konzipiert.

Basierend auf den vorherigen Studien und den Erfahrungen mit Hochtemperaturexperimenten dieser Arbeitsgruppe, wurde eine einfache Temperprozedur ausgearbeitet. Damit konnte eine einfache Handhabung der Proben gewährleistet werden, z.B. die Vermeidung von Tempern im Vakuum, schnelles Aufheizen und Abschrecken der Proben. Da Forsterit das Magnesiumendglied der Olivinmischkristallreihe ist, und somit kein Eisen enthält, waren keine Vorsichtsmassnahmen zur Vermeidung

der Oxidation der Proben nötig. Normalerweise werden Proben aus Hochtemperaturrexperimenten in Wasser abgeschreckt. Da das Substrat, der Siliziumwafer, beim Abschrecken in Wasser in kleine Teile zerspringt, wurden die Proben auf einem Kupferwürfel an der Luft abgeschreckt.

Um den Beginn der Kristallisation und die daraus resultierenden Aktivierungsenergien zu bestimmen, wurden drei verschiedene Methoden auf die gleichen Proben angewandt. Die Bestimmung der Startzeiten aus:

1. der Bestimmung der Zeit, nach der die charakteristischen sphärolithischen bzw. pyramidalen Strukturen auf AFM und REM Aufnahmen sichtbar sind (obere Grenze) und der zeitlich vorhergehenden Probe (untere Grenze),
2. dem Schnittpunkt mit der x-Achse einer logarithmischen *least-square*-Funktion, angepasst an die Entwicklung der Höhe der individuellen charakteristischen Forsteritbanden der IR Spektren, welche aus der Dekonvolution der IR Spektren folgen und
3. der Bestimmung der Zeit, nach der die charakteristischen Forsteritbanden mit dem bloßen Auge sichtbar sind (obere Grenze) und der zeitlich vorhergehenden Probe (untere Grenze).

Bei der vorliegenden Studie konnte gezeigt werden, dass die AFM Bildgebung eine sehr sensible Methode zur Detektion der ersten Anzeichen der Kristallisation ist. Dank ihrer sehr guten lateralen und axialen Auflösung kann die Entwicklung der Struktur der Oberfläche detailliert nachverfolgt werden. Da mit AFM und REM jedoch nur die Oberflächenmorphologie abgebildet werden kann, wurden als Ergänzung FIB-Schnitte einiger Proben im TEM untersucht, um herauszufinden, wie die Probe unter der Oberfläche beschaffen ist. Hierbei konnte gezeigt werden, dass einzelne Kristalle auf der Oberfläche des dünnen Films sitzen und nach unten in den Film hineinwachsen. Diese Kristalle sind Einkristalle mit zufällig verteilten kristallographischen Orientierungen, die in eine (immer noch) amorphe Matrix eingebettet sind. Ihr Wachstum wird nicht vom Substrat beeinflusst. Mit steigender Laufzeit der Experimente beginnt

auch die Matrix zu kristallisieren, was auf der Oberfläche durch eine Zunahme der Rauigkeit und später durch kleine Kristalle sichtbar wird. Durch die direkte Beobachtung der Entwicklung der Oberflächenmorphologie als Funktion der Temperzeit und -temperatur konnte ein besseres Verständnis des Kristallisationsprozesses erreicht werden.

Die quantitative Auswertung der AFM / REM Aufnahmen erfolgte anhand der Analyse der Probenoberfläche. Hierbei wurden die Größe der Strukturen, ihre Anzahl pro Flächeneinheit und der kristalline Anteil jeder einzelnen Probe bestimmt.

Aus der Theorie der Kristallisation der dünnen Filme konnte die Morphologie der Probenoberflächen interpretiert werden. Die ersten Strukturen, die beispielsweise nach einer Temperzeit von 2.5 Stunden bei 1073 K erscheinen besitzen eine rundliche Grundfläche, umgeben von einer Vertiefung und haben eine zentrale Erhebung. Erst mit fortschreitender Laufzeit der Experimente entwickeln sich aus diesen rundlichen Strukturen entweder sphärolithische Strukturen, deren Morphologie ein schnelles Wachstum in alle Richtungen indiziert, oder idiomorphe pyramidale Strukturen, deren Morphologie auf ein langsames Wachstum hindeutet (z.B. Roskosz et al. 2005). Beide Strukturen sind in allen Temperaturserien vorhanden, doch je niedriger die Temperatursreihe, desto dominanter sind die pyramidalen Strukturen und umgekehrt bei höheren Temperaturen die Sphärolite.

Zur Abbildung und Analyse größerer ausgedehnter Strukturen ist die verfügbare Rasterfläche eines AFM nicht mehr ausreichend. Hier bietet das REM die Möglichkeit eine wesentlich größere Fläche abzubilden, so dass die Informationen über die Größe und Verteilung bzw. der Dichte der Strukturen eine wesentlich bessere statistische Signifikanz, d.h. kleinere Fehler aufweisen. Andererseits kann das REM nicht die topographischen Informationen wiedergeben, so dass eine Unterscheidung verschiedener Strukturen erschwert ist.

Der Fortschritt der Kristallisation wurde auch mit Hilfe von Infrarotspektroskopie verfolgt. Dies ist wichtig, um erstens die Spektren dieser Studie mit denen vorheriger Studien vergleichen zu können, und zweitens, ist die Infrarotspektroskopie das wich-

tigste Instrument bei der Beobachtung von protoplanetaren Scheiben und Kometen.

Die quantitative Auswertung der IR Spektren erfolgte zum einen anhand der Dekonvolution der IR Spektren und zum anderen durch die Bestimmung der Präsenz charakteristischer Forsteritbanden.

Bei der Dekonvolution wurde das gesamte Spektrum nach einer Normierung und der Basislinienkorrektur mit einer Reihe von Gaußprofilen angepasst und daraus die Höhe bzw. Intensität der charakteristischen Forsteritbanden als Funktion der Laufzeit der Experimente ermittelt. Die Dekonvolution der Infrarotspektren mit individuellen, unabhängigen Profilen erlaubte die Korrelation zwischen dem Erscheinen eines IR Bandes und der Bildung bzw. Entwicklung der Bindungen innerhalb der Probe, die einen Teil der Kristallstruktur von Forsterit (z.B. Paques-Ledent und Tarte 1978) bilden. Daraus wurde wiederum der Beginn der Kristallisation aus der Extrapolation der Höhe des Bandes zu seinem Ursprung bestimmt.

Bei der *IR min max*-Methode wurde bestimmt, wann alle charakteristischen Forsteritbanden im IR Spektrum einer Probe mit dem bloßen Auge sichtbar sind. Die Laufzeit dieser Probe ist dann die charakteristische Temperzeit, die bei der Berechnung der Aktivierungsenergie einfließt. Da die einzelnen Proben nur Momentaufnahmen einer festgelegten Laufzeit des Experiments sind, ist jedoch davon auszugehen, dass die vollständige Kristallisation zwischen dieser und der vorhergehenden, noch nicht vollständig kristallinen Probe eintritt. Daher wurde die in Jäger et al. (2003a) beschriebene Methode leicht abgewandelt und eine obere, kristalline und eine untere, noch nicht kristalline Grenze als charakteristische Temperzeit definiert.

Der Nachteil dieser Methode ist die Ablesegenauigkeit der charakteristischen Forsteritbanden. Ebenso kann hier kein Messfehler berücksichtigt werden, da die Genauigkeit der bestimmten Startzeit von der Schrittweite zwischen den einzelnen Proben abhängt.

Leider waren die hier verwendeten dünnen Filme zu dünn, um sie mit weiteren Methoden, z.B. mittels Ellipsometrie, Röntgenbeugung (XRD) oder Röntgenbeugung mit streifendem Einfall (engl. *Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD*), analysieren

zu können.

Aus den Erkenntnissen der AFM / REM und IR Daten war es möglich, ein Modell für den Kristallisationsprozess eines dünnen Films mit Forsteritzzusammensetzung zu entwickeln und aus dem Beginn der Kristallisation konnte die daraus resultierende Aktivierungsenergie abgeleitet werden. Die Aktivierungsenergie ist das Minimum an Energie, das nötig ist um eine Phasenumwandlung von amorpher zu kristalliner Phase zu starten.

Der Beginn der Kristallisation und die Aktivierungsenergien dieser Studie weisen im Vergleich mit der Literatur leicht höhere Werte auf, was hauptsächlich auf die Wahl der Ausgangsmaterialien und Analysemethoden zurückzuführen ist. Proben natürlichen Ursprungs oder hergestellt aus natürlichen Ausgangsmaterialien haben keine homogene chemische Zusammensetzung und beinhalten Fremdatome (z.B. Brucato et al. 2002 und Djouadi et al. 2005) welche den Kristallisationsprozess signifikant beschleunigen können (z.B. Dohmen und Chakraborty 2007). Dies wurde auch bei Proben mit nicht stöchiometrischer Zusammensetzung beobachtet, so genannten „smokes“ (z.B. Fabian et al. 2000, Hallenbeck et al. 1998, Kimura et al. 2008, Kamitsuji et al. 2005a, Kamitsuji et al. 2005b) oder bei (Re-)Kristallisationsexperimenten (z.B. Djouadi et al. 2005) oder Experimenten mit Ausgangsmaterialien die Mikrokristallite und/oder Leerstellen beinhalteten (z.B. Fabian et al. 2000, Roskosz et al. 2005).

5.1.1 Fazit

Durch diese Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass insbesondere die Auswahl der Ausgangsmaterialien einen entscheidenden Faktor bei Temperexperimenten darstellt. Durch die Präparation dünner, mittels PLD (engl. *Pulsed Laser Deposition*) hergestellter, Filme konnten chemisch homogene, sowie strukturell und morphologisch wohldefinierte Proben hergestellt werden. Gleichwohl erlaubte die neue und sehr einfache Temperprozedur, entwickelt aus einer Standardmethode für Hochtemperaturexperimente (z.B. Lattard et al. 2005), weitgehende Kontrolle über den Temperprozess, so dass die Temperzeit sehr genau gemessen und die Tempertemperatur präzise eingehalten werden konnte.

Zum ersten Mal konnte der Kristallisationsprozess mit drei verschiedenen, unabhängigen Standardmethoden – AFM, SEM und Infrarotspektroskopie – detailliert dokumentiert werden. Durch die qualitative und quantitative Auswertung, konnte ein Modell für die Kristallisation dünner Filme entwickelt und die kinetischen Parameter der Kristallisation aus der Kombination von Beobachtung und objektiven, mathematischen Methoden bestimmt werden.

Verlässliche Labordaten über die Kinetik der Kristallisation des Olivinendgliedes Forsterit (Mg_2SiO_4) im Bereich von 1023 K bis hin zu 1123 K sind nun verfügbar.

5.2 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Studie stellen einen weiteren Schritt hin zum Verständnis der Grundlagen des Temper- bzw. Kristallisationsprozesses und ihrer Auswertung anhand von objektiven Kriterien dar.

Gleichwohl konnten einige interessante Fragen (noch) nicht beantwortet werden, weshalb weitere Untersuchungen nötig sind. Die im Folgenden aufgeführten Punkte stellen die Fortsetzung dieser Arbeit dar und werden auch in der zweiten Phase der *DFG Forschergruppe 759* untersucht.

Wie bereits zuvor diskutiert, ist der Wert der aus Temperexperimenten mit Gelen gewonnenen Aktivierungsenergie wesentlich niedriger als der vergleichbarer Experimente mit „trockenen“ Ausgangsmaterialien. Aus diesem Grund sind ergänzende Experimente mit Gelen mit Forsteritzusammensetzung nötig, um den Einfluss von Wasser auf den Kristallisationsprozess zu bestimmen.

Die sukzessive Erweiterung und Verbesserung, der in dieser Arbeit entwickelten Methoden, auch unter Berücksichtigung der Sauerstoff-Fugazität, kann nun auch bei der Untersuchung von eisenhaltigen Olivinen $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ und der Pyroxenmischkristallreihe $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, z.B. von eisenhaltigen Orthopyroxenen $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ und Klinopyroxenen $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$, angewendet werden. Die daraus folgenden Ergebnisse tragen dann z.B. zum Verständnis der Bildung von Calcium-Aluminum-reichen Einschlüssen (*engl. Calcium-Aluminum-rich Inclusions, CAIs*) und der chemischen Fraktionierung innerhalb von interplanetaren Staubteilchen (*engl. Interplanetary Dust Particles, IDPs*) und Meteoriten bei (z.B. Davoisne et al. 2006, Roskosz et al. 2009, Thompson und Tang 2001).

Auch die Abhängigkeit der IR Spektren von der Temperatur der Teilchen bzw. der Probe (z.B. Bowey et al. 2001, Koike et al. 2006), der Probenform und daraus resultierender Verzerrungen des Kristallgitters während des Kristallisationsprozesses (z.B. Imai et al. 2009, Murata et al. 2009a) bedürfen eingehender und systematischer Untersuchung.

Eine Verbesserung der Korrelation zwischen den Infrarotspektren und dem Fortschritt des Kristallisationsprozesses kann durch die Zuhilfenahme weiterer TEM-Untersuchungen erreicht werden und damit kann auch die Genauigkeit der kinetischen Parameter weiter verbessert werden.

Im nächsten Schritt werden, in enger Zusammenarbeit mit den Theoretikern der *DFG Forschergruppe 759*, die kinetischen Daten aus dieser Arbeit in bereits bestehende Modelle protoplanetarer Scheiben eingebunden.

6 Literaturverzeichnis

- Al-Jabbouri, S. *Effects of additives in solution crystallization*. Ph.D. thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2002).
- Almeida, R. und Pantano, C. *Structural Investigation of silica gel films by infrared spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 68:4225 – 4232 (1990).
- Apai, D.; Pascucci, I.; Bouwman, J.; Natta, A.; Henning, T. und Dullemond, C.P. *The Onset of Planet Formation in Brown Dwarf Disks*. Science, 310:834–836 (2005).
- Arribart, H. und Abriou, D. *Ten Years of Atomic Force Microscopy in Glass Research*. Ceramics, 44(4):121–128 (2000).
- Ashokan, R.; Gopal, V. und Chhabra, K. *IR Absorption Spectra of SiO₂ Films Grown by Photo-CVD*. physica status solidi (a), 121:533 – 537 (1990).
- Becker, R. und Döring, W. *Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen*. Annalen der Physik, 24:719 – 752 (1935).
- Berg, W. *Crystal Growth from Solutions*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 164:79 – 95 (1938).
- Bernstein, R.B. und Cubicciotti, D. *The Kinetics of the Reaction of Germanium and Oxygen*. Contribution from the Chemistry Department of the Illinois Institute of Technology, 73:4112–4114 (1951).
- Binnig, G.; Quate, C. und Gerber, C. *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 56(9):930–933 (1986).
- Boekel, R.v.; Min, M.; Leinert, C.; Waters, L.; Richichi, A.; Chesneau, O.; Dominik, C.; Jaffe, W.; Dutrey, A.; Graser, U.; Henning, T.; Jong, J.d.; Köhler, R.; Koter, A.d.; Lopez, B.; Malbet, F.; Morel, S.; Paresce, F.; Perrin, G.; Preibisch, T.; Przygodda, F.; Schöller, M. und Wittkowski, M. *The building blocks of planets within the 'terrestrial' region of protoplanetary disks*. Letters to Nature, 432:479–482 (2004).
- Bouwman, J.; Meeus, G.; de Koter, A.; Hony, S.; Dominik, C. und Waters, L.B.F.M. *Processing of silicate dust grains in Herbig Ae/Be systems*. Astronomy & Astrophysics, 375:950 – 962 (2001).
- Bowey, J.E.; Lee, C.; Tucker, C.; Hofmeister, A.M.; Ade, P.A.R. und Barlow, M.J. *Temperature effects on the 15-85- μ m Spectra of Olivines and Pyroxenes*. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 325:886 – 896 (2001).

- Boyd, I. *Deconvolution of the infrared absorption peak of the vibrational stretching mode of silicon dioxide: Evidence for structural order?* Applied Physics Letters, 51:418 – 420 (1987).
- Boyd, I. und Wilson, J. *A study of thin silicon dioxide films using infrared absorption techniques.* Journal of Applied Physics, 53:4166 – 4172 (1982).
- Boyd, I. und Wilson, J. *Silicon-silicon dioxide interface: An infrared study.* Journal of Applied Physics, 62:3195 – 3200 (1987a).
- Boyd, I. und Wilson, J. *Structure of ultrathin silicon dioxide films.* Applied Physics Letters, 50:320 – 322 (1987b).
- Brucato, J.; Colangeli, L.; Mennella, V.; Palumbo, P. und Bussoletti, E. *Mid-infrared spectral evolution of thermally annealed amorphous pyroxene.* Astronomy & Astrophysics, 348:1012–1019 (1999).
- Brucato, J.R.; Mennella, V.; Colangeli, L.; Rotundi, A. und Palumbo, P. *Production and processing of silicates in laboratory and in space.* Planetary and Space Science, 50:829–837 (2002).
- Brucato, J.; Strazzulla, G.; Baratta, G. und Colangeli, L. *Forsterite amorphisation by ion irradiation: Monitoring by infrared spectroscopy.* Astronomy & Astrophysics, 413:395 – 401 (2003).
- Brucato, J.; Strazzulla, G.; Baratta, G. und Colangeli, L. *Forsterite amorphisation by ion irradiation: monitoring by infrared spectroscopy.* Astronomy & Astrophysics, 413:395–401 (2004).
- Bues, W. und Wartenberg, H.V. *Das System Ge/Geo/GeO₂.* Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 266 (6):281 – 288 (1951).
- Burri, C. *Notiz über Zwillinge und Drillinge gesteinsbildender Olivine.* Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen, XV(1):160–167 (1935).
- Cazaux, J. *About the role of the various types of secondary electrons (SE₁; SE₂; SE₃) on the performance of LVSEM.* Journal of Microscopy, 214(3):341–347 (2004).
- Chihara, H.; Koike, C.; Tsuchiyama, A.; Tachibana, S. und Sakamoto, D. *Compositional dependence of infrared absorption spectra of crystalline silicates - I. Mg - Fe pyroxenes.* Astronomy & Astrophysics, 391:267 – 273 (2002).
- Colangeli, L.; Brucato, J.; Ferrini, G.; Mennella, V.; Bussoletti, E.; Palumbo, M. und Rotundi, A. *Analysis of Cosmic Materials: Results on Carbon and Silicate Laboratory Analogues.* Advances in Space Research, 23:1243–1252 (1999a).
- Colangeli, L.; Brucato, J.R.; Mennella, V. und Palomba, E. *Simulation of cosmic materials in laboratory.* In: *Exo-/astro-biology. Proceedings of the First European Workshop, 21 - 23 May 2001, ESRIN, Frascati, Italy* (2001).

- Colangeli, L.; Henning, T.; Brucato, J.; Clement, D.; Fabian, D.; Guillois, O.; Huisken, F.; Jäger, C.; Jessberger, E.; Jones, A.; Ledoux, G.; Manico, G.; Mennella, V.; Molster, F.; Mutschke, H.; Pirronello, V.; Reynaud, C.; Roser, J.; Vidali, G. und L.B.F.M.Waters. *The role of laboratory experiments in the characterisation of silicon-based cosmic material*. *The Astronomy and Astrophysics Review*, 11:97–152 (2003).
- Colangeli, L.; Mennella, V.; Brucato, J.; Palumbo, P. und Rotundi, A. *Characterization of Cosmic Materials in the Laboratory*. *Space Science Reviews*, 90:341–354 (1999b).
- Couch, S. *Experimental investigation of crystallization kinetics in a haplogranite system*. *American Mineralogist*, 88:1471–1485 (2003).
- Davoisne, C.; Djouadi, Z.; Leroux, H.; d’Hendecourt, L.; Jones, A. und Deboffle, D. *The origin of GEMS in IDPs as deduced from microstructural evolution of amorphous silicates with annealing*. *Astronomy & Astrophysics*, 448:L1–L4 (2006).
- Day, K. *A Possible Identification of the 10-Micron "Silicate" Feature*. *The Astrophysical Journal*, 192:L15–L17 (1974).
- Djouadi, Z.; d’Hendecourt, L.; Leroux, H.; Jones, A.P.; Borg, J.; Deboffle, D. und Chauvin, N. *First determination of the (re)crystallization activation energy of an irradiated olivine-type silicate*. *Astronomy & Astrophysics*, 440:179–184 (2005).
- Djouadi, Z.; Gattacceca, J.; d’Hendecourt, L.; Rochette, P.; Jones, A.P.; Davoisne, C.; Leroux, H. und Borg, J. *Ferromagnetic inclusions in silicate thin films: insights into the magnetic properties of cosmic grains*. *Astronomy & Astrophysics*, 468:L9–L12 (2007).
- Dohmen, R.; Becker, H.W. und Chakraborty, S. *Fe-Mg diffusion in olivine I: experimental determination between 700 and 1200° C as a function of composition, crystal orientation and oxygen fugacity*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 34:389–407 (2007).
- Dohmen, R.; Becker, H.W.; Meißner, E.; Etzel, T. und Chakraborty, S. *Production of silicate thin films using pulsed laser deposition (PLD) and applications to studies in mineral kinetics*. *European Journal of Mineralogy*, 14:1155–1168 (2002).
- Dohmen, R. und Chakraborty, S. *Fe-Mg diffusion in olivine II: point defect chemistry, change of diffusion mechanisms and a model for calculation of diffusion coefficients in natural olivine*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 34:22 (2007).
- Dorschner, J.; Begemann, B.; Henning, T.; Jäger, C. und Mutschke, H. *Steps toward interstellar mineralogy II. Study of Mg-Fe-silicate glasses of variable composition*. *Astronomy & Astrophysics*, 300:503–520 (1995).

- Drowart, J.; Degreve, F.; Verhaegen, G. und Colin, R. *Thermochemical Study of the Germanium Oxides Using a Mass Spectrometer Dissociation Energy of the Molecule GeO*. Transactions of the Faraday Society, 61:1072–1085 (1965).
- Ertl, G. *Über die Kinetik der katalytischen Oxydation von Wasserstoff an Germanium-Einkristallen*. Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 46(1/2):49–62 (1965).
- Etchepare, J.; Merian, M. und Kaplan, P. *Vibrational normal modes of SiO₂. - II. Cristobalite and tridymite*. Journal of Chemical Physics, 68:1531 – 1537 (1977).
- Etchepare, J.; Merian, M. und Smetankine, L. *Vibrational normal modes of SiO₂. - I. α and β quartz*. Journal of Chemical Physics, 60:1873 – 1876 (1974).
- Fabian, D.; Henning, T.; Jäger, C.; Mutschke, H.; Dorschner, J. und Wehrhan, O. *Steps toward interstellar silicate mineralogy - VI. Dependence of crystalline olivine IR spectra on iron content and particle shape*. Astronomy & Astrophysics, 378:228 – 238 (2001).
- Fabian, D.; Jäger, C.; Henning, T.; Dorschner, J. und Mutschke, H. *Steps toward interstellar silicate mineralogy - V. Thermal evolution of amorphous magnesium silicates and silica*. Astronomy & Astrophysics, 364:282–292 (2000).
- Faure, F.; Trolliard, G.; Nicollet, C. und Montel, J.M. *A developmental model of olivine morphology as a function of the cooling rate and the degree of undercooling*. Contrib Mineral Petrol, 145:251–263 (2003).
- Fenn, P. *The nucleation and growth of alkali feldspars from hydrous melts*. The Canadian Mineralogist, 15(2):135–161 (1977).
- Flaig, M.; Kissmann, R. und Kley, W. *Growth of the MRI in accretion discs - the influence of radiation transport*. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 394:1887 – 1896 (2009).
- Fokin, V.; N.S., Y. und E.D., Z. *Nucleation Theory and Applications*. Wiley-VCH (2005).
- Gail, H.P. *Chemical reactions in protoplanetary accretion disks. IV. Multicomponent dust mixture*. Astronomy & Astrophysics, 332:1099–1122 (1998).
- Gail, H.P. *Formation and Evolution of Minerals in Accretion Disks and Stellar Outflows.*, vol. 609 of *Lecture Notes in Physics*. Springer, Berlin-Heidelberg (2003).
- Gail, H.P. und Sedlmayr, E. *Dust formation in M stars*. Oxford: Clarendon Press (1998).
- Gail, H.P. und Tscharnuter, W.M. *Evolution of protoplanetary disks including detailed chemistry and mineralogy*. In: *Reactive Flows, Diffusion and Transport*. Springer, Berlin-Heidelberg (2006).

- Gao, N.; Chen, Z. und Xiao, Q. *A microbeam wavelength-dispersive x-ray fluorescence system and its application for thin-film analysis*. Review of Scientific Instruments, 76:123104–1 – 123104–5 (2005).
- Gauss, C.F. *Abhandlungen zur Methode der kleinsten Quadrate*. P. Stankiewicz' Buchdruckerei (1887).
- Gerthsen, C. *Gerthsen Physik*. Meschede, Dieter (2002).
- Glauser, A.M.; Güdel, M.; Watson, D.M.; Henning, T.; Schegerer, A.A.; S.Wolf; Aurdard, M. und Baldovin-Saavedra, C. *Dust amorphization in protoplanetary disks*. Astronomy & Astrophysics, 508:247–257 (2009).
- Hallenbeck, S.L.; III, J.A.N. und Daukantas, P.L. *Mid-Infrared Spectral Evolution of Amorphous Magnesium Silicate Smokes Annealed in Vacuum: Comparison to Cometary Spectra*. Icarus, 131:198–209 (1998).
- Hallenbeck, S.L.; III, J.A.N. und Nelson, R.N. *Evolving Optical Properties of Annealing Silicate Grains: From Amorphous Condensate to Crystalline Mineral*. The Astrophysical Journal, 535:247 – 255 (2000).
- Harker, D. und Desch, S. *Annealing of Silicate Dust by Nebular Shocks at 10 AU*. The Astrophysical Journal, 565:L109 – L112 (2002).
- Harron, H.R.; Pritchard, R.G.; Cope, B.C. und Goddard, D.T. *An Atomic Force Microscope (AFM) and Tapping Mode AFM Study of the Solvent-Induced Crystallization of Polycarbonate Thin Films*. Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, 34:173–180 (1996).
- Hazen, R.; Papineau, D.; Bleeker, W.; Downs, R.T.; Ferry, J.M.; McCoy, T.J.; Sverjensky, D.A. und Yang, H. *Mineral evolution*. American Mineralogist, 93:1693–1720 (2008).
- He, L. und Hasegawa, S. *A study of plasma-deposited amorphous SiO₂ films using infrared absorption techniques*. Thin Solid Films, 384:195 – 199 (2001).
- Hirata, T. *Evolution of the Infra-Red Vibrational Modes Upon Thermal Oxidation of Si Single Crystals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 58:1497 – 1501 (1997).
- Hirata, T. *Orientation dependence of infrared spectra on thermal oxidation and subsequent etching of single crystal Si*. Solid State Communications, 111:421 – 426 (1999).
- Hobbs, J.K.; Humphris, A.D.L. und Miles, M.J. *In-Situ Atomic Force Microscopy of Polyethylene Crystallization. 1. Crystallization from an Oriented Backbone*. Macromolecules, 34:5508 – 5519 (2001).

- Hobbs, J.K.; McMaster, T.J.; Miles, M.J. und Barham, P.J. *Direct observations of the growth of spherulites of poly(hydroxybutyrate-co-valerate) using atomic force microscopy*. *Polymer*, 39 (12):2437–2446 (1998).
- Hoffman, J.D. und Miller, R.L. *Surface Nucleation Theory for Chain-Folded Systems with Lattice Strain: Curved Edges*. *Macromolecules*, 22:3038–3054 (1989).
- Hofmeister, A.M. *Single-Crystal Absorption and Reflection Infrared Spectroscopy of Forsterite and Fayalite*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 14:499 – 513 (1987).
- Hofmeister, A.M. *Infrared reflectance spectra of fayalite, and absorption data from assorted olivines, including pressure and isotope effects*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24:535 – 546 (1997).
- Hofmeister, A.M.; Keppel, E. und Speck, A.K. *Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compounds*. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 345:16–38 (2003).
- Hofmeister, A.M. und Mao, H. *Evaluation of shear moduli and other properties of silicates with the spinel structure from IR spectroscopy*. *American Mineralogist*, 86:622 – 639 (2001).
- Hofmeister, A.M. und Pitman, K.M. *Evidence for kinks in structural and thermodynamic properties across the forsterite-fayalite binary from thin-film IR absorption spectra*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 34:319 – 333 (2007).
- Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J.M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J. und Baro, A.M. *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. *Review of Scientific Instruments*, 78:013705–1 – 013705–8 (2007).
- Iishi, K. *Lattice dynamics of forsterite*. *American Mineralogist*, 63:1198 – 1208 (1978).
- Imai, Y.; Koike, C.; Chihara, H.; Murata, K.; Aoki, T. und Tsuchiyama, A. *Shape and lattice distortion effects on infrared absorption spectra of olivine particles*. *Astronomy & Astrophysics*, 507:277–281 (2009).
- Jäger, C.; Dorschner, J.; Mutschke, H.; Posch, T. und Henning, T. *Steps toward interstellar silicate mineralogy VII. Spectral properties and crystallization behaviour of magnesium silicates produced by the sol-gel method*. *Astronomy & Astrophysics*, 408:193–204 (2003a).
- Jäger, C.; Fabian, D.; Schrempel, F.; Dorschner, J.; Henning, T. und Wesch, W. *Structural processing of enstatite by ion bombardment*. *Astronomy & Astrophysics*, 401:57–65 (2003b).
- Jäger, C.; Molster, F.; Dorschner, J.; Henning, T.; Mutschke, H. und L.B.F.M.Waters. *Steps toward interstellar silicate mineralogy IV. The crystalline revolution*. *Astronomy & Astrophysics*, 339:904–916 (1998).

- Johansen, A.; Oishi, J.; MacLow, M.M.; Klahr, H.; Henning, T. und Youdin, A. *Rapid planetesimal formation in turbulent circumstellar disks*. *Nature*, 448:1022–1025 (2007).
- Joy, D.C. *Contrast in high-resolution scanning electron microscope images*. *Journal of Microscopy*, 161(2):343–355 (1991).
- Joy, D.C.; Prasad, M.S. und H. M. Meyer, I. *Experimental secondary electron spectra under SEM conditions*. *Journal of Microscopy*, 215(1):77–85 (2004).
- Juhász, A.; Henning, T.; Bouwman, J.; Dullemond, C.P.; Pascucci, I. und Apai, D. *Do We Really Know The Dust? Systematics and Uncertainties of the Mid-Infrared Spectra Analysis Methods*. *The Astrophysical Journal*, 695:1024–1041 (2009).
- Kamitsuji, K.; Sato, T.; Suzuki, H. und Kaito, C. *Direct observation of crystallization of amorphous Mg-bearing silicate grains into Mg₂SiO₄ (forsterite)*. *Astronomy & Astrophysics*, 436:165–169 (2005a).
- Kamitsuji, K.; Suzuki, H.; Kimura, Y.; Sato, T.; Saito, Y. und Kaito, C. *Crystalline Mg₂SiO₄ and amorphous Mg-bearing silicate grain formation by coalescence and growth*. *Astronomy & Astrophysics*, 429:205–208 (2005b).
- Kemper, F.; J., V.W. und Tielens, A.G.G.M. *The Absence of Crystalline Silicates in the Diffuse Interstellar Medium*. *Astrophysical Journal*, 609:826 – 837. (Erratum: *Astrophysical J.*, 633, 534.) (2004).
- Kimura, Y.; Miyazaki, Y.; Kumamoto, A.; Saito, M. und Kaito, C. *Characteristic Low-Temperature Crystallization of Amorphous Mg-bearing Silicate Grains Under Electron Irradiation*. *The Astrophysical Journal*, 680:L89–L92 (2008).
- Kohara, S.; Suzuya, K.; Takeuchi, K.; Loong, C.K.; Grimsditch, M.; Weber, J.K.R.; Tangeman, J.A. und Key, T.S. *Glass Formation at the Limit of Insufficient Network Formers*. *Science*, 303:1649 – 1652 (2004).
- Koike, C.; Chihara, H.; Tsuchiyama, A.; Suto, H.; Sogawa, H. und Okuda, H. *Compositional dependence of infrared absorption spectra of crystalline silicate - II. Natural and synthetic olivines*. *Astronomy & Astrophysics*, 399:1101 – 1107 (2003).
- Koike, C.; Mutschke, H.; Suto, H. ; Naoi, T.; Chihara, H.; Henning, T.; Jäger, C.; Tsuchiyama, A.; Dorschner, J. und Okuda, H. *Temperature effects on the mid-and far-infrared spectra of olivine particles*. *Astronomy & Astrophysics*, 449:583 – 596 (2006).
- Kritcher, A.; Neumayer, P.; Castor, J.; Döppner, T.; Falcone, R.; Landen, O.; Lee, H.; Lee, R.W. ans Morse, E.; Ng, A.; Pollaine, S.; Price, D. und Glenzer, S. *Ultrafast X-ray Thomson Scattering of Shock-Compressed Matter*. *Science*, 322:69 – 71 (2008).

- Lam, P.; Yu, R.; Lee, M. und Sharma, S. *Structural distortions and vibrational modes in Mg₂SiO₄*. *American Mineralogist*, 75:109 – 119 (1990).
- Lattard, D.; Sauerzapf, U. und Käsemann, M. *New calibration data for the Fe-Ti oxide thermo-oxybarometers from experiments in the Fe-Ti-O system at 1 bar, 1000-1300° C and a large range of oxygen fugacities*. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149:735 – 754 (2005).
- Lenzuni, P.; Gail, H. und Henning, T. *Dust Evaporation in Protostellar Cores*. *The Astrophysical Journal*, 447:848 – 862 (1995).
- Li, J.; Wang, J.; Xu, Q. und Yang, G. *Comparison of Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) kinetics with a phase field simulation for polycrystalline solidifications*. *Acta Materialia*, 55:825–832 (2007).
- Lofgren, G. *An Experimental Study of Plagioclase Crystal Morphology: Isothermal Crystallization*. *American Journal of Science*, 274:243–273 (1974).
- Lofgren, G. *Dynamic Crystallization Experiments on Mare Basalts*. In: *Conference on Origins of Mare Basalts and their Implications for Lunar Evolution* (1975).
- Matsuoka, M. und Garside, J. *The significance of mass and heat transfer during crystal growth from solutions and melts*. *Journal of Crystal Growth*, 129:385–393 (1993).
- McMillan, P. *A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO-MgO-SiO₂*. *American Mineralogist*, 69:645–659 (1984a).
- McMillan, P. *Structural studies of silicate glasses and melts - applications and limitations of Raman spectroscopy*. *American Mineralogist*, 69:622–644 (1984b).
- Meeus, G. *Observational Evidence for Grain Growth*. *Earth, Moon, and Planets*, 108:45 – 51 (2011).
- Molster, F. und Kemper, C. *Crystalline Silicates*. *Space Science Review ISO Special Issue*, 119:3–28 (2005).
- Molster, F.J.; Waters, L.B.F.M. und Tielens, A.G.G.M. *Crystalline silicate dust around evolved stars. II. The crystalline silicate complexes*. *Astrophysical Journal*, 382:222 – 240 (2002).
- Molster, F.J.; Yamamura, I.; Waters, L.B.F.M.; Tielens, A.G.G.M.; Graauw, T.d.; Jong, T.d.; Koter, A.d.; Malfait, K.; Ancker, M.E.v.d.; Winckel, H.v.; Voors, R.H.M. und Waelkens, C. *Low-temperature crystallization of silicate dust in circumstellar disks*. *Letters to Nature*, 401:563–565 (1999).

- Murata, K.; Chihara, H.; Koike, C.; Noguchi, T.; Takakura, T.; Imai, Y. und Tsuchiyama, A. *Crystallization Experiments on Amorphous Magnesium Silicate. II. Effect of Stacking Faults on Infrared Spectra of Enstatite*. The Astrophysical Journal, 698:1903–1906 (2009a).
- Murata, K.; Chihara, H.; Koike, C.; Takakura, T.; Imai, Y. und Tsuchiyama, A. *Crystallization Experiments on Amorphous Magnesium Silicate. I. Estimation of the Activation Energy of Enstatite Crystallization*. The Astrophysical Journal, 697:836–842 (2009b).
- Murata, K.; Chihara, H.; Tsuchiyama, A.; Koike, C.; Takakura, T.; Noguchi, T. und Nakamura, T. *Crystallization Experiments on Amorphous Silicates with Chondritic Composition: Quantitative Formulation of the Crystallization*. The Astrophysical Journal, 668:285–293 (2007).
- Murata, K.; Takakura, T.; Chihara, H.; Koike, C. und Tsuchiyama, A. *Mg/Fe Fraction on Circumstellar Silicate Dust Involved in Crystallization*. The Astrophysical Journal, 696:1612–1615 (2009c).
- Mutschke, H.; Min, M. und Tamanai, A. *Laboratory-based grain-shape models for simulating dust infrared spectra*. Astronomy & Astrophysics, 504:875 – 882 (2009).
- Mysen, B.O.; Virgo, D. und Seifert, F.A. *The Structure of Silicate Melts: Implications for Chemical and Physical Properties of Natural Magma*. Review of Geophysics and Space Physics, 20(3):353–383 (1982).
- Natta, A. *Circumstellar Disks in pre-Main-Sequence Stars*. In: *A Symposium in Memory of Fred Gillett, ASP Conference Series*, vol. 324, 20–38 (2004).
- Natta, A.; Testi, L.; Calvet, N.; Henning, T.; Waters, L.B.F.M. und Wilner, D. *Dust in Protoplanetary disks: properties and evolution*. University of Arizona Press, Tucson (2007).
- Nozawa, J.; Tsukamoto, K.; Kobatake, H.; Yamada, J.; Satoh, H.; Nagashima, K.; Miura, H. und Kimura, Y. *AFM study on surface nanotopography of matrix olivines in Allende carbonaceous chondrite*. Icarus, 204:681–686 (2009).
- Nuth III, J.A. *Processes Affecting the Composition and Structure of Silicate Grains in Cometary Nuclei*. Earth, Moon, and Planets, 47:33–50 (1989).
- Nuth III, J.A. und Hecht, J.H. *Signatures of Aging Silicate Dust*. Astrophysics and Space Science, 163:79–94 (1989).
- Oeler, O. und Günthard, H. *Low-Temperature Infrared Spectra between 1200 and 20 cm^{-1} and Normal-Coordinate Analysis of Silicates with Olivine Structure*. Journal of Chemical Physics, 51:4719 – 4728 (1969).

- Pagani, L.; Steinacker, J.; Bacmann, A.; Stutz, A. und Henning, T. *The Ubiquity of Micrometer-Sized Dust Grains in the Dense Interstellar Medium*. *Science*, 329:1622–1624 (2010).
- Paques-Ledent, M. und Tarte, P. *Vibrational studies of olivine-type compounds - I. The i.r. and Raman spectra of the isotopic species of Mg₂SiO₄*. *Spectrochimica Acta*, 29A:1007 – 1016 (1978).
- Preston-Thomas, H. *International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)*. *Metrologia*, 27 (1):3 – 10 (1990).
- Rao, K.V. und Sunandana, C. *Structure and microstructure of combustion synthesized MgO nanoparticles and nanocrystalline MgO thin films synthesized by solution growth route*. *Journal of Materials Science*, 43:146–154 (2008).
- Reynard, B. *Single-Crystal Infrared Reflectivity of Pure Mg₂SiO₄ Forsterite (Mg_{0.86}, Fe_{0.14})₂SiO₄ Olivine - New Data and a Reappraisal*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 18:19 – 25 (1991).
- Riello, P.; Canton, P.; Comelato, N.; Polizzi, S.; Verita, M.; Fagherazzi, G.; Hofmeister, H. und Hopfe, S. *Nucleation and crystallization behaviour of glass-ceramic materials in the Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ system of interest for their transparency properties*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288:127–139 (2001).
- Rietmeijer, F.J.M.; Hallenbeck, S.L.; III, J.A.N. und Karner, J.M. *Amorphous Magnesiosilicate Smokes Annealed in Vacuum: The Evolution of Magnesium Silicates in Circumstellar and Cometary Dust*. *Icarus*, 156:269–286 (2002).
- Rietmeijer, F.J. und Nuth III, J.A. *Laboratory simulation of Mg-rich ferromagnesiosilica dust: The first building blocks of comet dust*. *Advances in Space Research*, 39:351–357 (2007).
- Rietmeijer, F.J.M.; Nuth III, J.A. und Mackinnon, I.D.R. *Analytic Electron Microscopy of Mg-SiO Smokes: A Comparison with Infrared and XRD Studies*. *Icarus*, 66:211–222 (1986).
- Rivera-Rodriguez, C.; Prokhorov, E.; Trapaga, G.; Morales-Sanchez, E.; Hernandez-Landaverde, M.; Kovalenko, Y. und Gonzalez-Hernandez, J. *Mechanism of crystallization of oxygen-doped amorphous GeSb₂Te₄ thin films*. *Journal of Applied Physics*, 96(2):1040 – 1046 (2004).
- Roskosz, M.; Gillot, J.; Capet, F.; Roussel, P. und Leroux, H. *Surface Temperature of Protoplanetary Disks Probed by Annealing Experiments Reflecting Spitzer Observations*. *The Astrophysical Journal*, 707:L 174 – L 178 (2009).
- Roskosz, M.; Toplis, M.J.; Besson, P. und Richet, P. *Nucleation mechanisms: A crystal-chemical investigation of phases forming in highly supercooled aluminosilicate liquids*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351:1266–1282 (2005).

- Rotundi, A.; Brucato, J.; Colangeli, L.; Ferrini, G.; Mennella, V.; Palomba, E. und Palumbo, P. *Production, processing and characterization techniques for cosmic dust analogues*. *Meteoritics & Planetary Science*, 37:1623–1635 (2002).
- Rudzik, L.; Wüst, E.; Laven, F.J. und Marquardt, U. *Dekonvolution am Beispiel von Infrarotspektren verschiedener Milcheiweißstoffe*. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, 185:271 – 274 (1987).
- Sargent, B.A.; Forrest, W.J.; Tayrien, C.; McClure, M.K.; Li, A.; Basu, A.R.; Manoj, P.; Watson, D.M.; Bohac, C.J.; Furlan, E.; Kim, K.H.; Green, J.D. und Sloan, G.C. *Silica in Protoplanetary Disks*. *The Astrophysical Journal*, 690:1193–1207 (2009).
- Schmidt, A. und Frischat, G. *Atomic force microscopy of early crystallization stages in $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses*. *Physics and Chemistry of Glasses*, 38(3):161–6 (1997).
- Schoenfeld, O.; Hempel, T. und Bläsing, J. *Investigation of the Transition from Amorphous to Microcrystalline Silicon*. *physica status solidi (a)*, 143:323–331 (1994).
- Schrader, B. *IR and Raman Spectroscopy*. Wiley-VCH (1995).
- Schrempel, F.; Jäger, C.; Fabian, D.; Dorschner, J.; Henning, T. und Wesch, W. *Study of the amorphization process of MgSiO_3 by ion irradiation as a form of dust processing in astrophysical environments*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 191:411–415 (2002).
- Servoin, J. und Piriou, B. *Infrared Reflectivity and Raman Scattering of Mg_2SiO_4 Single Crystal*. *physica status solidi (b)*, 55:677 – 686 (1973).
- Shuping, R.Y.; Kassis, M.; Morris, M.; Smith, N. und Bally, J. *Silicate Emission Profiles From Low-Mass Protostellar Disks in the Orion Nebula: Evidence for Growth and Thermal Processing of Grains*. *The Astrophysical Journal*, 644:L71–L74 (2006).
- Singh, A. und Hogarth, C. *An infrared study of the structure of GeO_2 - CeO_2 thin films*. *Journal of Materials Science*, 24:307–312 (1989).
- Sogawa, H.; Koike, C.; Chihara, H.; Suto, H.; Tachibana, S.; Tsuchiyama, A. und Kozasa, T. *Infrared reflection spectra of forsterite crystal*. *Astronomy & Astrophysics*, 451:357 – 361 (2006).
- Stahler, S. *Entstehung der Sterne*. *Spektrum der Wissenschaft Digest*, 4:17 – 25 (1996).
- Steinacker, J.; Pagani, L.; Bacmann, A. und Guieu, S. *Direct evidence of dust growth in L183 from mid-infrared light scattering*. *Astronomy & Astrophysics*, 511:A9 (2010).
- Stosch, H.G. *Skript zur Kristalloptik II - Mineralmikroskopie*. Tech. rep., Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität Karlsruhe (2003).

- Strukov, V.M. und Vorontsov, E.S. *Catalytic Action of Platinum on Oxidation of Germanium in an Air Atmosphere*. Translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii, 49 (8):1687 – 1690 (1976).
- Tamanai, A.; Mutschke, H.; Blum, J. und Meeus, G. *The 10 μm Infrared Band of Silicate Dust: A Laboratory Study Comparing the Aerosol and KBr Pellet Techniques*. The Astrophysical Journal, 648:L147 – L150 (2006).
- Tamanai, A.; Mutschke, H.; Blum, J.; Posch, T.; Koike, C. und Ferguson, J.W. *Morphological effects on IR band profiles. Experimental spectroscopic analysis with application to observed spectra of oxygen-rich AGB stars*. Astronomy & Astrophysics, 501:251 – 267 (2009).
- Thompson, S.P.; Fonti, S.; Verrienti, C.; Blanco, A.; Orofino, V. und Tang, C.C. *Laboratory study of annealed amorphous MgSiO_3 silicate using IR spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction*. Astronomy & Astrophysics, 395:705–717 (2002).
- Thompson, S.P.; Fonti, S.; Verrienti, C.; Blanco, A.; Orofino, V. und Tang, C.C. *Crystalline comet dust: Laboratory experiments on a simple silicate system*. Meteoritics & Planetary Science, 38(3):457–478 (2003).
- Thompson, S.P. und Tang, C.C. *Laboratory investigation of crystallisation in annealed amorphous MgSiO_3* . Astronomy & Astrophysics, 368:721–729 (2001).
- Thompson, S.P.; Verrienti, C.; Fonti, S.; Orofino, V. und Blanco, A. *Crystallisation processes in cosmic silicates: Laboratory progress towards understanding structural-spectral relationships*. Advances in Space Research, 39:375–391 (2007).
- Tielens, A.G.G.M. *The large and the small of interstellar dust*. Astronomy & Astrophysics, 500:335–336 (2009).
- Tielens, A.G.G.M.; Waters, L.; Molster, F.J. und Justtanont, K. *Circumstellar Silicate Mineralogy*. Astrophysics and Space Science, 255:415–426 (1998).
- Wada, S.; Murata, Y.; Tokunaga, A.T. und Watanabe, J. *Experimental study of amorphous silicate formation*. Astronomy & Astrophysics, 406:783–788 (2003).
- Wakayama, Y.; Tagami, T. und Tanaka, S. *Three-dimensional islands of Si and Ge formed on SiO_2 through crystallization and agglomeration from amorphous thin films*. Thin Solid Films, 350:300–307 (1999).
- Walker, D.; Kirkpatrick, R.; Longhi, J. und Hays, J. *Crystallization history of lunar picritic basalt sample 12002: Phase-equilibria and cooling-rate studies*. Geological Society of America Bulletin, 87:646–656 (1976).
- Wang, L.; Ji, Y.; Wei, B.; Zhang, Y.; Fu, J.; Xu, X. und Han, X. *Charge compensation by in-situ heating for insulating ceramics in scanning electron microscope*. Ultramicroscopy, 109:1326–1332 (2009).

- Wang, X. und Vlassak, J.J. *Crystallization kinetics of amorphous NiTi shape memory alloy thin films*. Scripta Materialia, 54:925–930 (2006).
- Watson, D.M.; Leisenring, J.M.; Furlan, E.; Bohac, C.J.; Sargent, B.; Forrest, W.J.; Calvet, N.; Hartmann, L.; Nordhaus, J.T.; Green, J.D.; Kim, K.H.; Sloan, G.C.; Chen, C.H.; Keller, L.D.; d'Alessio, P.; Najita, J.; Uchida, K.I. und Houck, J.R. *Crystalline Silicates and Dust Processing in the Protoplanetary Disks of the Taurus Young Cluster*. The Astrophysical Journal Supplement Series, 180:84–101 (2009).
- Wei, J. und Gan, F. *Theoretical explanation of different crystallization processes between as-deposited and melt-quenched amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films*. Thin Solid Films, 441:292–297 (2003).
- Weinberg, M.; Birnie III, D. und Shneidman, V. *Crystallization kinetics and the JMAK equation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 219:89 – 99 (1997).
- Wooden, D.; Desch, S.; Harker, D.; Gail, H.P. und Keller, L. *Comet Grains and Implications for Heating and Radial Mixing in the Protoplanetary Disk*. Protostars and Planets V, B. Reipurth, D. Jewitt and K. Keil (eds.), 951:815–833 (2007).
- Wooden, D.H.; Harker, D.E. und Brearley, A.J. *Thermal Processing and Radial Mixing of Dust: Evidence from Comets and Primitive Chondrites*. Chondrites and the Protoplanetary Disk ASP Conference Series, 341:774–808 (2005).
- Wooden, D.H.; Harker, D.E.; Woodward, C.E.; Butner, H.M.; Koike, C.; Witteborn, F.C. und McMurtry, C.W. *Silicate Mineralogy of the Dust in the Inner Coma of Comet C/1995 01 (Hale-Bopp) pre- and post-perihelion*. The Astrophysical Journal, 517:1034–1058 (1999).

7 Appendix

7.1 Eigenschaften der präparierten dünnen Filme

Tabelle 7.1: thin film properties after deposition and before annealing

sample name	ablation conditions			thin film properties			
	deposition time t [min]	chamber pressure p [10^6 mbar]	number of depositions	interference colour according to Michel-Levy Chart	order	path difference [nm]	film thickness [nm]
SiFo_008	30	2.7	1	indigo	2nd	600	94
SiFo_011	30 + 30	7.0 / 4.2	2	yellowish green	2nd	843 - 866	132 - 135
SiFo_012	30 + 30	2.6 / 3.7	2	violet	2nd	589	92
SiFo_015	30	2.6 - 6.5	1	indigo	2nd	600	94
SiFo_016	30	4.1	1	yellowish green	2nd	843 - 866	132 - 135
SiFo_017	30	2.6	1	violet	2nd	589	92
SiFo_018	30 + 30	3.5 - 7.7 / 2.7 - 6.3	2	purple	2nd	565	88
SiFo_019	30	7.4	1	purple	2nd	565	88
SiFo_022	30	2.7	1	yellowish green	2nd	843 - 866	132 - 135
SiFo_023	30	3.5	1	yellowish green	2nd	843 - 866	132 - 135
SiFo_037	20	4.0	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_039	20	4.6	1	violet	2nd	589	92
SiFo_040	20	4.1	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_042	20	3.6	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_043	20 + 12	3.9 / 3.9	2	light bluish violet	3rd	1128	176
SiFo_044	20 + 10	3.4 / 9.3	2	indigo	2nd	589	92
SiFo_045	20	5.0	1	dull purple	3rd	1621	253
SiFo_046	20	4.0	1	light bluish violet	3rd	1128	176
SiFo_048	20	5.4	1	greenish blue	3rd	1258	197
SiFo_050	20	3.9	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_051	20	3.3	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_062	30	3.0	1	indigo	2nd	600	94
SiFo_063	30 + 20	5.0 / 8.1	2	orange	2nd	948	148

Tabelle 7.2: thin film properties after deposition and before annealing

sample name	ablation conditions			thin film properties			
	deposition time t [min]	chamber pressure p [10 ⁻⁶ mbar]	number of depositions	interference colour according to Michel-Levy Chart	order	path difference [nm]	film thickness [nm]
SiFo_064	30	5.5	1	violet	2nd	575	90
SiFo_066	15	4.4	1	carmine red	3rd	1534	240
SiFo_069	15	4.1	1	greenish blue	3rd	1258	197
SiFo_070	15	2.1	1	greenish blue	3rd	1258	197
SiFo_071	15	5.7	1	dark violet-red	2nd	1101	172
SiFo_072	15	5.3	1	dark violet-red	2nd	1101	172
SiFo_073	15	1.1	1	orange	2nd	948	148
SiFo_076	30	5.2	1	carmine red	3rd	1534	240
SiFo_079	30	4.8	1	dull purple	3rd	1621	253
SiFo_080	30	4.4	1	dull purple	3rd	1621	253
SiFo_083	40 + 20 + 20	4.8 / 7.9 / 7.4	3	sky blue	2nd	664	104
SiFo_084	40 + 20	5.0 / 5.3	2	sky blue	2nd	664	104
SiFo_085	40 + 20 + 10	4.4 / 8.4 / 8.1	3	sky blue	2nd	664	104
SiFo_086	40 + 20 + 10	3.9 / 1.8 / 7.7	3	sky blue	2nd	664	104
SiFo_089	30	5.8	1	greenish yellow	3rd	1426	223
SiFo_092	15	3.1	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_096	15	3.9	1	pure yellow	2nd	910	142
SiFo_097	15	4.0	1	pure yellow	2nd	910	142
SiFo_098	18	3.0	1	pure yellow	2nd	910	142
SiFo_099	15	4.1	1	greenish yellow	2nd	866	135
SiFo_100	15	3.3	1	pure yellow	2nd	910	142
SiFo_103	15	3.3	1	greenish blue	2nd	728	114
SiFo_104	15	3.2	1	greenish blue	2nd	728	114

Tabelle 7.3: thin film properties after deposition and before annealing

sample name	ablation conditions			thin film properties			
	deposition time t [min]	chamber pressure p [10^{-6} mbar]	number of depositions	interference colour according to Michel-Levy Chart	order	path difference [nm]	film thickness [nm]
SiFo_106	15	3.5	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_107	15	3.2	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_108	15	3.0	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_111	15	4.0	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_112	15	4.0	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_113	15	3.4	1	greenish blue	2nd	728	114
SiFo_114	15	4.3	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_115	15	3.6	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_116	15	0.34	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_117	15	2.8	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_118	15	4.4	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_119	15	3.1	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_120	15	4.4	1	greenish blue	2nd	728	114
SiFo_121	15	3.8	1	greenish blue	2nd	728	114
SiFo_122	15	3.1	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_124	15	3.1	1	greenish blue	2nd	728	114
SiFo_125	15	3.2	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_126	15	2.9	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_127	3.9	3.9	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_128	15	0.31	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_129	15	2.8	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_134	15	2.9	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_135	15	4.1	1	sky blue	2nd	664	104

Tabelle 7.4: thin film properties after deposition and before annealing

sample name	ablation conditions			thin film properties			
	deposition time t [min]	chamber pressure p [10 ⁻⁶ mbar]	number of depositions	interference colour according to Michel-Lévy Chart	order	path difference [nm]	film thickness [nm]
SiFo_136	15	2.9	1	greenish blue	2nd	728	114
SiFo_137	15	2.9	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_138	15	2.6	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_139	15	0.29	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_140	15	1.7	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_141	15	2.5	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_142	15	2.3	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_144	15	2.9	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_145	15	3.1	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_146	15	3.2	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_147	15	3.1	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_148	15	4.2	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_149	15	3.4	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_150	15	0.35	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_152	18	4.2	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_153	18	1.7	1	greenish blue	2nd	728	114
SiFo_155	10	3.8	1	greenish blue	2nd	728	114
SiFo_156	8	2.8	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_157	8	2.9	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_158	8	2.7	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_159	8	2.7	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_162	8	1.6	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_164	8	3.1	1	sky blue	2nd	664	104

Tabelle 7.5: thin film properties after deposition and before annealing

sample name	ablation conditions			thin film properties			
	deposition time t [min]	chamber pressure p [10 ⁻⁶ mbar]	number of depositions	interference colour according to Michel-Levy Chart	order	path difference [nm]	film thickness [nm]
SiFo_165	8	2.6	1	greenish blue	2nd	728	114
SiFo_167	8	1.5	1	greenish blue	2nd	728	114
SiFo_168	8	2.4	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_169	8	3.0	1	greenish blue	2nd	728	114
SiFo_170	8	2.6	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_171	8	2.5	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_172	8	2.5	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_173	8	2.7	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_174	8	2.4	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_175	8	2.5	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_177	8	2.0	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_178	8	2.2	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_179	8	2.5	1	sky blue	2nd	664	104
SiFo_182	8	2.2	1	sky blue	2nd	664	104

Tabelle 7.6: thin film properties after deposition and before annealing

sample name	ablation conditions			thin film properties			
	deposition time t [min]	chamber pressure p [10 ⁻⁶ mbar]	number of depositions	interference colour according to Michel-Levy Chart	order	path difference [nm]	film thickness [nm]
SiFo_024	30	3,6 – 7,4	1	orange	2nd	948	148
SiFo_025	20	7.1	1	bright orange-red	2nd	998	156
SiFo_026	20	6.1	1	bright orange-red	2nd	998	156
SiFo_027	20	6.5	1	bright orange-red	2nd	998	156
SiFo_028	20	5.8	1	pure yellow	2nd	910	142
SiFo_029	20	5.4	1	pure yellow	2nd	910	142
SiFo_030	20	2.4	1	lighter green	2nd	826	129
SiFo_032	20	5.3	1	light bluish violet	3rd	1128	176
SiFo_033	20	4.9	1	light bluish violet	3rd	1128	176
SiFo_034	20	4.6	1	orange	2nd	948	148
SiFo_035	20	k.A.	1	bright orange-red	2nd	998	156

7.2 Die Abschätzung der mittleren Größe der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen - alle Temperatur-Reihen

7.2.1 1023 K

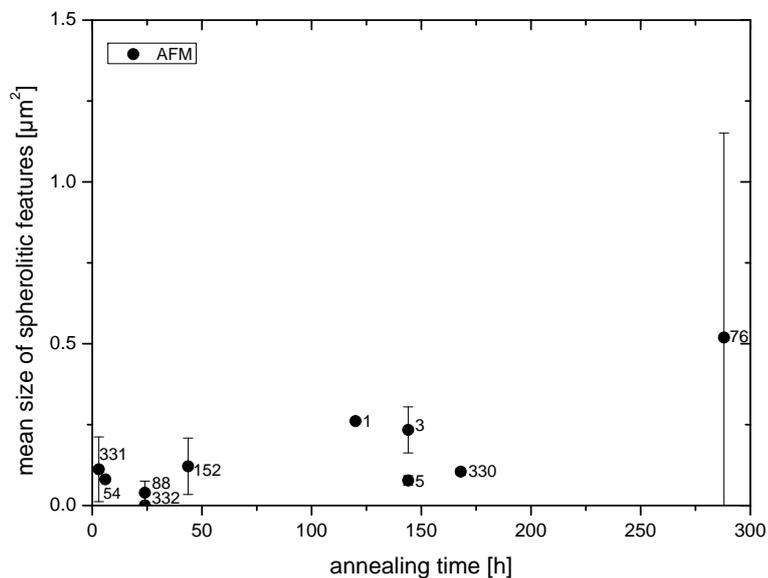


Abb. 7.1: Mean size [μm^2] versus annealing time of spherulitic features annealed at 1023 K. AFM data were labelled with filled symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

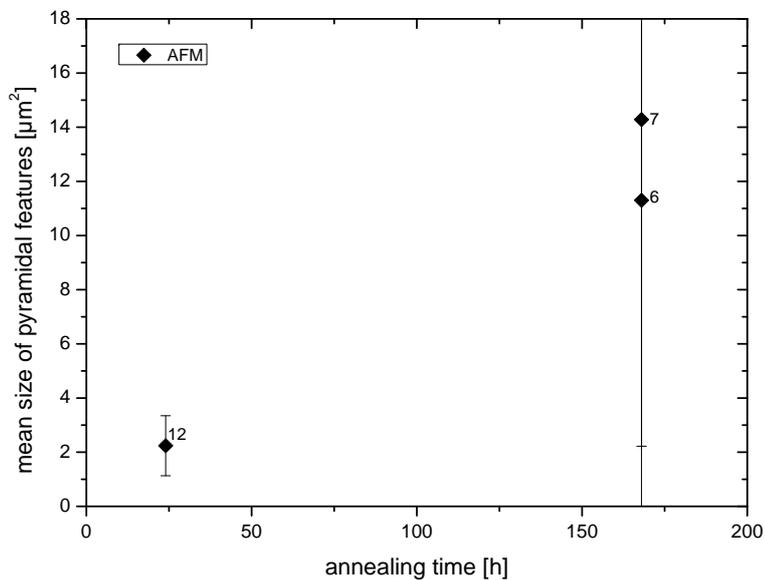


Abb. 7.2: Mean size [μm^2] versus annealing time of pyramidal features annealed at 1023 K. AFM data were labelled with filled symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

7.2.2 1048 K

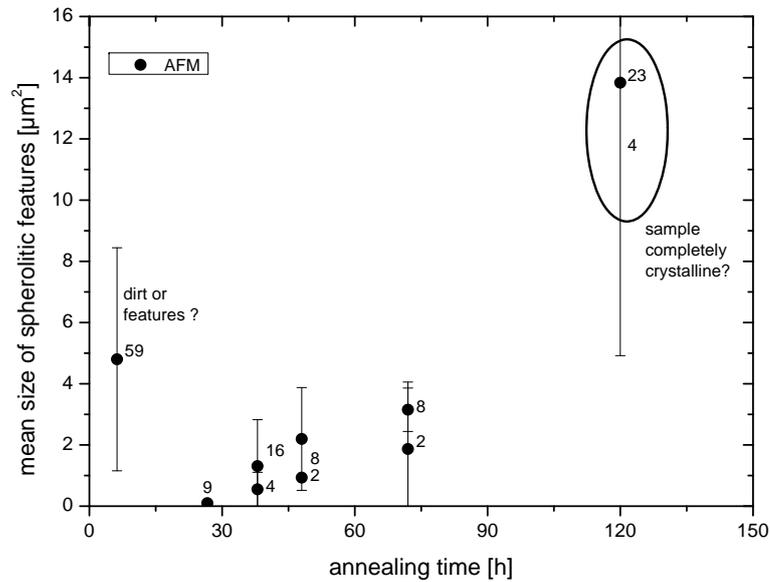


Abb. 7.3: Mean size [μm^2] versus annealing time of spherulitic features annealed at 1048 K. AFM data were labelled with filled symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

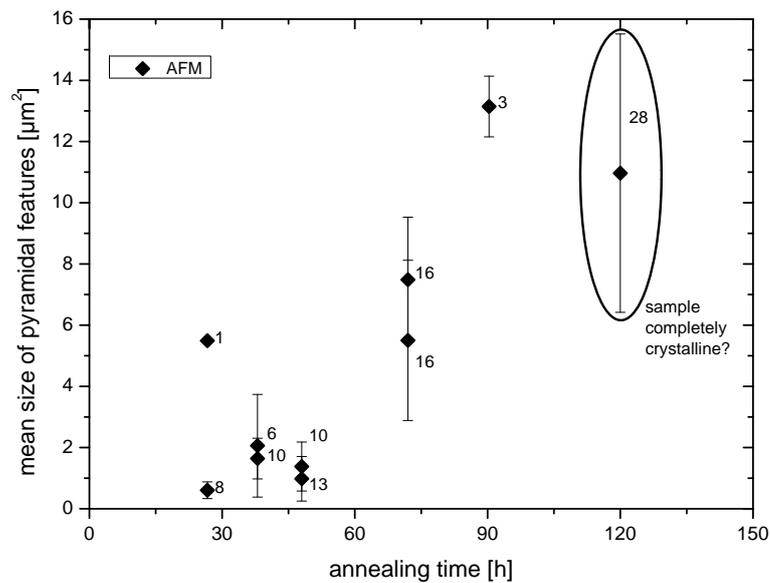


Abb. 7.4: Mean size [μm^2] versus annealing time of pyramidal features annealed at 1048 K. AFM data were labelled with filled symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

7.2.3 1060 K

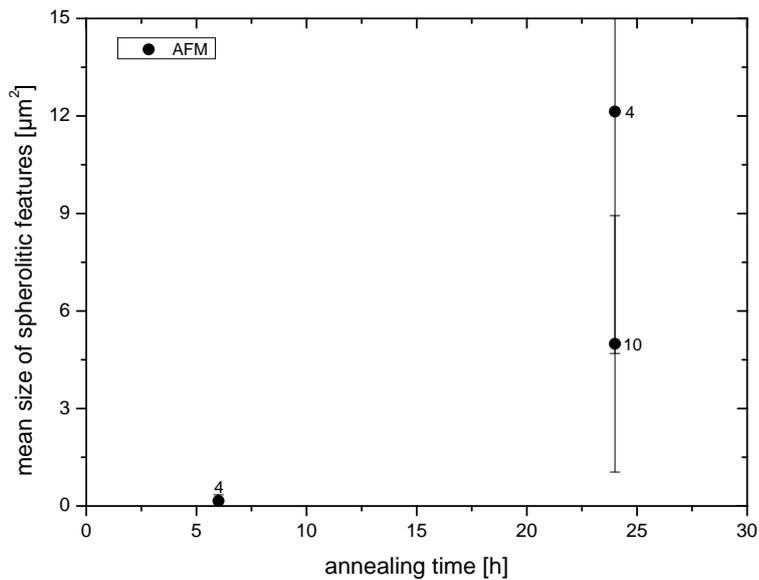


Abb. 7.5: Mean size [μm^2] versus annealing time of spherulitic features annealed at 1060 K. AFM data were labelled with filled symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

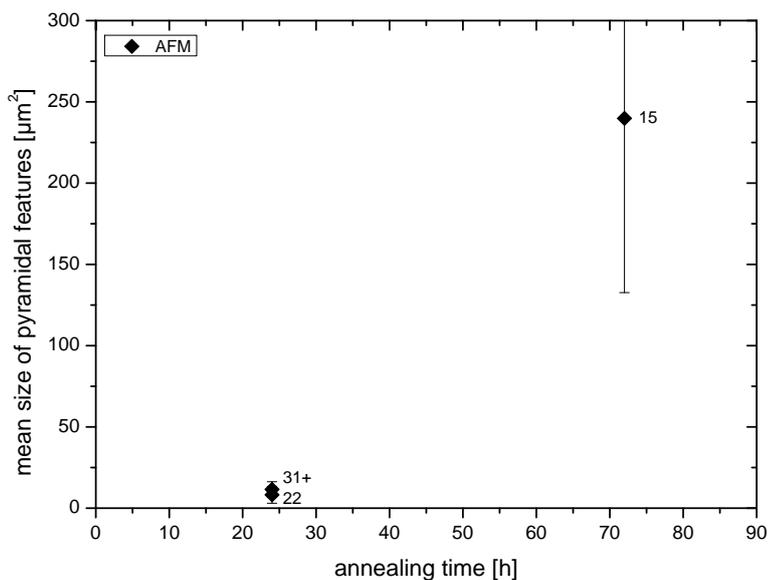


Abb. 7.6: Mean size [μm^2] versus annealing time of pyramidal features annealed at 1060 K. AFM data were labelled with filled symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

7.2.4 1073 K

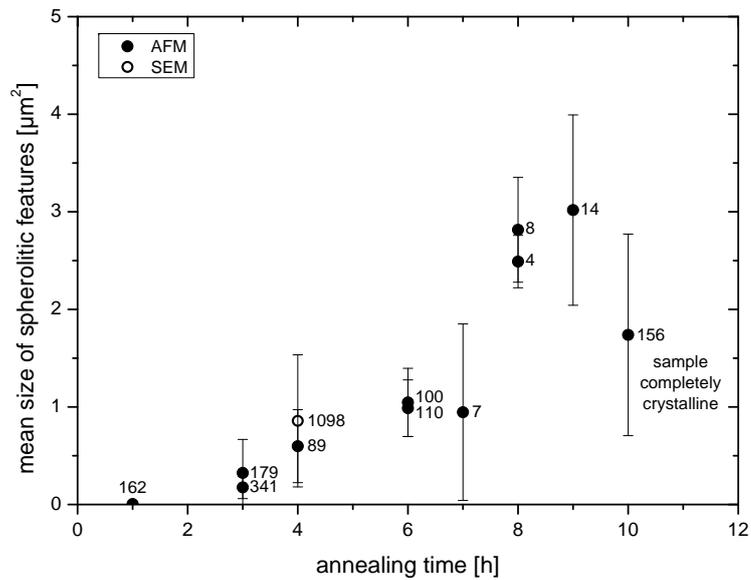


Abb. 7.7: Mean size [μm^2] versus annealing time of spherulitic features annealed at 1073 K. AFM data were labelled with filled symbols, SEM data with open symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

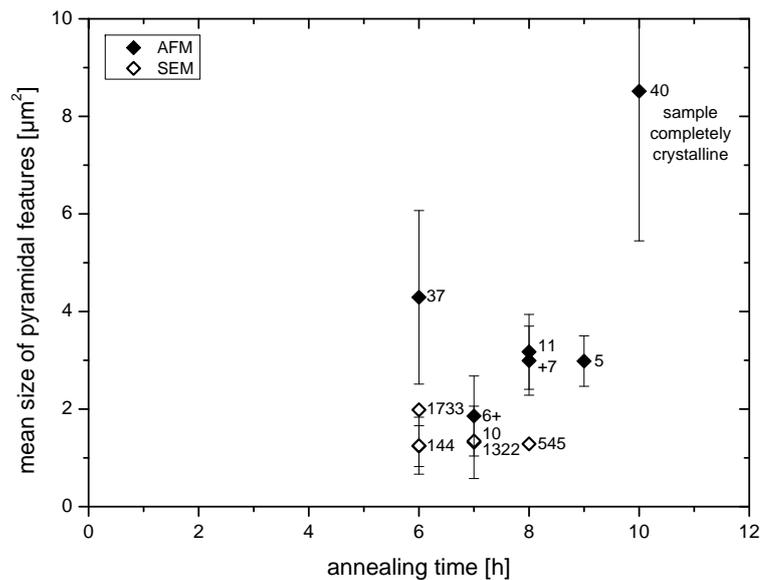


Abb. 7.8: Mean size [μm^2] versus annealing time of pyramidal features annealed at 1073 K. AFM data were labelled with filled symbols, SEM data with open symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

7.2.5 1085 K

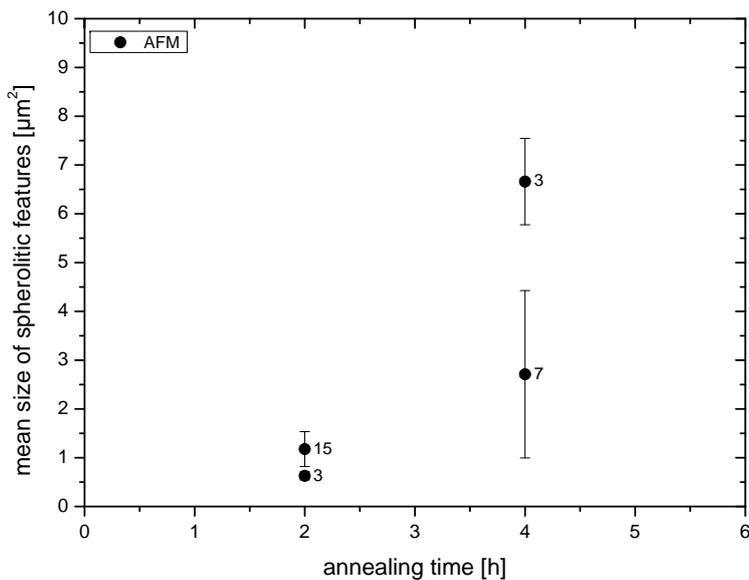


Abb. 7.9: Mean size [μm^2] versus annealing time of spherulitic features annealed at 1085 K. AFM data were labelled with filled symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

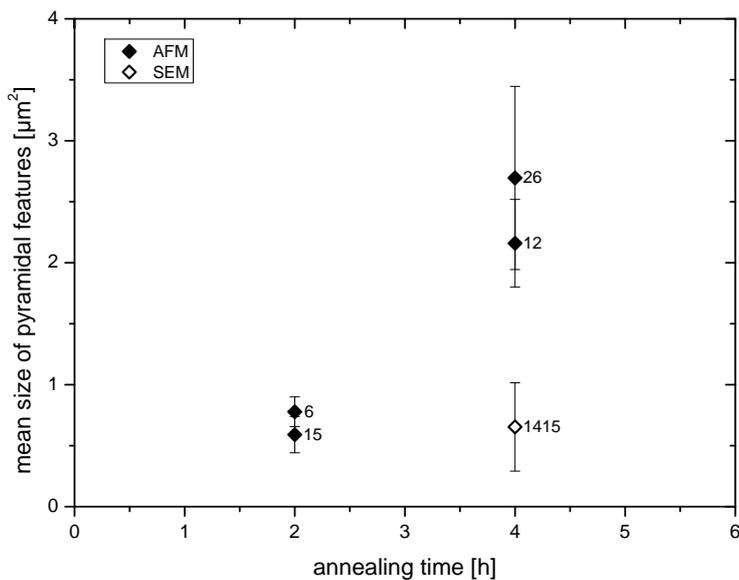


Abb. 7.10: Mean size [μm^2] versus annealing time of pyramidal features annealed at 1085 K. AFM data were labelled with filled symbols, SEM data with open symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

7.2.6 1098 K

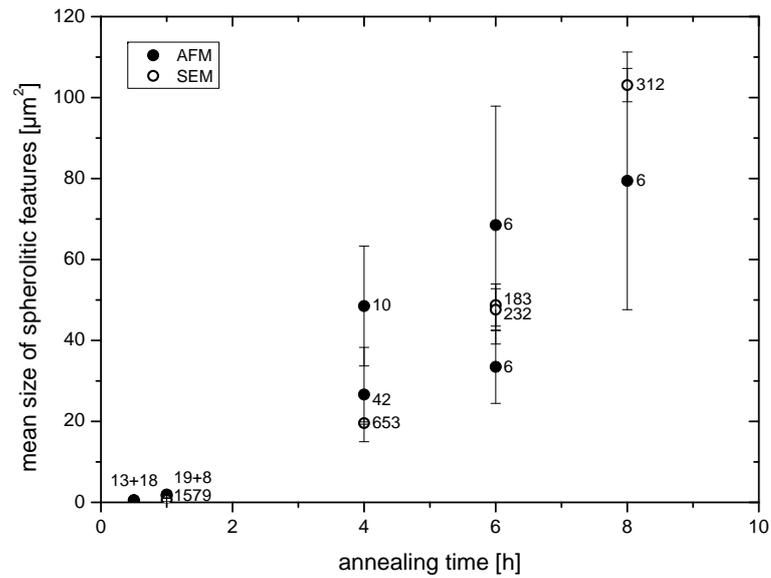


Abb. 7.11: Mean size [μm^2] versus annealing time of spherulitic features annealed at 1098 K. AFM data were labelled with filled symbols, SEM data with open symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

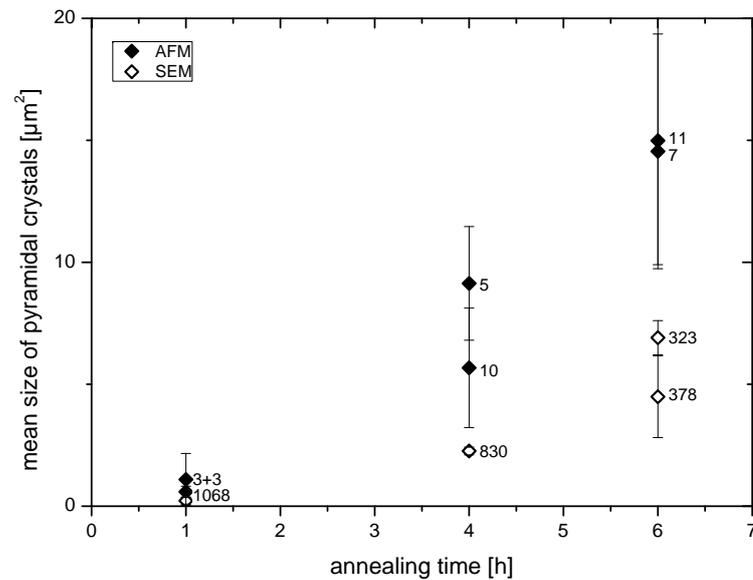


Abb. 7.12: Mean size [μm^2] versus annealing time of pyramidal features annealed at 1098 K. AFM data were labelled with filled symbols, SEM data with open symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

7.2.7 1110 K

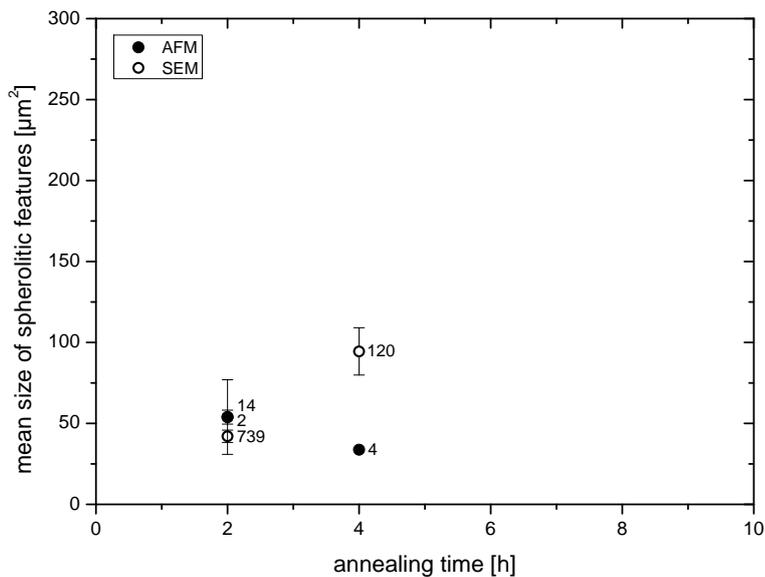


Abb. 7.13: Mean size [µm²] versus annealing time of spherulitic features annealed at 1110 K. AFM data were labelled with filled symbols, SEM data with open symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

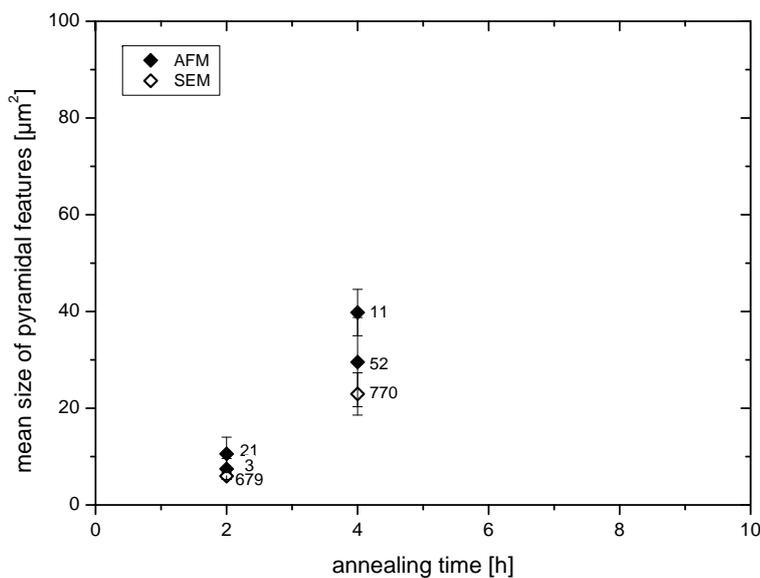


Abb. 7.14: Mean size [µm²] versus annealing time of pyramidal features annealed at 1110 K. AFM data were labelled with filled symbols, SEM data with open symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

7.2.8 1123 K

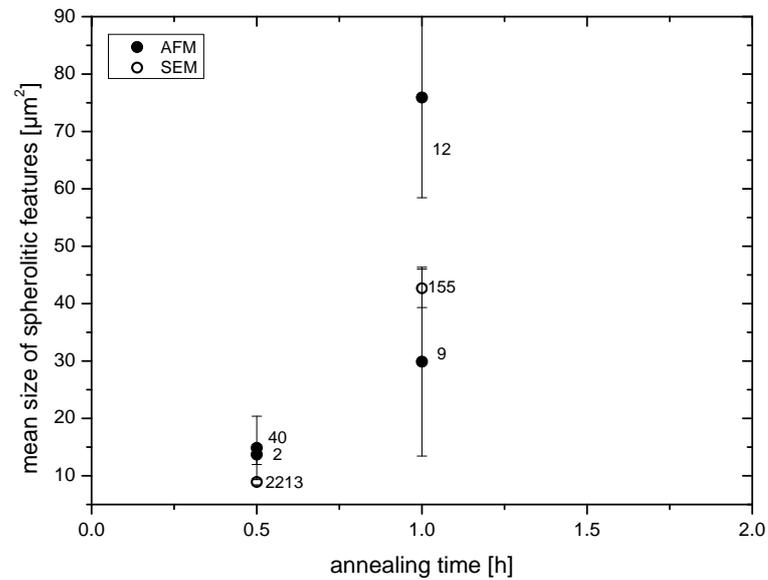


Abb. 7.15: Mean size [μm^2] versus annealing time of spherulitic features annealed at 1123 K. AFM data were labelled with filled symbols, SEM data with open symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

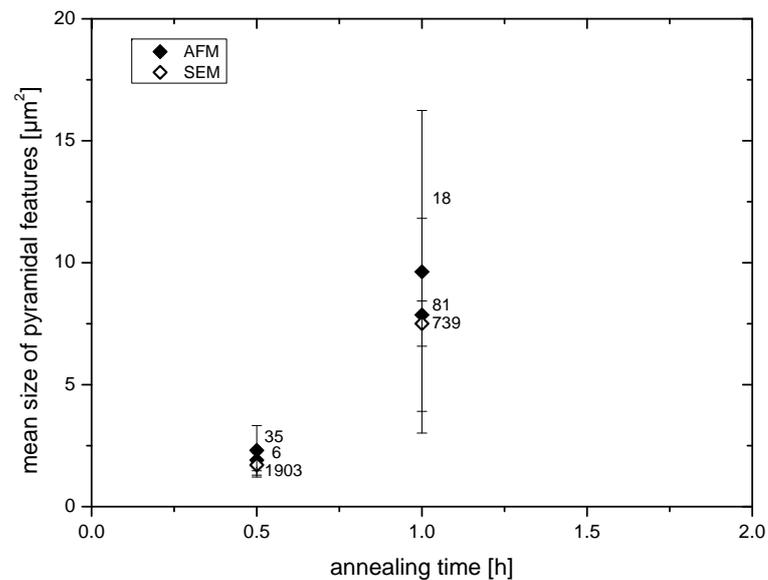


Abb. 7.16: Mean size [μm^2] versus annealing time of pyramidal features annealed at 1123 K. AFM data were labelled with filled symbols, SEM data with open symbols. Numbers next to the symbols indicate the number of evaluated features.

7.3 Die Anzahl der sphärolithischen und pyramidalen Strukturen pro Flächeneinheit

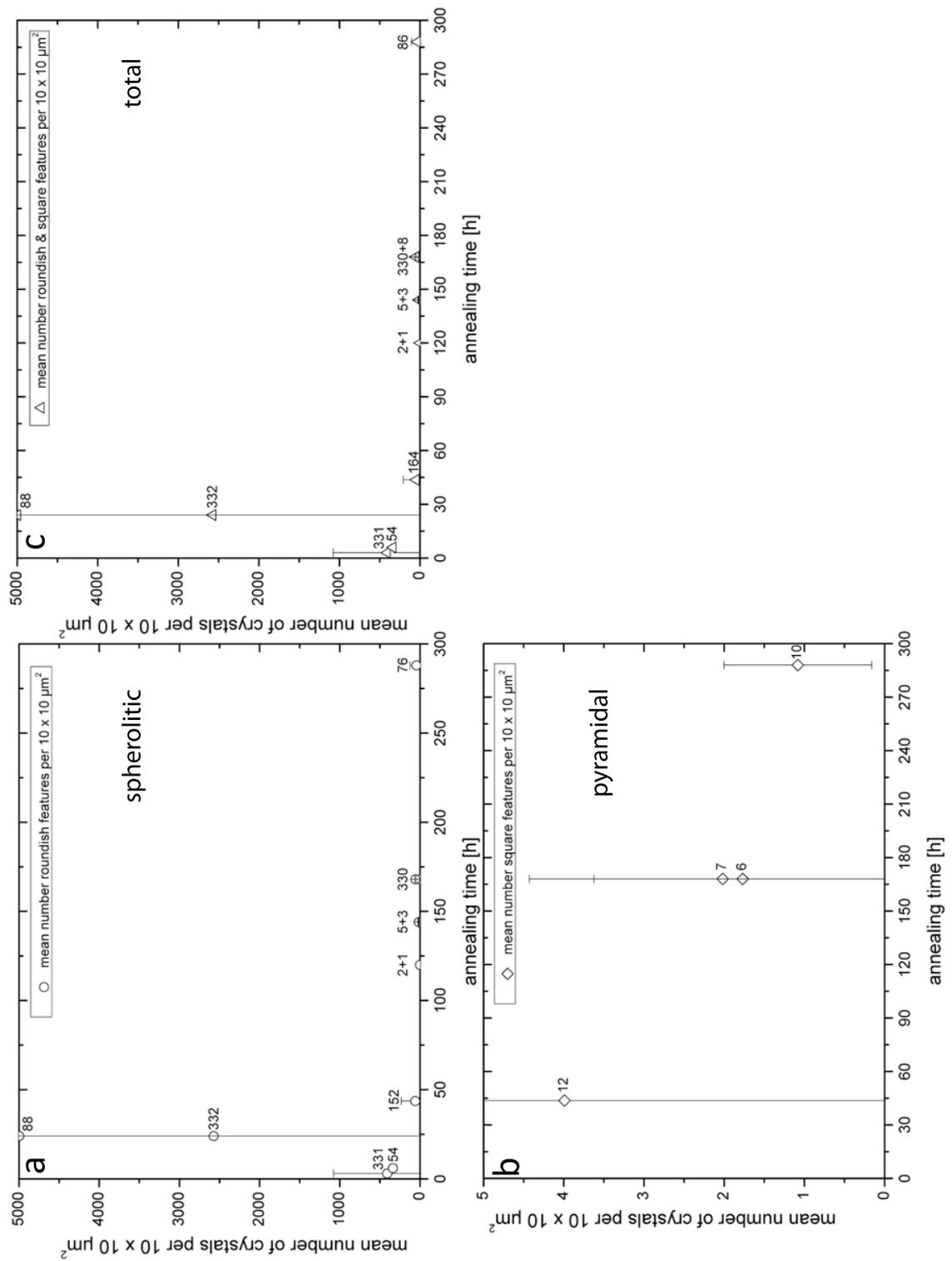


Abb. 7.17: Mean number of crystals per $100 \mu\text{m}^2$; spherulitic (a), pyramidal (b) and sum of spherulitic and pyramidal features (c) for samples annealed at 1023 K.

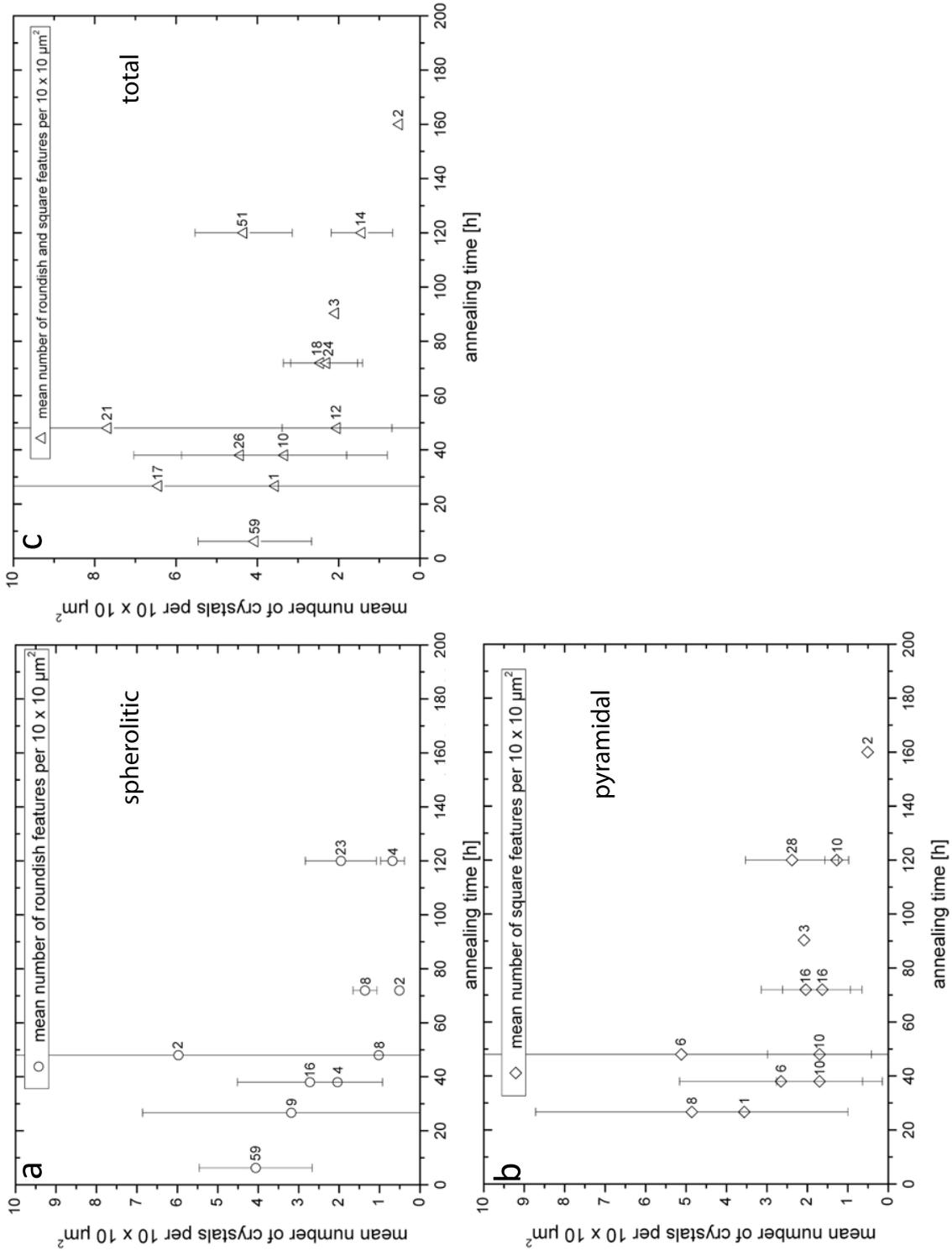


Abb. 7.18: Mean number of crystals per $100 \mu\text{m}^2$; spherulitic (a), pyramidal (b) and sum of spherulitic and pyramidal features (c) for samples annealed at 1048 K.

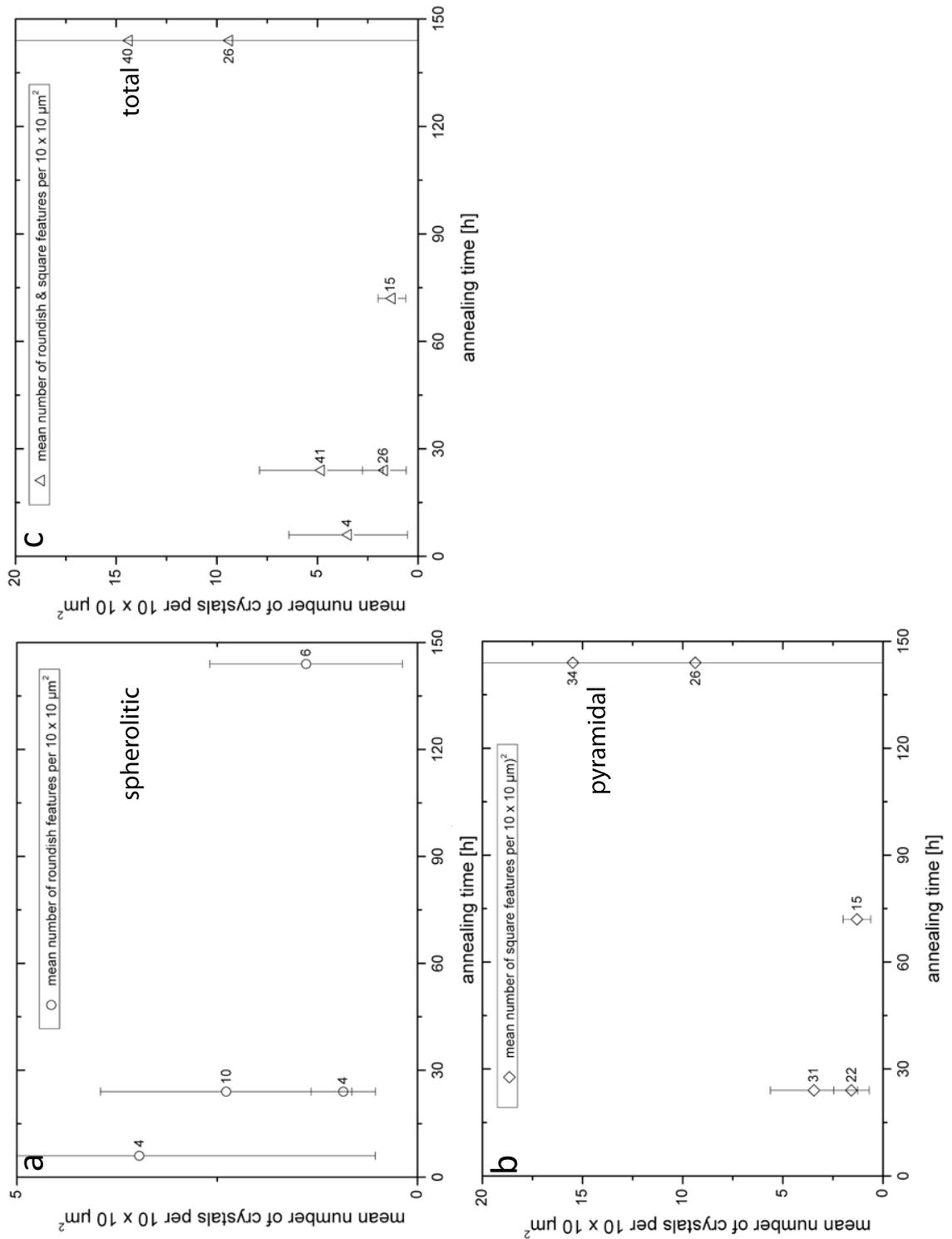


Abb. 7.19: Mean number of crystals per $100 \mu\text{m}^2$; spherulitic (a), pyramidal (b) and sum of spherulitic and pyramidal features (c) for samples annealed at 1060 K.

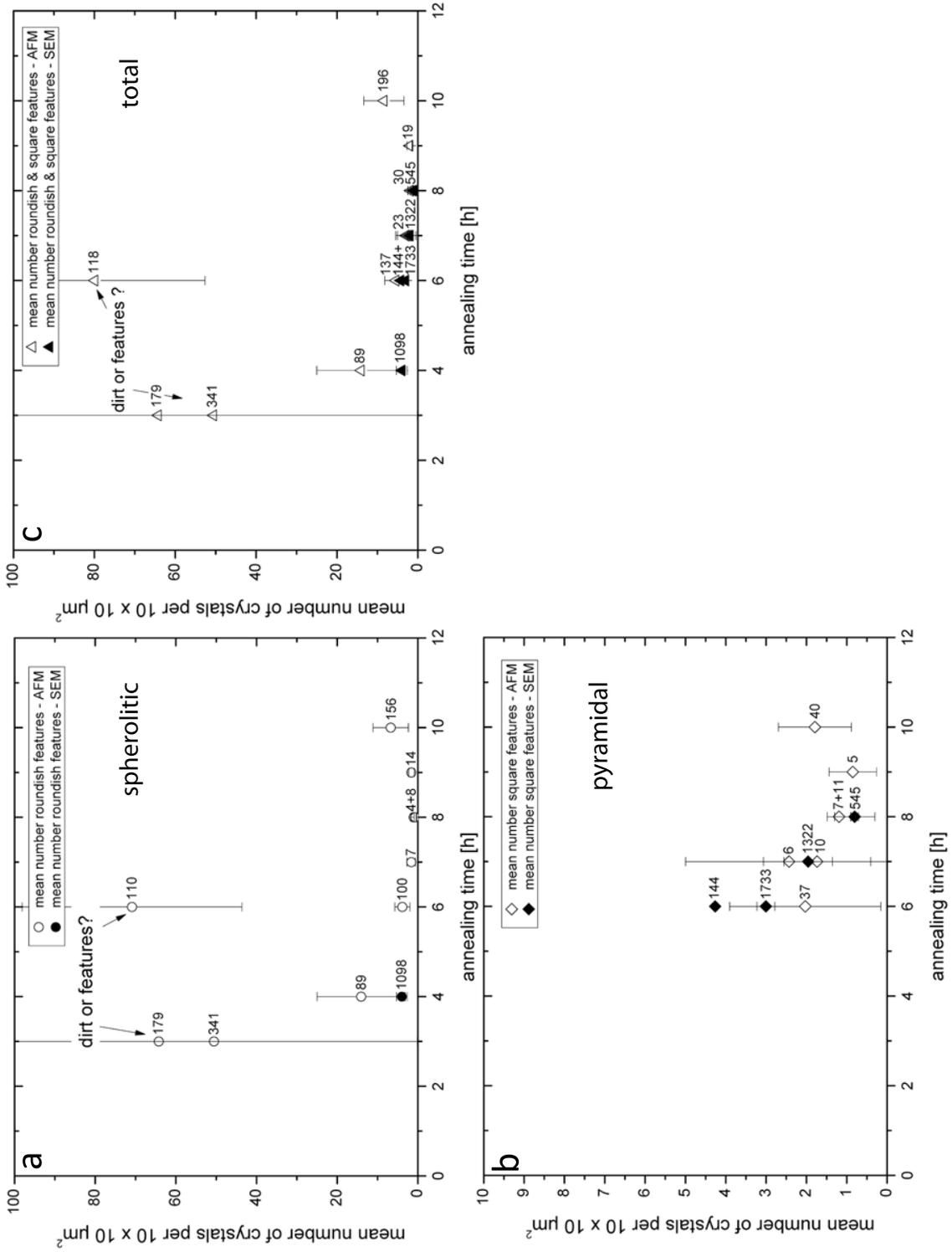


Abb. 7.20: Mean number of crystals per 100 μm²; spherulitic (a), pyramidal (b) and sum of spherulitic and pyramidal features (c) for samples annealed at 1073 K. Open symbols label data derived from AFM imaging, filled symbols label those derived from SE imaging.

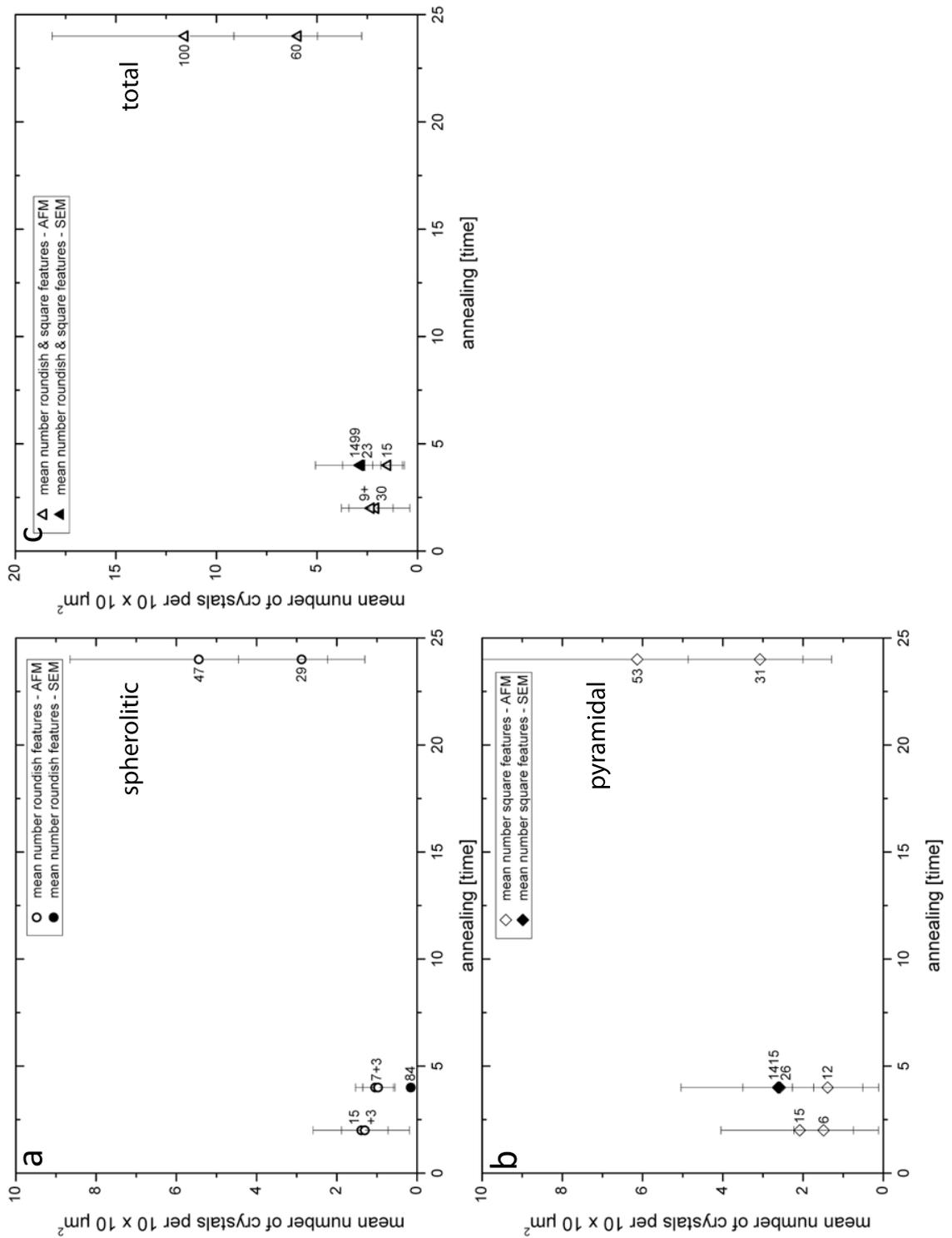


Abb. 7.21: Mean number of crystals per $100 \mu\text{m}^2$; spherulitic (a), pyramidal (b) and sum of spherulitic and pyramidal features (c) for samples annealed at 1086 K. Open symbols label data derived from AFM imaging, filled symbols label those derived from SE imaging.

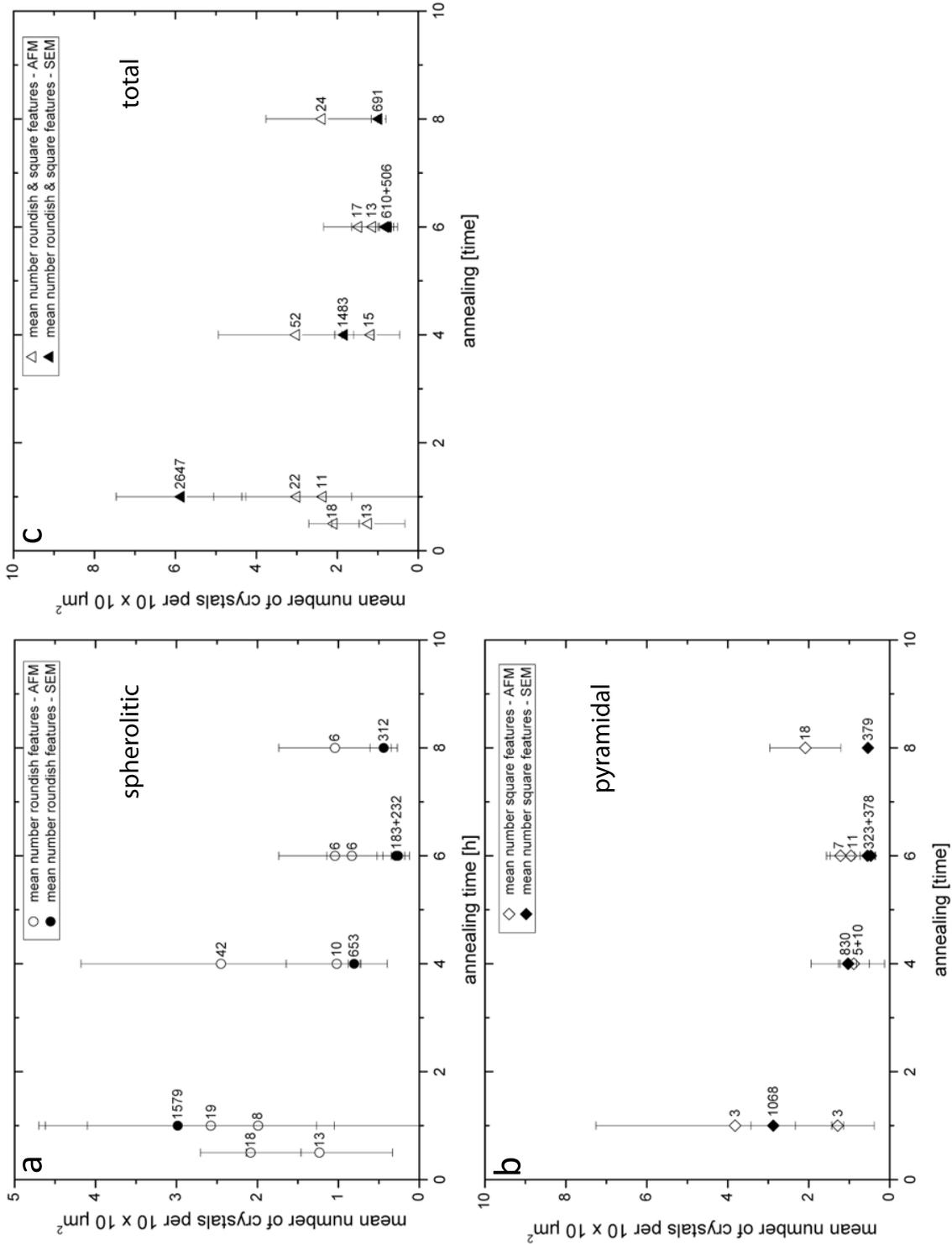


Abb. 7.22: Mean number of crystals per $100 \mu\text{m}^2$; spherulitic (a), pyramidal (b) and sum of spherulitic and pyramidal features (c) for samples annealed at 1098 K. Open symbols label data derived from AFM imaging, filled symbols label those derived from SE imaging.

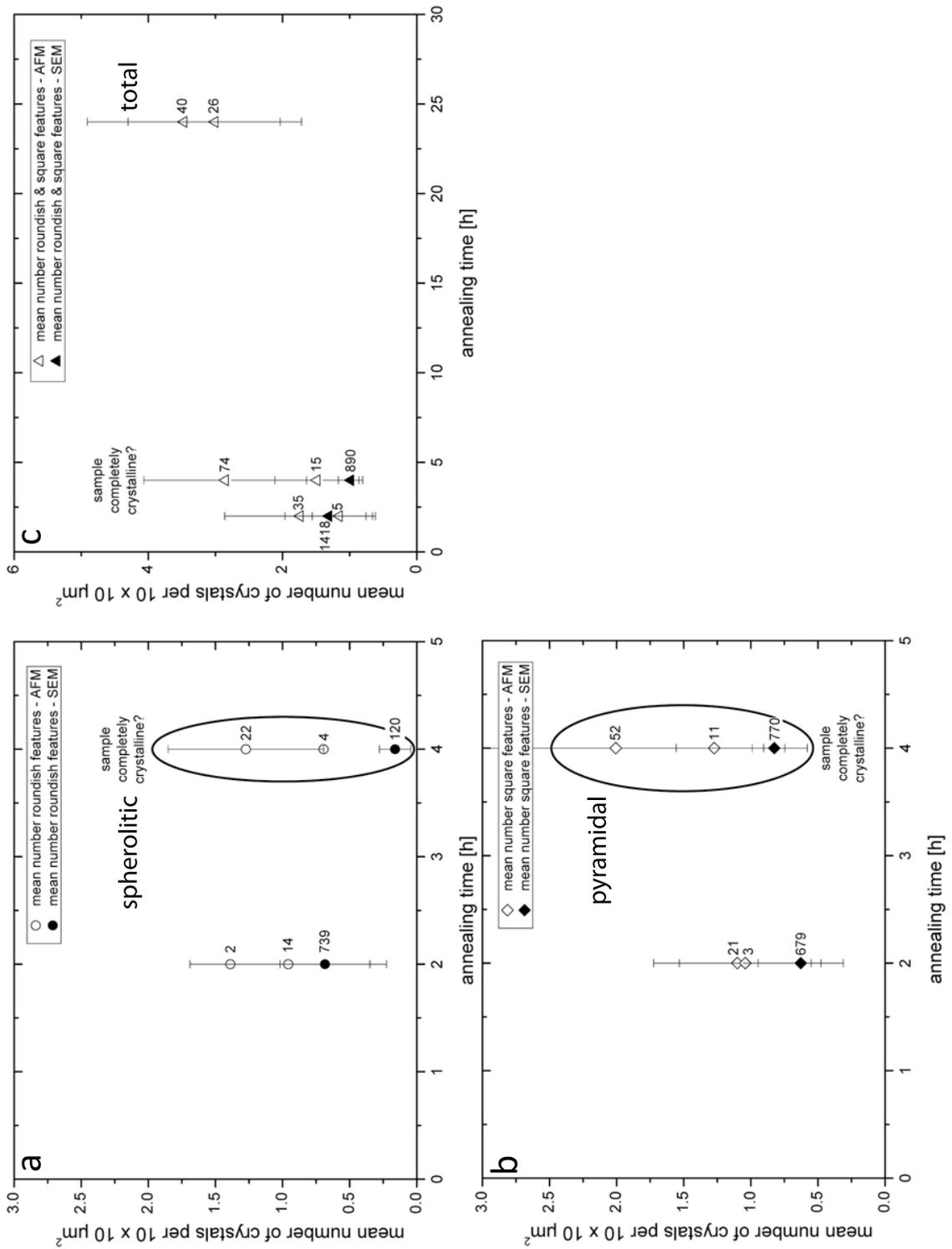


Abb. 7.23: Mean number of crystals per $100 \mu\text{m}^2$; spherulitic (a), pyramidal (b) and sum of spherulitic and pyramidal features (c) for samples annealed at 1110 K. Open symbols label data derived from AFM imaging, filled symbols label those derived from SE imaging.

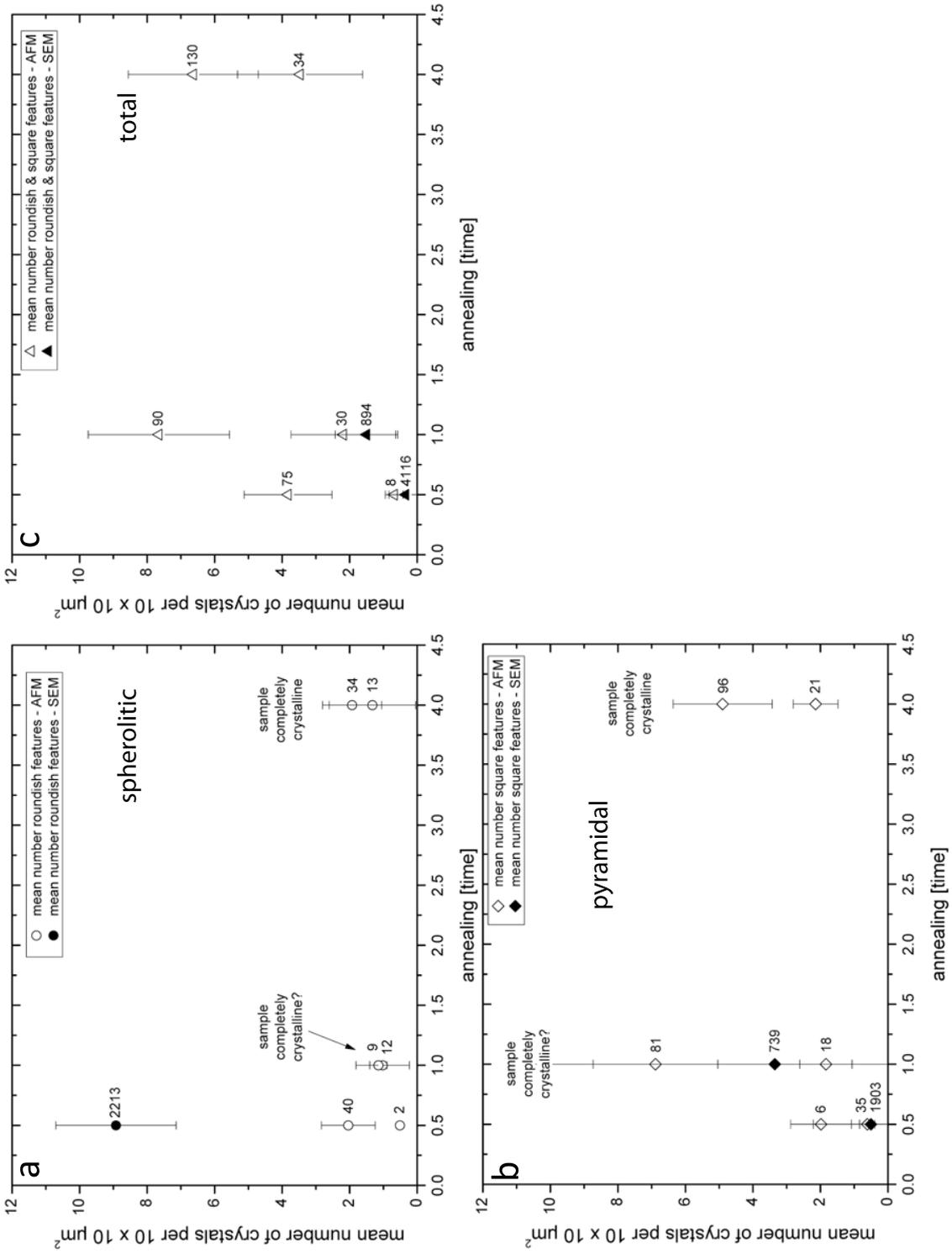


Abb. 7.24: Mean number of crystals per 100 μm^2 ; spherulitic (a), pyramidal (b) and sum of spherulitic and pyramidal features (c) for samples annealed at 1123 K. Open symbols label data derived from AFM imaging, filled symbols label those derived from SE imaging.

7.4 Die Abschätzung des kristallinen Anteils einer Probe

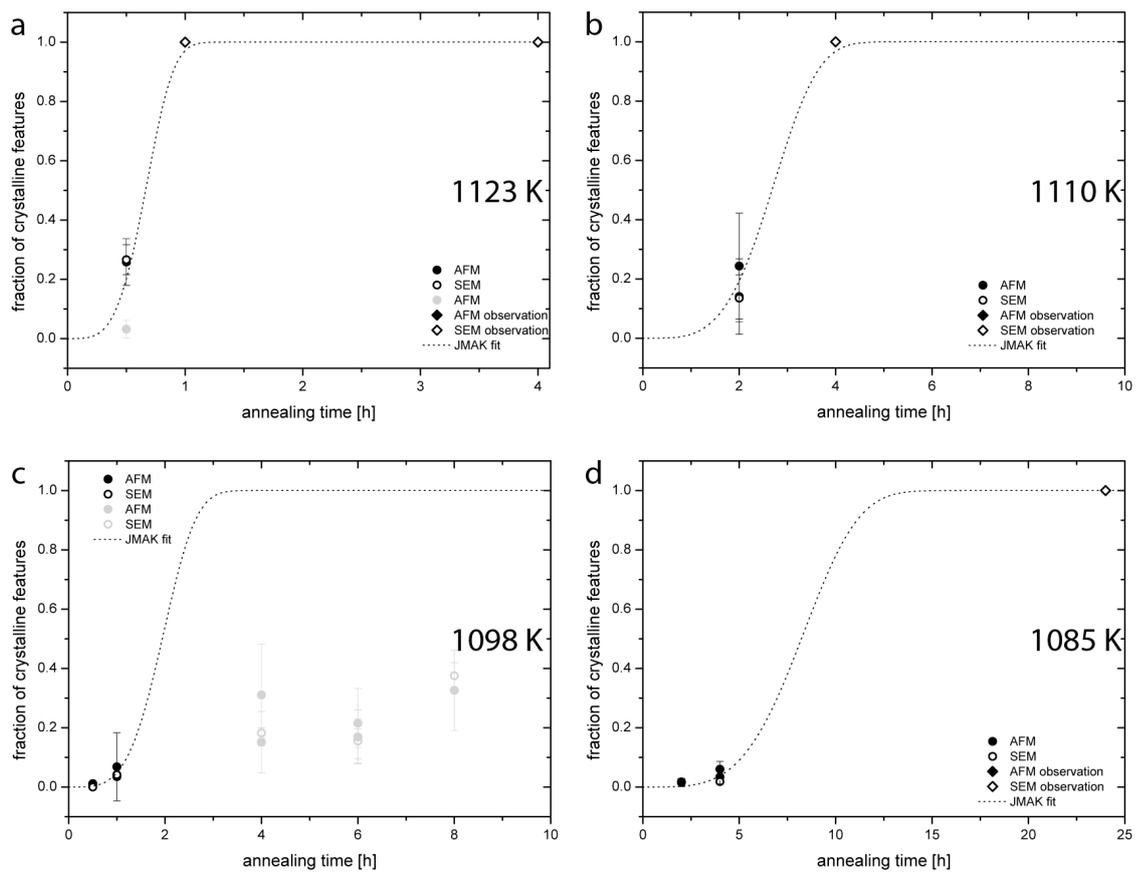


Abb. 7.25: Crystalline fraction, comprising spherulitic and pyramidal features, illustrated for all temperature series. Data derived from quantitative evaluation of AFM images are labelled with filled symbols and those from SEM images are labelled with open symbols. Only black data points were fitted using the JMAK function. Further explanation see chapter 2.6.4

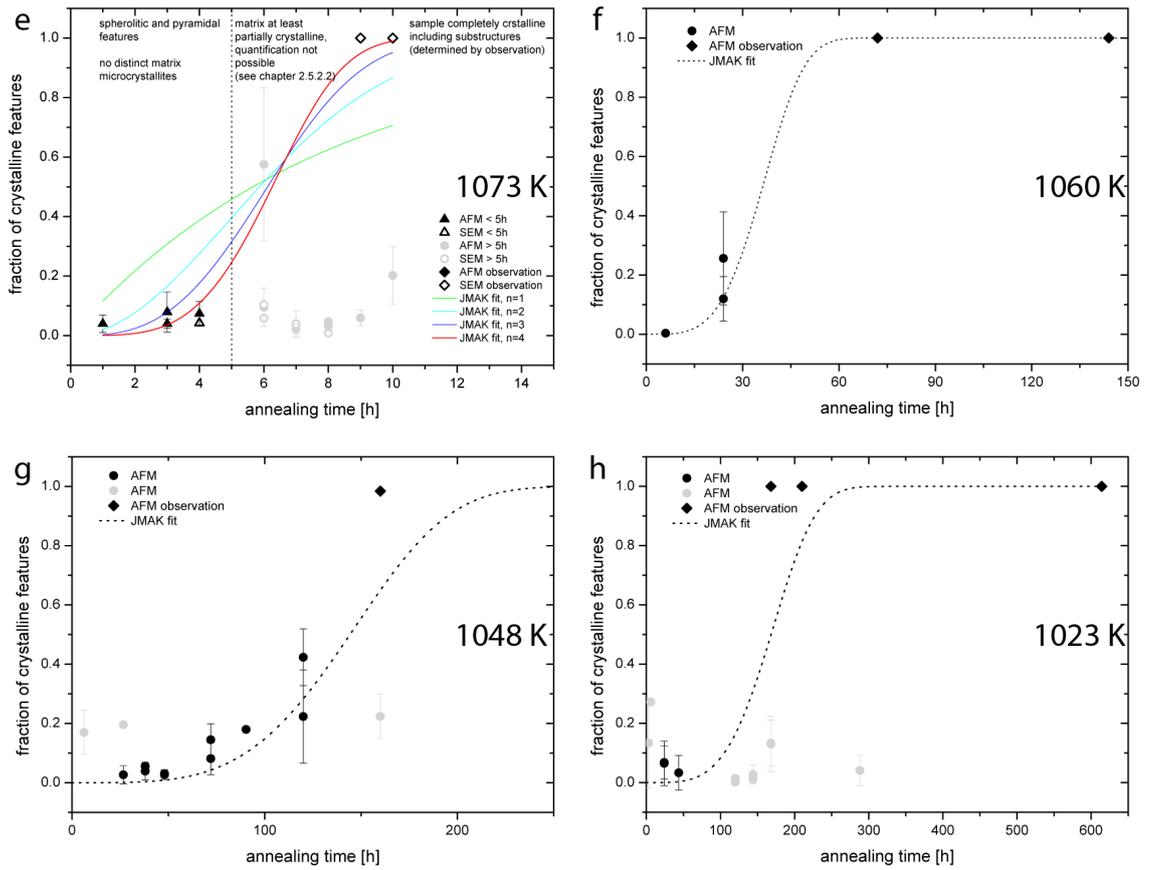


Abb. 7.26: Crystalline fraction, comprising spherulitic and pyramidal features, illustrated for all temperature series. Data derived from quantitative evaluation of AFM images are labelled with filled symbols and those from SEM images are labelled with open symbols. Only black data points were fitted using the JMAK function. Further explanation see chapter 2.6.4

7.5 Liste der für die Dekonvolution verwendeten IR Banden

Tabelle 7.7: IR bands used for deconvolution; see chapter 3.2 and 3.4.

MIR					FIR				
IR bands [cm ⁻¹]	originating from				IR bands [cm ⁻¹]	originating from			
	substrate (Si wafer)	oxidized wafer	crystalline PLD thin film	amorphous PLD thin film		substrate (Si wafer)	oxidized wafer	crystalline PLD thin film	amorphous PLD thin film
372	X			X	391				X
386				X	401			X	
387				X	417			X	
394				X	435				X
404			X		461				
409				X	501			X	
414			X		504			X	
420			X		545			X	
433				X	565				X
441				X	569		X		
442				X	594				X
459		X			611	X			
464				X	622				X
469				X	626				X
480				X	665				X
493				X	669				X
499			X		719				X
518				X	736	X	X		
520				X	784	X			
541				X	795				X
541				X	820	X	X	X	
548			X		859				X
564		X			869			X	
565	X				875				X
580				X	889		X	X	
589				X	926			X	
610	X				969	X	X		
611	X				1006			X	
622	X				1066				X
622	X				1099				X
					1107	X	X		
					1311	X	X		
					1436				X

7.6 Die Intensität der IR-Banden von Forsterit als Funktion der Temperzeit

7.6.1 1023 K

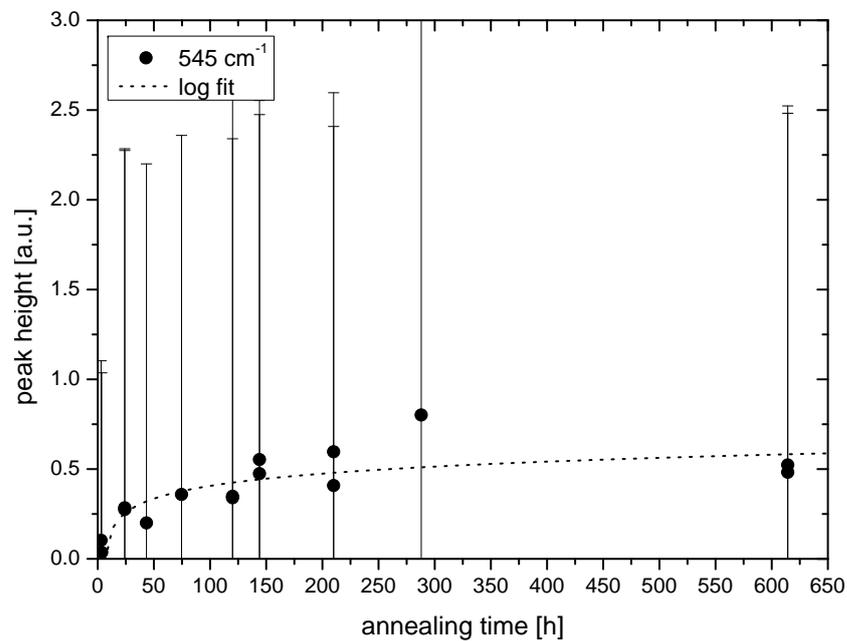


Abb. 7.27: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1023 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

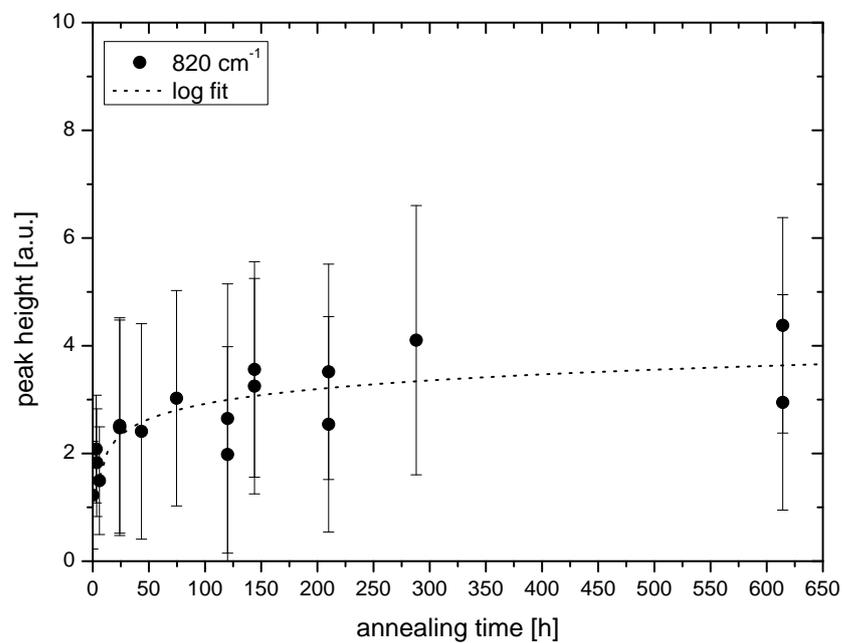


Abb. 7.28: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1023 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

7.6.2 1048 K

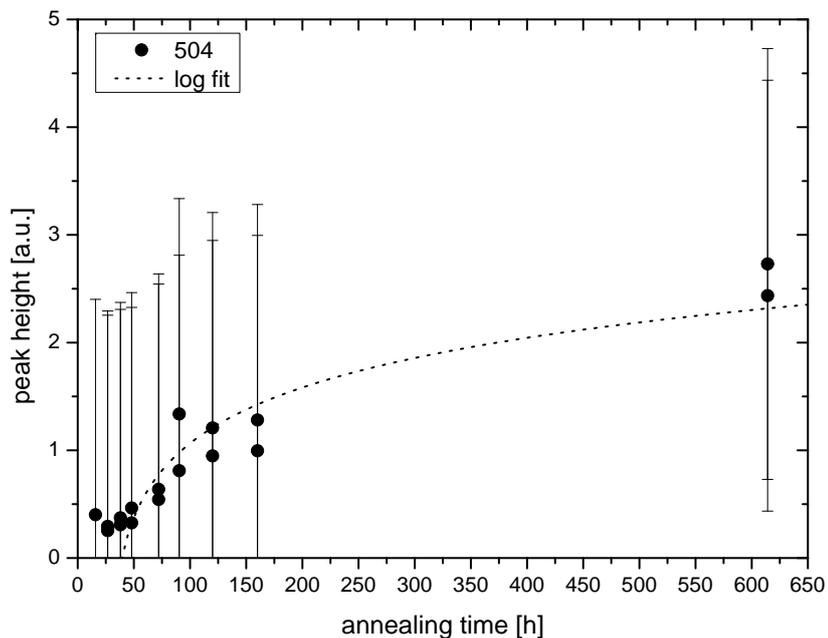


Abb. 7.29: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1048 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

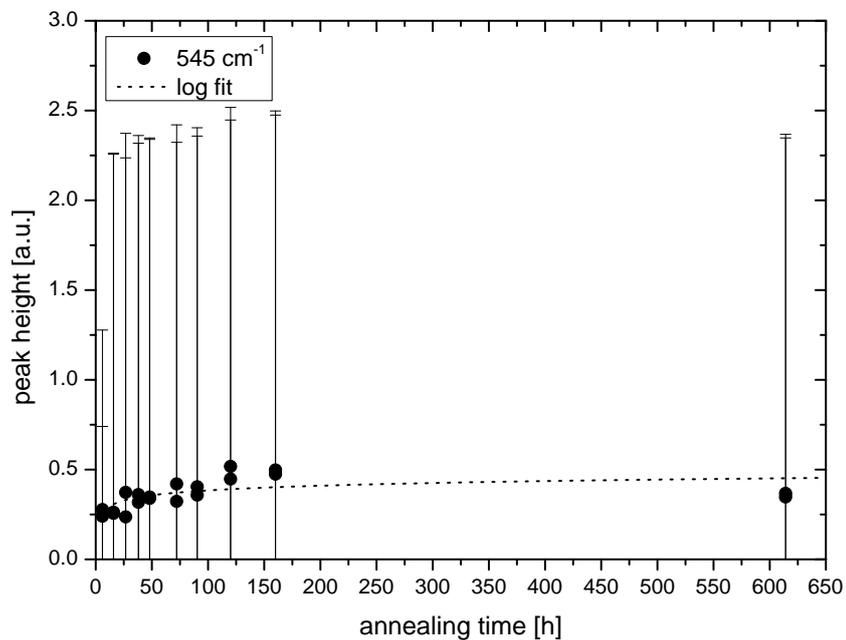


Abb. 7.30: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1048 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

7.6.3 1060 K

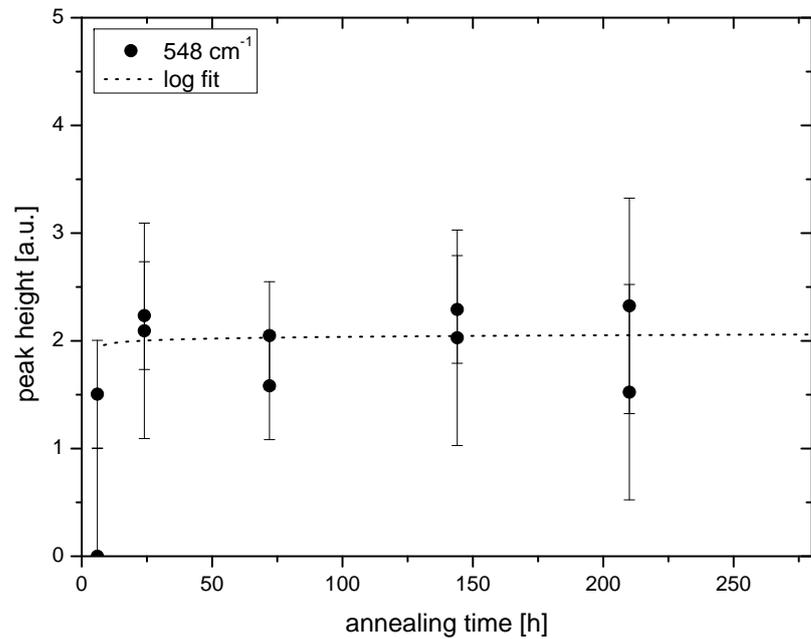


Abb. 7.31: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1060 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

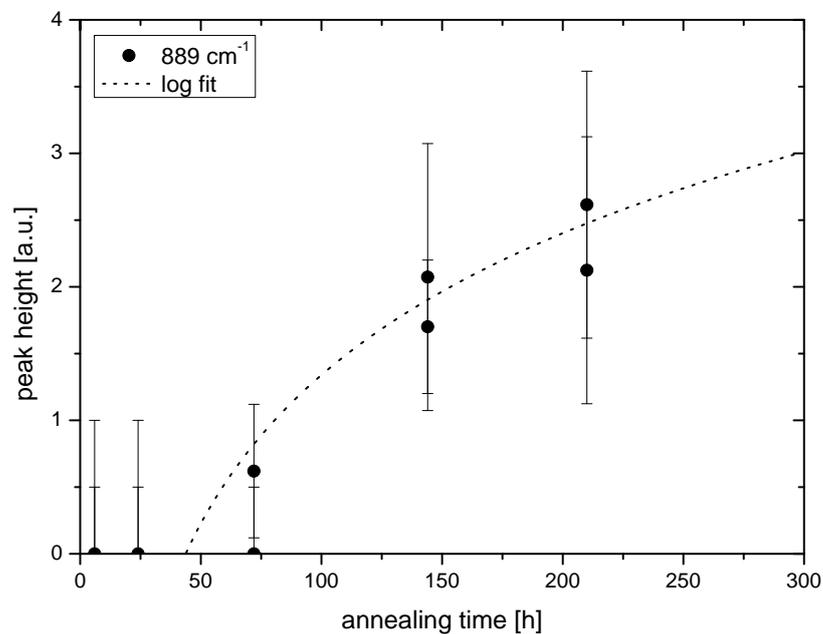


Abb. 7.32: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1060 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

7.6.4 1073 K

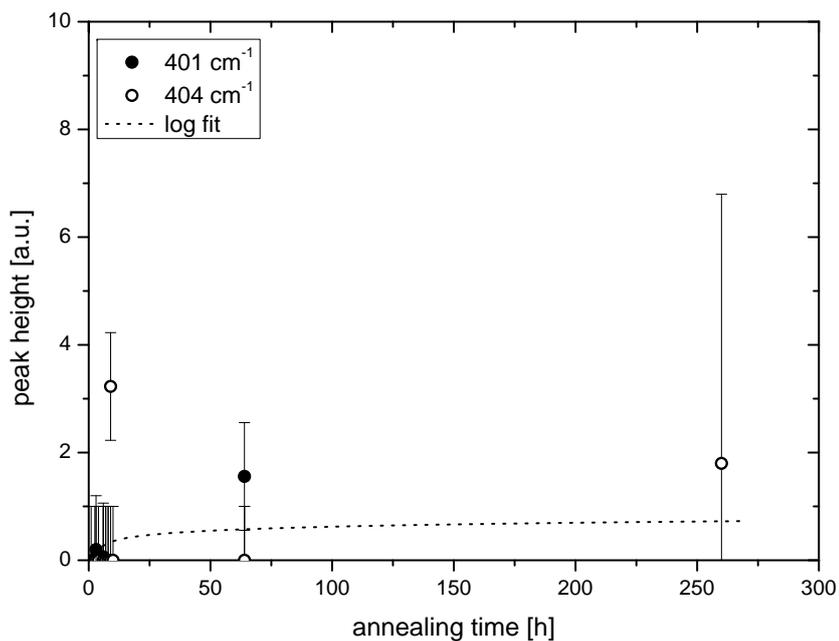


Abb. 7.33: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1073 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

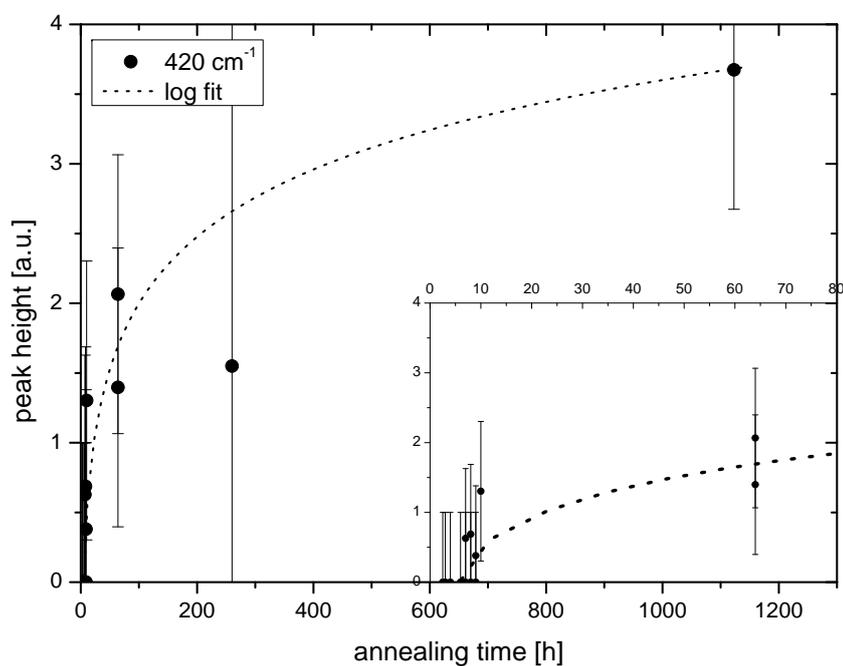


Abb. 7.34: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1073 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

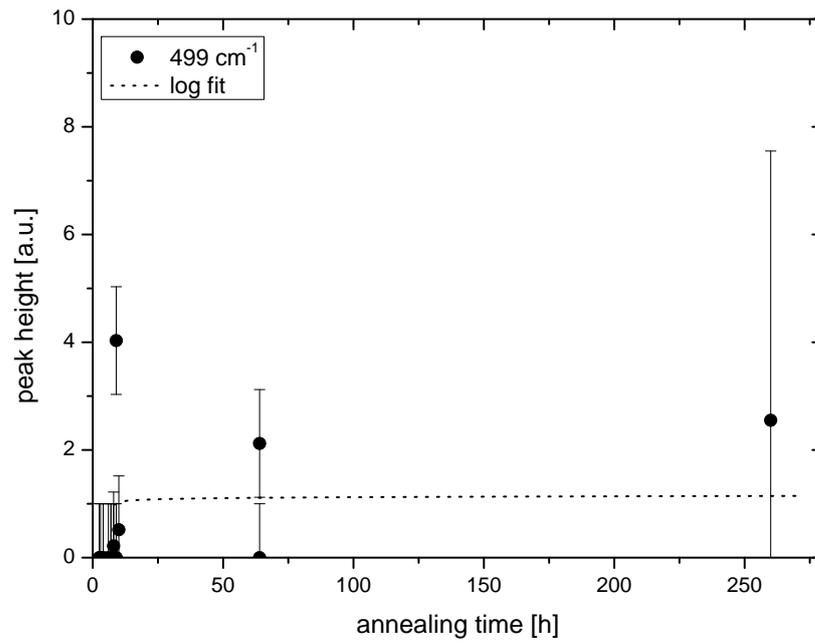


Abb. 7.35: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1073 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

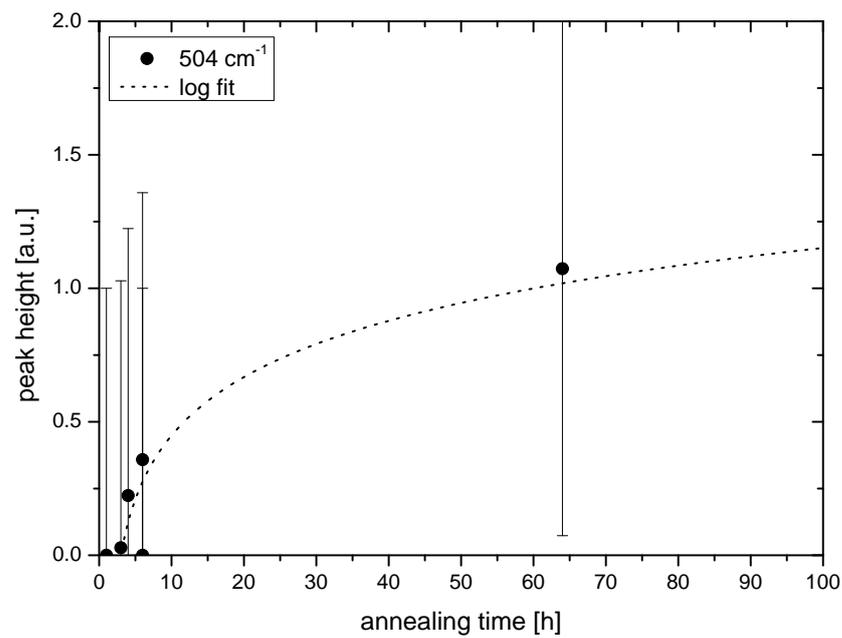


Abb. 7.36: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1073 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

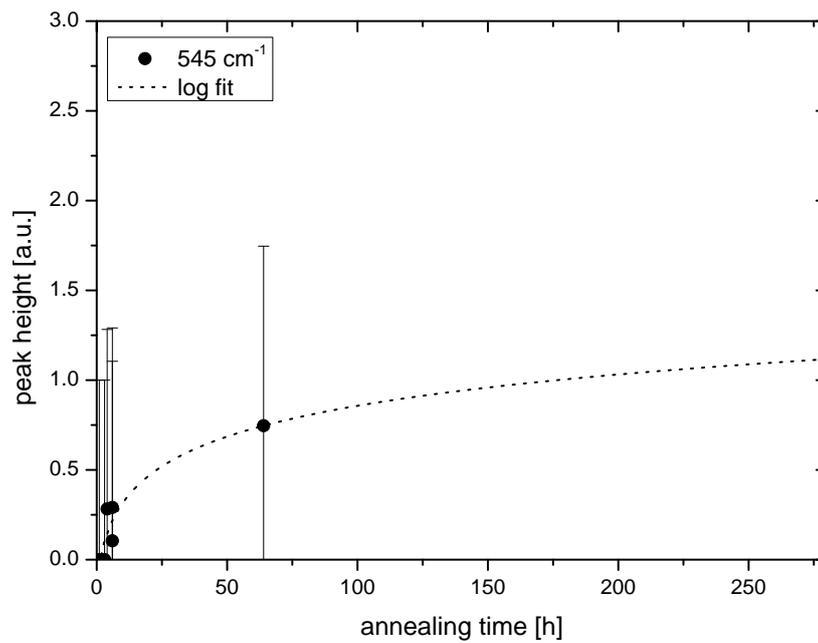


Abb. 7.37: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1073 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

7.6.5 1086 K

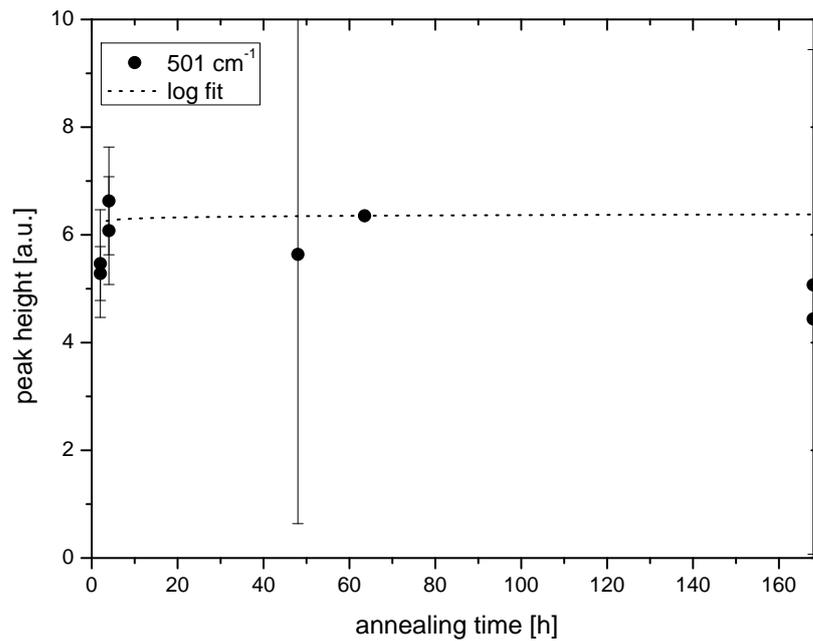


Abb. 7.38: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1086 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

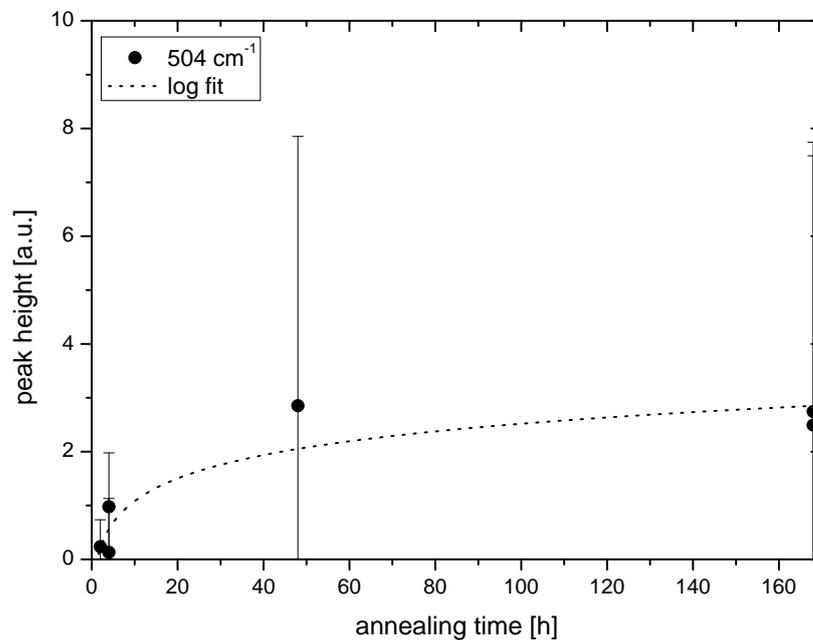


Abb. 7.39: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1086 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

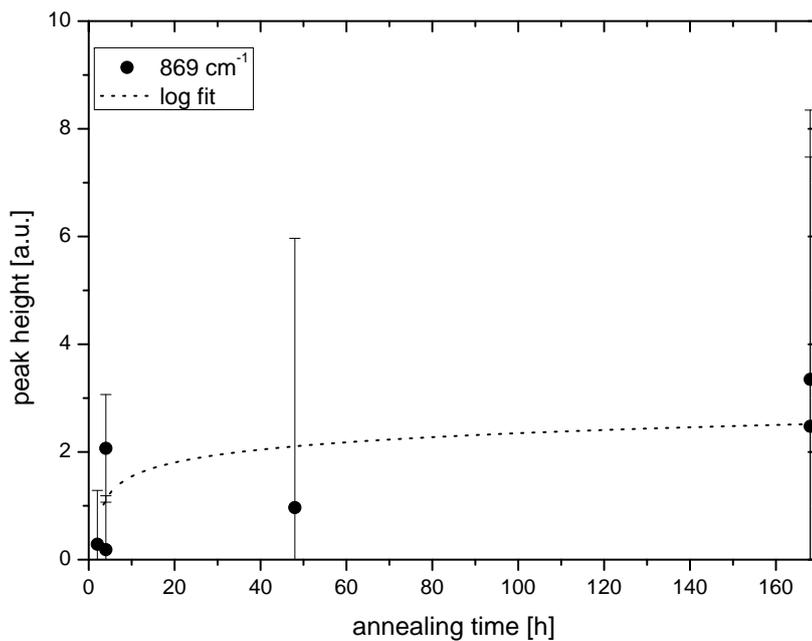


Abb. 7.40: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1086 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

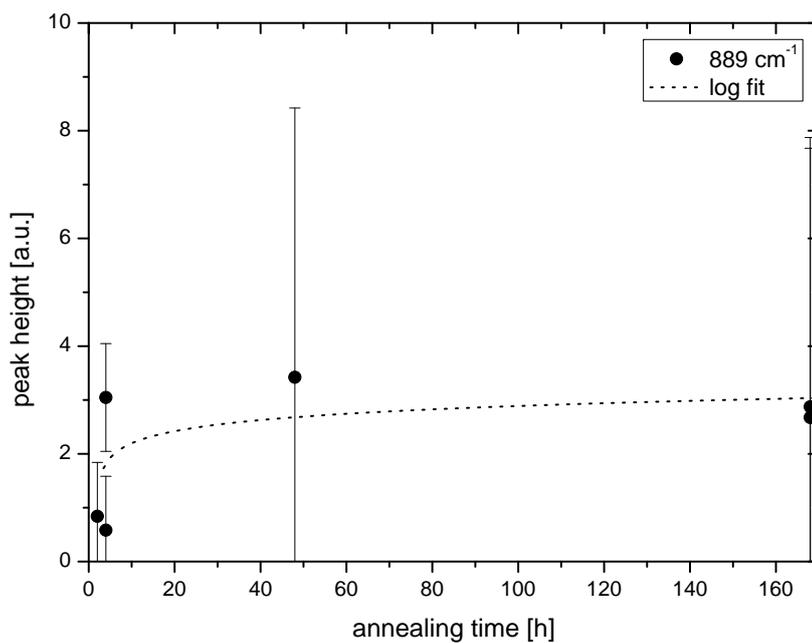


Abb. 7.41: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1086 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

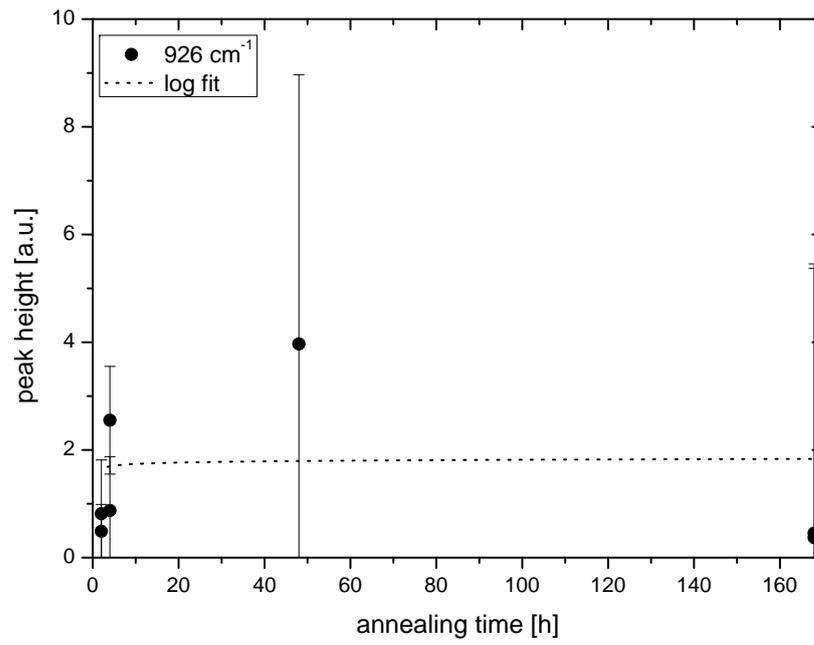


Abb. 7.42: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1086 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

7.6.6 1098 K

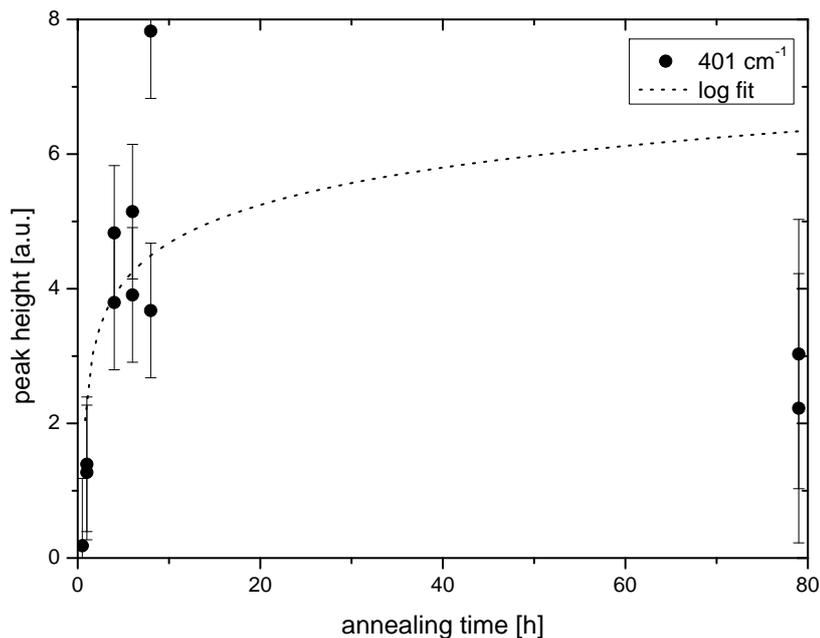


Abb. 7.43: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1098 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

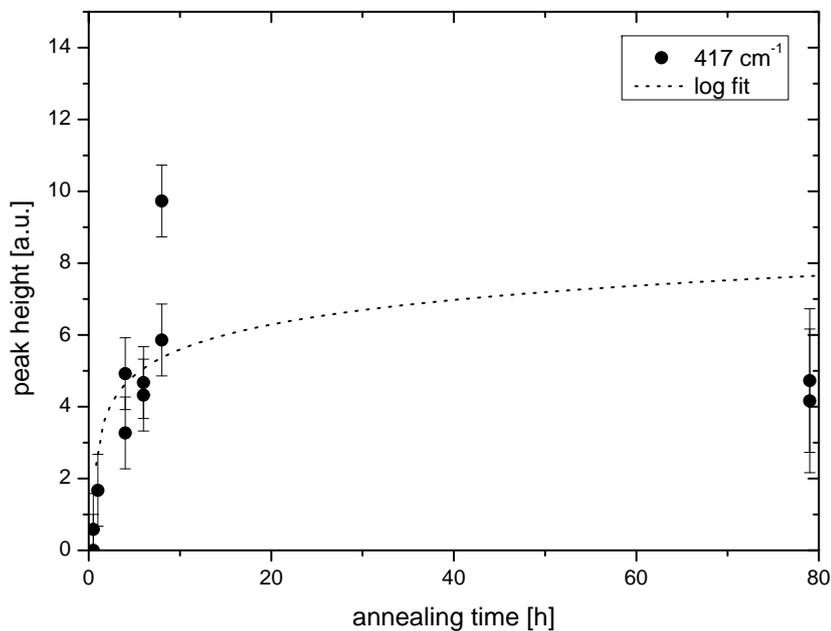


Abb. 7.44: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1098 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

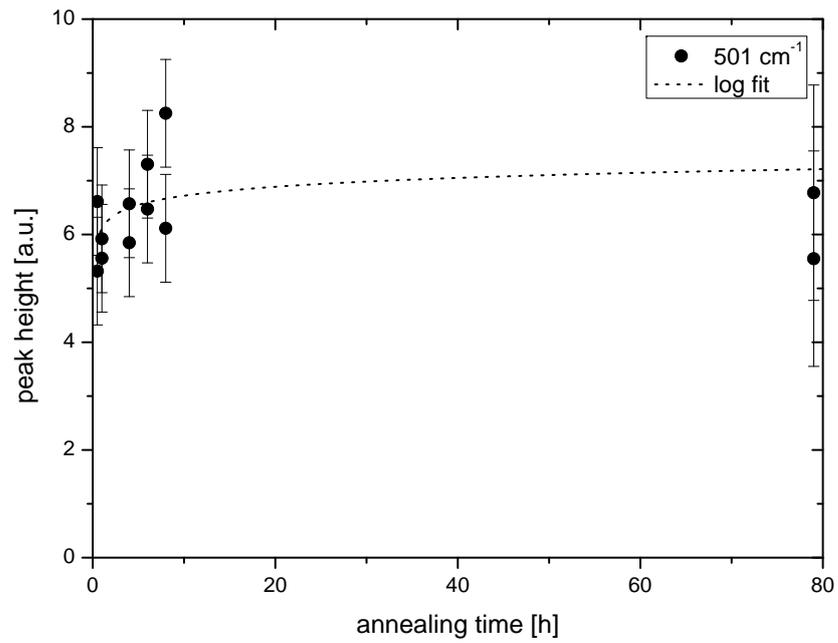


Abb. 7.45: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1098 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

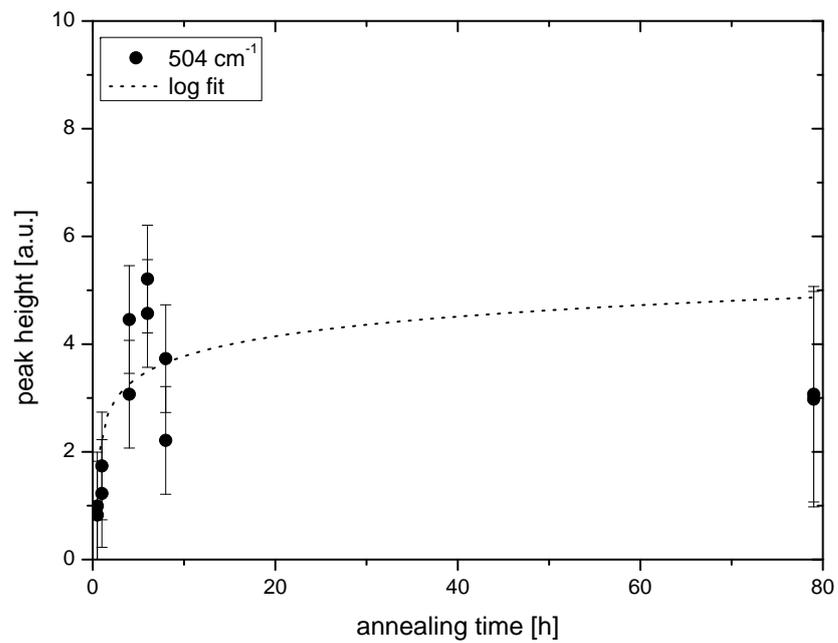


Abb. 7.46: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1098 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

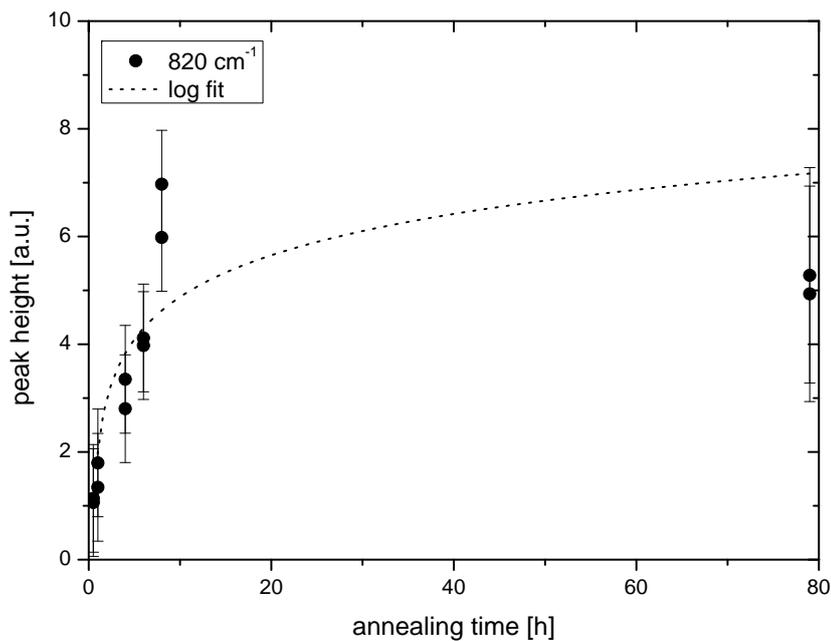


Abb. 7.47: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1098 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

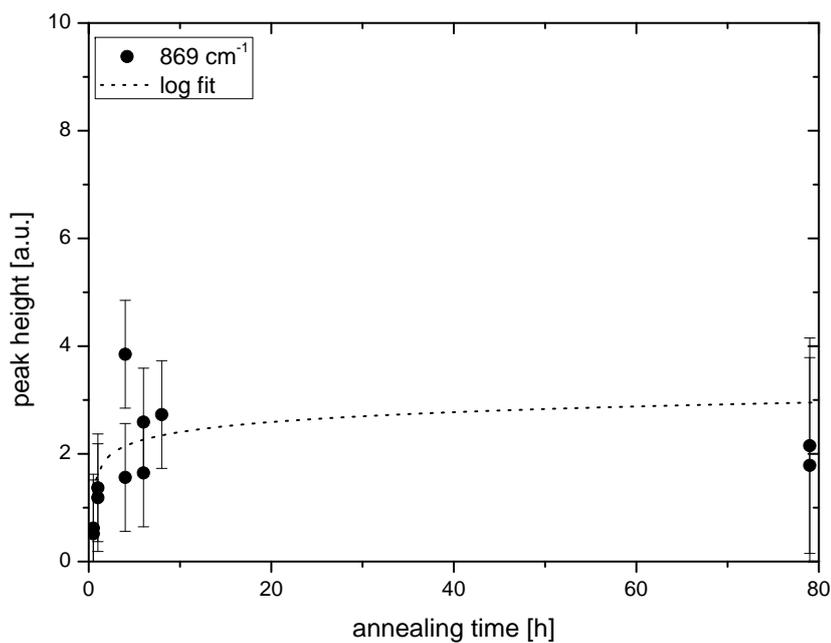


Abb. 7.48: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1098 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

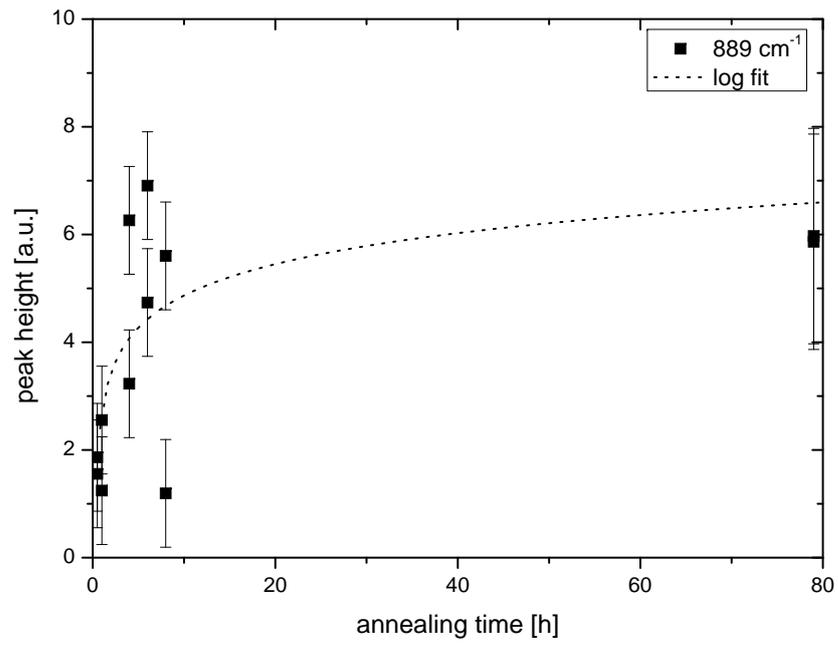


Abb. 7.49: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1098 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

7.6.7 1110 K

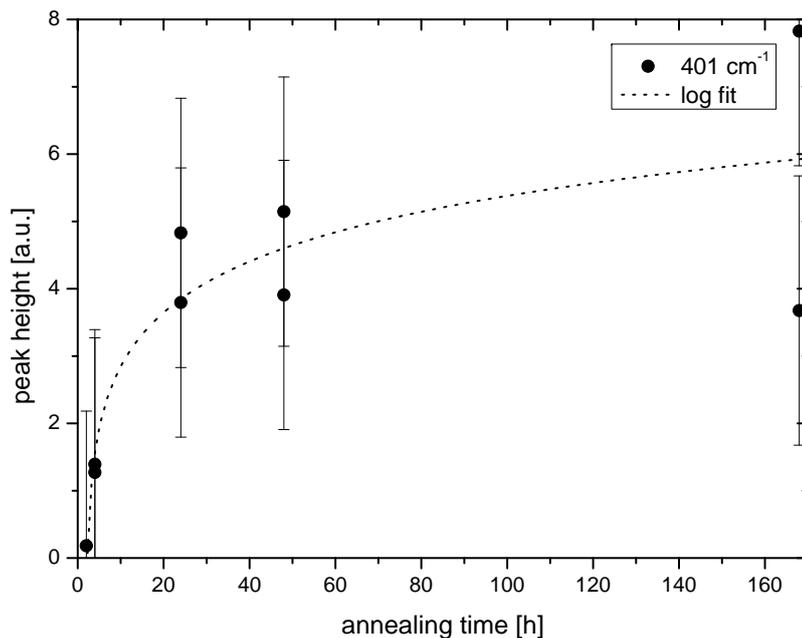


Abb. 7.50: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1110 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

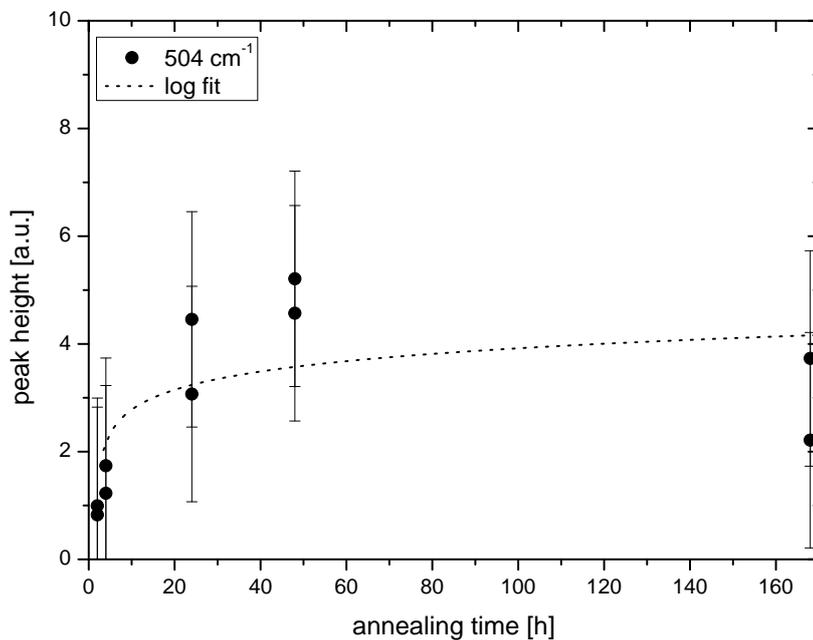


Abb. 7.51: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1110 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

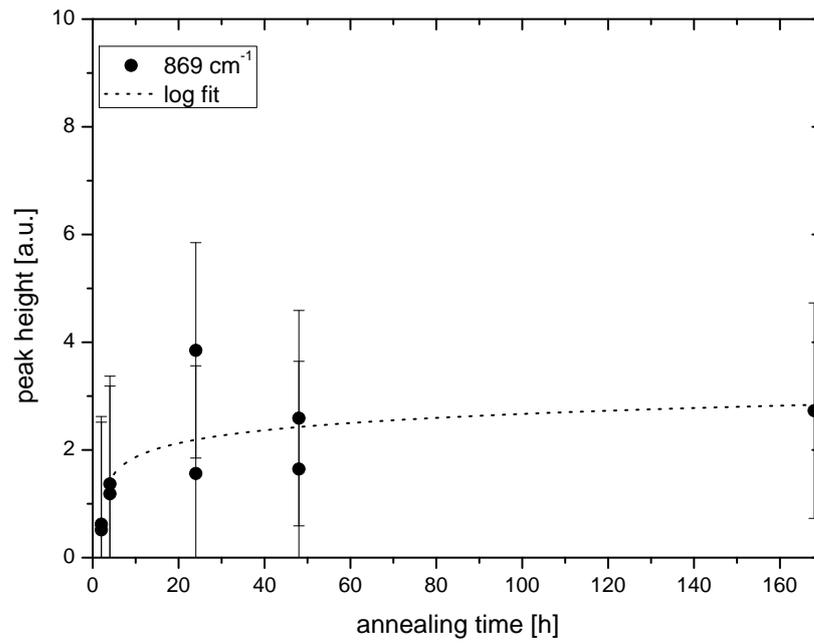


Abb. 7.52: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1110 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

7.6.8 1023 K

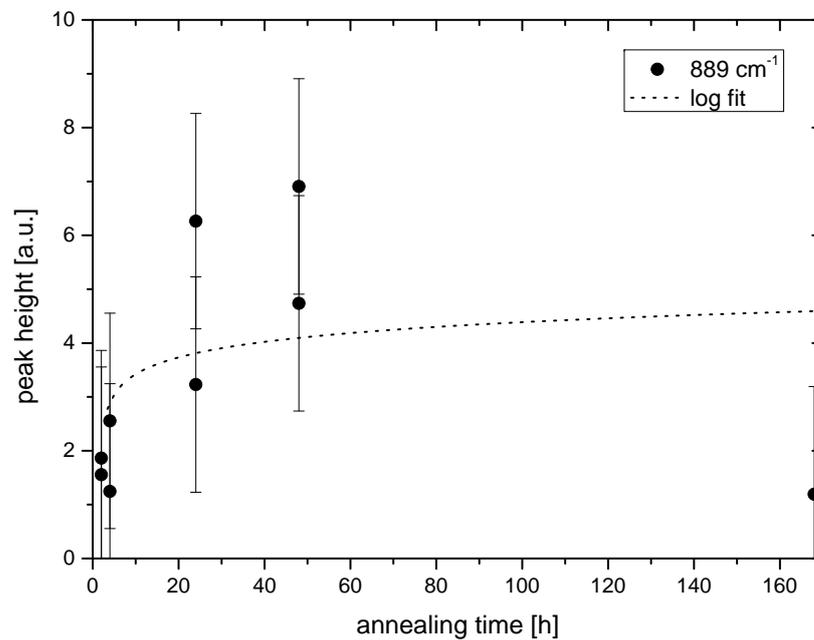


Abb. 7.53: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1110 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

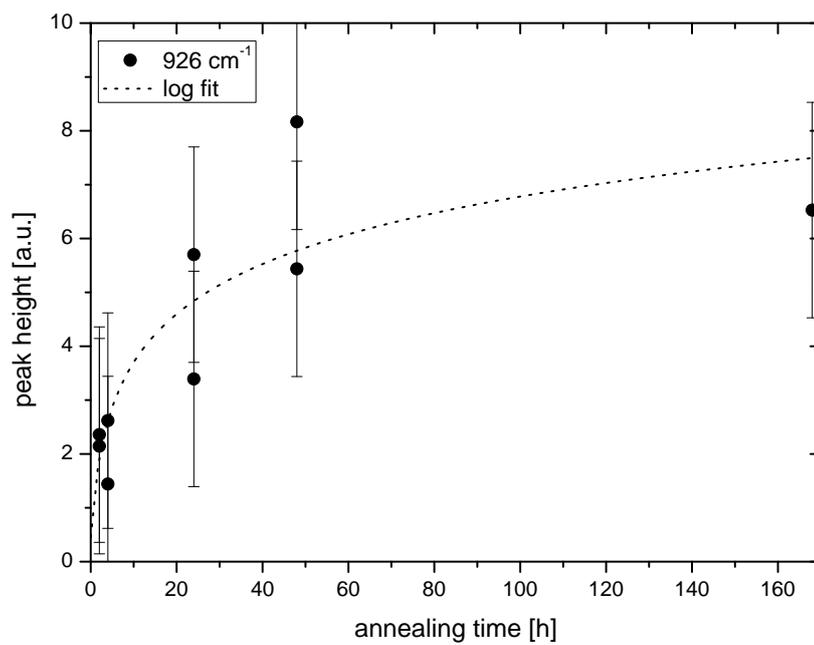


Abb. 7.54: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1110 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

7.6.9 1123 K

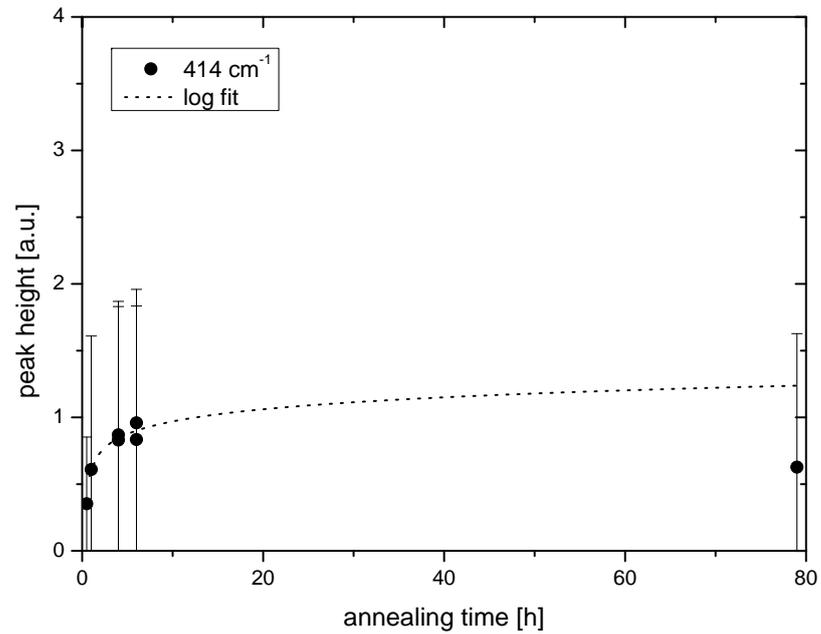


Abb. 7.55: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1123 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

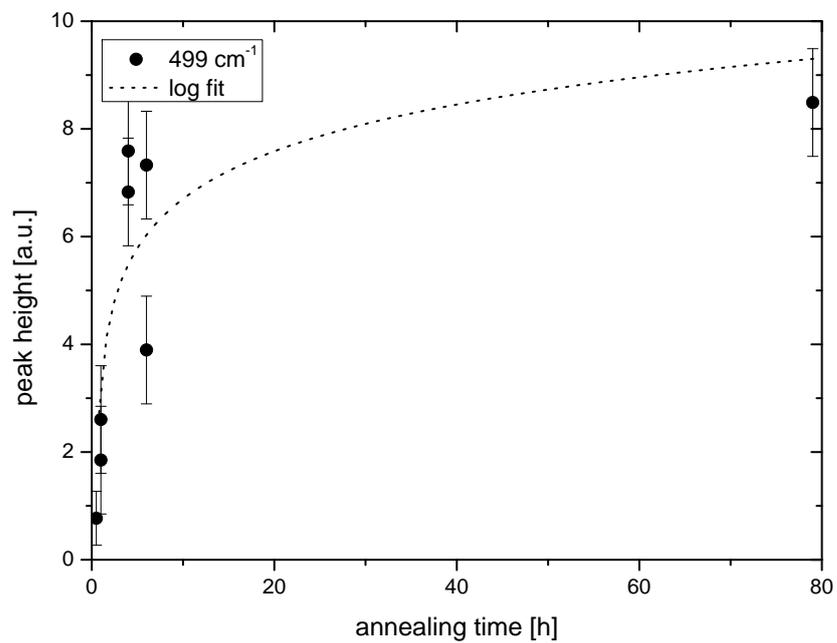


Abb. 7.56: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1123 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

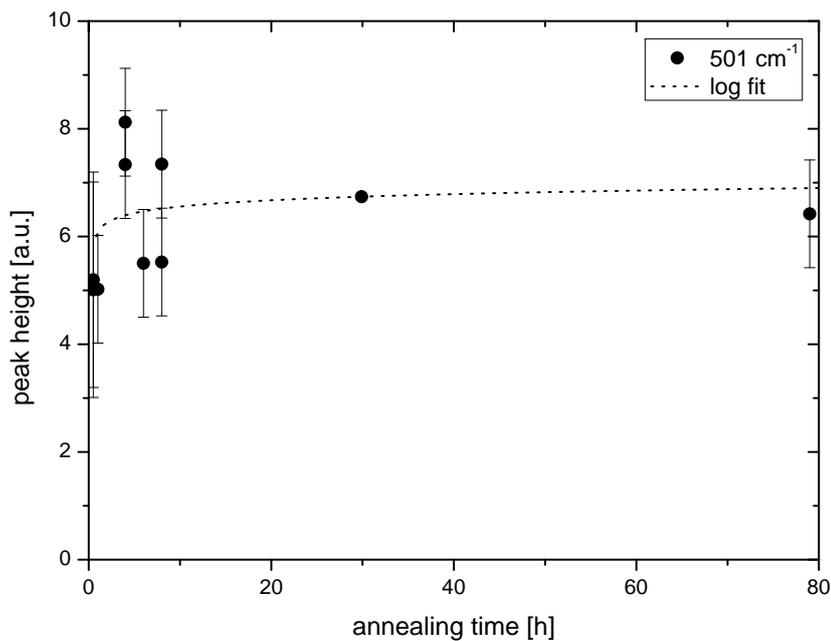


Abb. 7.57: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1123 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

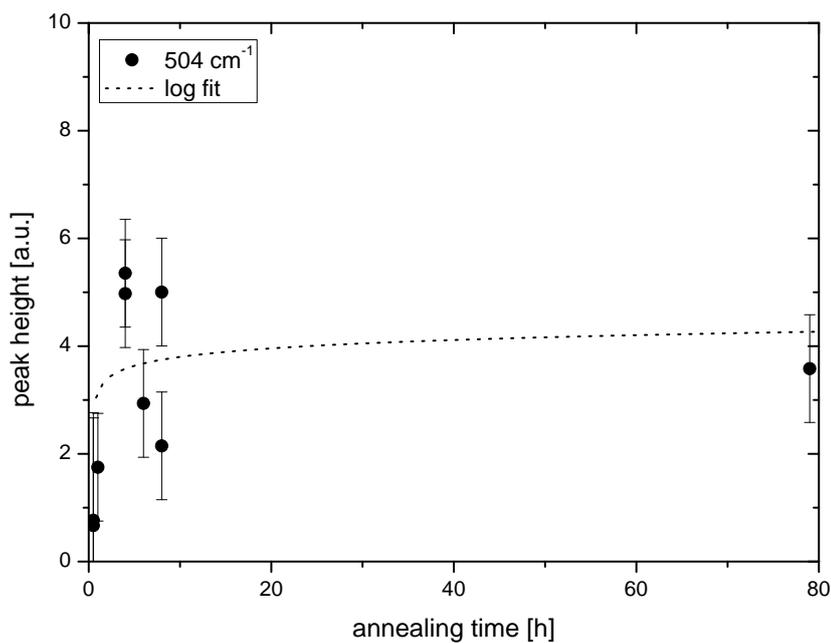


Abb. 7.58: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1123 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

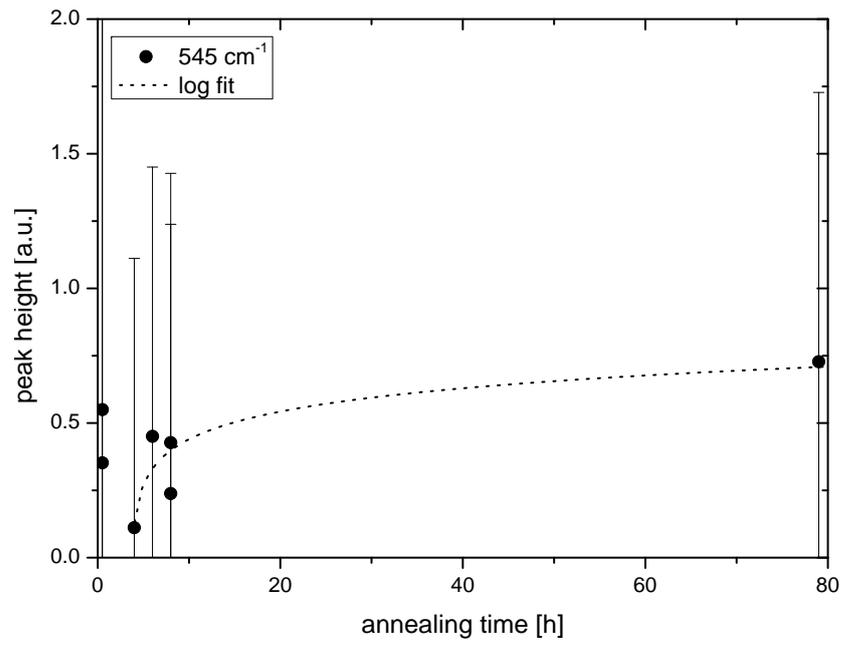


Abb. 7.59: Band height versus annealing time of a thin film of Forsterite composition on a Si (111) wafer annealed at 1123 K and fitted with a log function; further information see chapter 3.4.

8 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die durch ihre Unterstützung in vielfältiger Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Bei Frau Prof. Dominique Lattard möchte ich mich für die Möglichkeit, dieses interessante Thema bearbeiten zu können, ebenso für die Teilnahme an zahlreichen Kongressen, sowie die Vermittlung von Kooperationspartnern, bedanken.
- Bei Herrn Prof. Horst Pentinghaus möchte ich mich für seine Bereitschaft als Zweitgutachter aufzutreten herzlich bedanken, ebenso für die Unterstützung bei den Fragen zu amorphen Materialien, deren Kristallisation und der Kristallisation allgemein bedanken! Auf diesem Wege: „Frohes Schaffen!“
- Bei Herrn Prof. Mario Trieloff möchte ich mich für seine Bereitschaft mich bei der Fertigstellung dieser Arbeit zu unterstützen herzlich bedanken.
- Bei Frau Prof. Margot Isenbeck-Schröter und Herrn Prof. Mario Trieloff möchte ich für Ihre die Mitarbeit in der Prüfungskommission danken.
- Allen Mitarbeitern der AG Experimentelle Mineralogie, der Verwaltung des Instituts und den Mitarbeitern der Werkstatt.
- Ein besonderer Dank geht auch an alle Kooperationspartner:
 - an Herrn Prof. Hans-Peter Gail (ITA), der sich immer die Zeit genommen hat seine (und andere) Modelle den nicht-Theoretikern in einer verständlichen Form zu erklären; sein umfangreiches Wissen, u.a. über die Unterschiede verschiedener Silikate, und sein Interesse an der Chemie protoplanetarer Scheiben sind ansteckend.
 - an Herrn Prof. Hans Keppler (BGI Bayreuth) für die Möglichkeit MIR und FIR Messungen durchzuführen – bevor in HD ein eigenes Gerät zur Verfügung stand.
 - an Herrn Prof. Falko Langenhorst (BGI Bayreuth, jetzt: Uni Jena) für die Durchführung der TEM-Messungen, die wichtigen Erklärungen dazu und die Unterstützung bei der Auswertung und Interpretation.
 - an die Mitarbeiter der AG von Frau Prof. Annemarie Pucci (KIP), die mir ermöglicht haben, kontinuierlich MIR Messungen durchzuführen.

- an die Mitarbeiter der AG von Frau Prof. Annemarie Pucci und Herrn Prof. Christoph Cremer (beide KIP) für den Zugang zum AFM und den passenden Schlüssel, sowie die Unterstützung bei der Problembehebung.
- an die Mitglieder der AG Physikalisch-Chemische Mineralogie, Prof. Sumit Chakraborty, Dr. Ralf Dohmen und Dr. Thomas Müller (RUB) für die Benutzung der PLD Anlage und wertvolle Diskussionen über Diffusion.
- Vielen Dank auch an die DFG für die Förderung des Projekts LA 1164/6-1, sowie des Fortsetzungsantrags im Rahmen der Forschergruppe 759: „The Formation of Planets: The Critical First Growth Phase“ und die Mitglieder der FOR 759.
- Ramona Langner und Sonja Pabst danke ich für die Begleitung durch alle Höhen und Tiefen meiner Promotion.
- Frau Monika Langer danke ich für ihren unermüdlichen und erfolgreichen Einsatz mich immer wieder mental aufzubauen.
- Ein herzliches Dankeschön gebührt auch meiner Verwandtschaft in Bayreuth für die Unterkunft, die Versorgung und das Umsorgen während meiner Messkampagnen am BGI.
- Ebenfalls ein herzliches Dankeschön schicke ich an meine Schulfreunde Ramona Langner und Jan Herbst, die mich bei meinen Aufenthalten an der RUB bei sich aufgenommen haben.
- Allen Freunden und Bekannten, die mich in dieser Zeit begleitet haben, mit denen ich meine Sorgen und Nöte geteilt, aber auch viel Spass erleben durfte, ein herzliches Danke!
- Korrekturlesen: Rupert Oehm, Michael Burchard, Sonja Pabst, Josefa Oehm, Kristina Wäcken, Ramona Langner, Thomas Reinhard und Ursula Reinhard
- Ich danke meinem Arbeitgeber, der *TECOSIM Technische Simulation GmbH*, für die Unterstützung und Geduld, so dass ich meine Dissertation parallel zu meiner Arbeit fertigstellen konnte.
- Ich danke meinem Mann Rupert, der mir immer zur Seite stand und mich gestützt und mir immer geholfen hat. Der alles ertragen hat, mich motiviert und bis zum Ende dieser Arbeit treu an meiner Seite begleitet hat. Ohne DICH hätte ich diese Zeit nicht durchgestanden. Danke, dass Du immer an mich geglaubt und mich nie im Stich gelassen hast....Du hast einen Dr. ehrenhalber verdient!
- Zuletzt möchte ich meiner Familie danken, die mich bei meinen Vorhaben immer unterstützt und in schweren Zeiten umso fester zusammengehalten hat. Das Wissen um ein echtes Zuhause mit Menschen, die mich lieben, hat mir ermöglicht, die Welt zu entdecken und meinen eigenen Weg zu finden, den ich

jetzt selbstbewußt gehen kann. Diese Arbeit widme ich Euch: meinem Mann, meiner Mutter, meinem Vater, der diese Zeilen leider nichtmehr lesen kann, und meinem Bruder, der nun endlich seine Schwester wieder hat. Danke.

9 Eidesstattliche Versicherung

Erklärung:

Hiermit erkläre ich, Bianca Oehm geb. Reinhard, geboren am 09.01.1982 in Heidelberg, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Ich, Bianca Oehm geb. Reinhard, geboren am 09.01.1982 in Heidelberg, erkläre zudem an Eides statt, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt habe, dass ich die Dissertation nicht in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet habe und dass ich sie an keiner anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, den 30.07.2012

.....
(Unterschrift)