

CaF₂ 晶体(111)晶面腐蚀坑的动态演变行为与运动学特性

汤 港^{1,2,3}, 张 博³, 李梦君^{3,4}, 王壖哲³, 寇华敏³, 王静雅³, 张中晗³, 姜大朋³, 苏良碧^{1,2,3}

(1. 南昌大学物理与材料学院, 南昌 330031; 2. 中国科学院赣江创新研究院, 江西 赣州 341001;
3. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201899; 4. 上海电力大学, 上海 200090)

摘 要: CaF₂ 晶体在光刻机中应用成为国内外研究的热点, 而晶体中存在各种缺陷严重制约其实际性能。本文跟踪观察了 CaF₂ 晶体(111)晶面形成的腐蚀坑的形貌特征和空间延伸特性, 并分析了各种腐蚀坑所对应的缺陷特性, 是实现晶体缺陷精确表征与控制的前提。研究表明: CaF₂ 晶体(111)晶面的腐蚀坑具有三角锥形坑、锥形-平底坑、平底坑 3 种类型。三角锥形坑与锥形-平底坑具有定向移动特性, 这表明这类腐蚀坑所对应的缺陷与材料的位错相关, 其中: 三角锥形坑的坑尖又有 3 种不同的精细结构, 因此所对应的位错至少有 3 种晶体学走向; 而平底坑没有观测到具有空间延伸特性, 是缺陷被完全腐蚀后留下的尸体残余, 其所对应的缺陷可能是杂质、空位、小的位错环等。通过实时追踪腐蚀坑的演化过程, 获得腐蚀坑形成过程的物理参数, 建立蚀坑的运动学模型, 这也为进一步研究晶体材料的腐蚀理论提供基础。

关键词: 氟化钙晶体; (111)晶面; 缺陷; 位错; 腐蚀坑

中图分类号: TQ172.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1381-09

网络出版时间: 2023-05-16



Dynamic Evolution Behavior and Kinematic Characteristics of Each Pits on (111) Crystal Face of CaF₂ Crystals

TANG Gang^{1,2,3}, Zhang Bo³, LI Mengjun^{3,4}, WANG Yongzhe³, KOU Huamin³, WANG Jingya³, ZHANG Zhonghan³,
JIANG Dapeng³, SU Liangbi^{1,2,3}

(1. School of Physics and Materials, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341001, Jiangxi, China; 3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China; 4. Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: The application of CaF₂ crystal in photolithographic machine becomes a hot research topic. However, different defects in the crystal seriously restrict its actual performance. In this paper, the morphological and spatial extension characteristics of etch pits formed by the crystal face (111) of CaF₂ crystal were observed, and the corresponding defect characteristics of various etch pits were analyzed, which is a prerequisite for the accurate characterization and control of crystal defects. The results show that the etch pits on the crystal face (111) of CaF₂ have three types, i.e., triangular conical pit, cone-flat bottom pit and flat bottom pit. Triangular conical pits and cone-flat bottom pits have directional movement characteristics, indicating that the corresponding defects of these pits are related to the dislocations of the materials. However, there is no spatial extension in the flat bottom pit, which is formed after the defects are completely corroded, and the corresponding defects may be the remains of local defects such as impurities, vacancies and small dislocation rings. The physical parameters of the formation process of the etch pit are obtained, and the kinematic model of the etch pit is established by tracking the evolution process of the etch pit in real time. This work provides a basis for further studies on the corrosion theory of crystal materials.

Keywords: calcium fluoride crystal; (111) surface; defects; dislocation; etch pit

收稿日期: 2023-01-11。 修订日期: 2023-02-09。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3605701); 中科院稳定支持基础研究领域青年团队项目(YSBR-024); 国家自然科学基金(61925508, 21902178); 上海市科委项目(20520750200, 22ZR1472000, 20511107400)。

第一作者: 汤 港(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 苏良碧(1979—), 男, 博士, 研究员。

张 博(1986—), 女, 博士, 助理研究员。

Received date: 2023-01-11. Revised date: 2023-02-09.

First author: TANG Gang (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 2509628022@qq.com

Correspondent author: SU Liangbi (1979—), male, Professor.

ZHANG Bo (1986—), female, Assistant Research fellow.

E-mail: suliangbi@mail.sic.ac.cn; bozhang@mail.sic.ac.cn.

光刻机是集成电路产业中最具有关键性的基础装备之一,光刻技术的发展水平决定着集成电路产业制造工艺的先进程度,自主研制和产业化已成为我国集成电路科技发展的重中之重^[1]。光刻机中的照明系统、物镜系统等分系统主要是由大量的紫外级光学材料设计、加工制造而成^[2]。氟化钙(CaF_2)晶体由于具有紫外波段透过率高、抗紫外辐照能力强、恒定的平均折射率和局部折射率、物理化学性能稳定等特点,是紫外光刻机物镜系统中不可或缺的核心光学材料之一^[3]。由于光刻机极端应用对晶体性能的要求接近理论极限,而氟化钙晶体作为核心光学材料应用受到本征双折射^[4]、本征缺陷^[5]、杂质^[6]、以及晶体结构中的缺陷^[7]等缺陷限制。因此,要实现晶体的极端应用, CaF_2 晶体中缺陷的形成与演变机理是急需解决的关键基础问题。

湿法腐蚀技术具有成本低、实验步骤简单等优点,被广泛应用于位错、小角度晶界等缺陷的表征^[8]。湿法腐蚀技术原理为在合适的腐蚀剂以及腐蚀条件下,由于缺陷处周围晶格发生畸变能量较高,缺陷处腐蚀速度快于无缺陷处,经过一段时间腐蚀可以看到与缺陷相对应的腐蚀坑^[9]。腐蚀坑的形貌一般与晶体的原子排列结构相关,因此通过晶体腐蚀形貌动态演化行为的分析可获取晶面原子结构及其能量特征等物理信息^[10]。在过去的几十年里,许多科学家采用湿法腐蚀技术对 CaF_2 晶体的腐蚀条件以及腐蚀坑形貌进行了广泛的研究。Sangwal 等腐蚀 $\text{CaF}_2(111)$ 晶面发现腐蚀液温度与浓度的选择会对腐蚀坑形貌产生较大影响,表面蚀坑溶解速率的值取决于蚀刻条件^[11]。Motzer 等发现腐蚀液的选择也至关重要, H_3PO_4 和 HCl 作为氟化钙晶体的腐蚀剂相较于 H_2SO_4 和 HNO_3 的腐蚀速率更低,更为适合作为氟化钙晶体的腐蚀剂^[12]。Godinho 等的研究 发现 CaF_2 的 $\{111\}$ 面最为稳定,而 $\{112\}$ 面最易溶解^[13]。Desai 等采用 H_2SO_4 腐蚀 $\text{CaF}_2(111)$ 晶面发现在硫酸浓度较低的情况下,腐蚀坑形态为三角形,当硫酸浓度升高时,腐蚀坑形貌变为六边形凹坑^[14]。Patel 等通过 HNO_3 腐蚀 $\text{CaF}_2(111)$ 晶面发现腐蚀坑存在 2 种形态,分别为点底腐蚀坑和平底腐蚀坑^[15]。以往的研究大多集中在 CaF_2 晶体(111)晶面的腐蚀坑观察,且习惯于将腐蚀坑密度简单地等价于位错密度来判断晶体的质量。但在 CdZnTe 晶体中发现腐蚀坑不仅仅由位错形成的,还有其他类型的缺陷也可以形成^[16],因此,简单的利用腐蚀坑密度来衡量位错密度这一评判标准是不完全正确的。为了能精确表征 CaF_2 晶体位错密度以及评价晶体质量,需要对晶体中不同形状腐蚀坑所揭示的材料缺陷类型进行表征分析。

基于此,本工作利用湿法腐蚀技术对 $\text{CaF}_2(111)$ 晶面腐蚀坑进行量化的追踪测量,研究腐蚀坑的形貌和它们揭示的缺陷类型。通过分析位错腐蚀坑演变过程的腐蚀坑宽度和深度随时间的变化,建立腐蚀坑的运动学模型,较为完整地揭示了 CaF_2 晶体腐蚀坑及其所对应的缺陷的种类和特性,为研究 CaF_2 晶体位错密度与腐蚀坑密度的关系提供了新的评价标准。

1 实验

1.1 样品制备

采用坩埚下降法生长的 CaF_2 晶体,晶体生长的加热方式为电阻加热。在晶体生长过程当中,坩埚内的真空度控制在 10^{-3} Pa 以上,晶体生长温度为 1400°C 。本实验所使用的样品均取自于坩埚下降法生长的 $\langle 111 \rangle$ 方向的 CaF_2 晶体,然后通过切割,研磨,抛光得到(111)晶面,所有晶面均抛光至光学级($R_z < 0.01\ \mu\text{m}$),样品尺寸为 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 。

1.2 样品表征

采用腐蚀溶液为 4 mol/L 的盐酸溶液,在腐蚀温度 60°C 对 CaF_2 晶体(111)晶面进行腐蚀。样品腐蚀 6 min 后,使用光学显微镜(Olympus BX51)对样品表面腐蚀坑的形貌及其细节特征进行观察。

为了观察蚀坑随腐蚀时间的动态演变规律,将蚀刻 6 min 后样品处于特殊定位标记,利用光学显微镜确定特殊定位标记的位置,对样品同一腐蚀坑使用光学显微镜(Olympus BX51)追踪形貌变化,同时追踪过程中通过扫描电子显微镜(Magellan 400)对形貌的精细化表征以及光学轮廓仪(WYKO NT1100)对腐蚀坑的深度与宽度进行跟踪分析。通过选择合适时间重复蚀刻,观察腐蚀坑的每次蚀刻后形态变化,可分析腐蚀坑空间延伸特性以及对应缺陷的特征。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀坑形貌动态演变的观察和分析

将晶体放置于 4 mol/L 的腐蚀溶液中,在 60°C 的腐蚀温度下腐蚀 6 min ,利用显微镜对其表面形貌进行观察,如图 1 所示,在样品表面上观察到三角锥形坑和平底坑,这与文献[17]报道结果一致。为了进一步了解三角锥形坑与平底坑的形貌所对应的缺陷类型,对 $\text{CaF}_2(111)$ 晶面上的同一腐蚀坑进行追踪分析,晶面腐蚀的时间分别为 10 、 14 、 18 、 22 、 26 min 。由图 1 可见,随着腐蚀时间的增加,三角锥形坑发生 2 种变化:一种是腐蚀坑继续变大(α 圈),以下称这种腐蚀坑为“三角锥形坑”;另一种先变成锥形平底坑后消失(δ 圈),以

下称这种腐蚀坑为“锥形—平底坑”;平底坑则很快消失(β 圈)。根据图 1 中腐蚀坑形貌的变化,以下将对其空间延伸特性以及对应缺陷的特征进行分析。

2.2 三角锥形坑的空间延伸特性以及对应缺陷的特征分析

三角锥形蚀坑随腐蚀时间的坑形演化过程如图

2 所示。由图 2 可见,随着腐蚀时间的增加,腐蚀坑三角形 3 个边宽度随着腐蚀时间增加逐渐变大,腐蚀坑深度增加。当腐蚀时间为 26 min 时,腐蚀坑的坑尖消失,新的腐蚀坑的坑尖开始露头,继续增加腐蚀时间至 30 min 时,新的腐蚀坑的坑尖逐渐增大,成为嵌套三角形腐蚀坑。

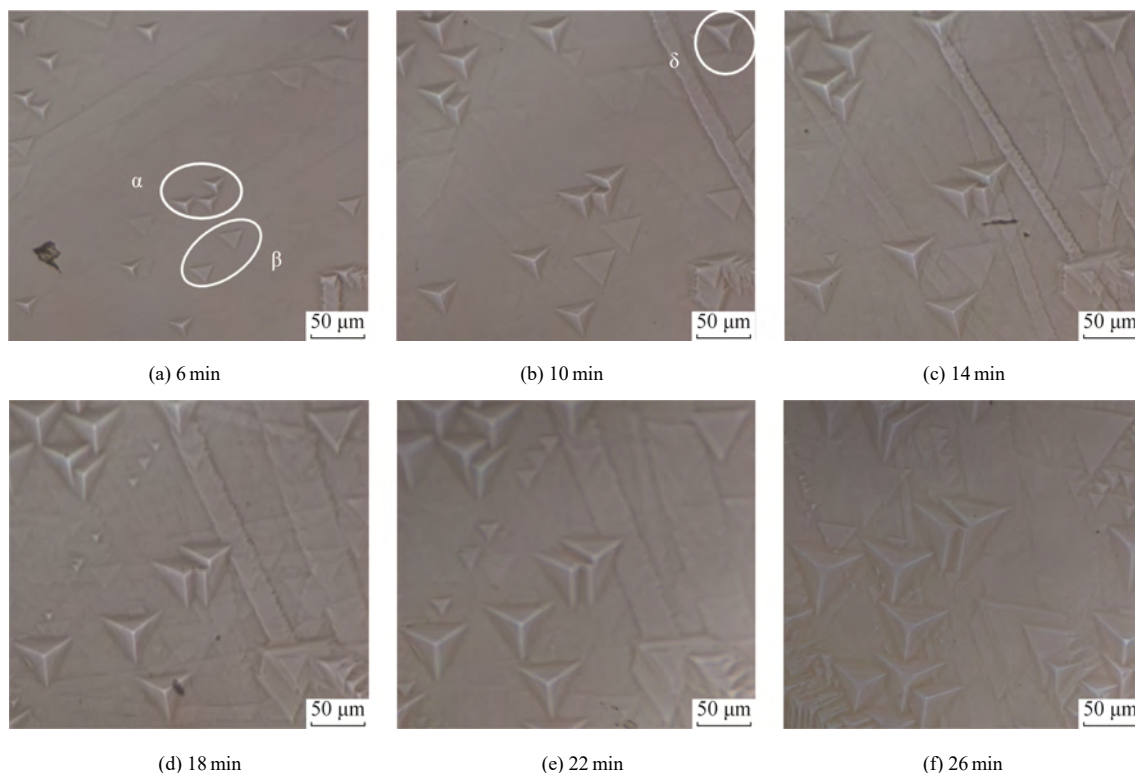


图 1 氟化钙晶体(111)晶面观察到的腐蚀坑形演化过程

Fig. 1 Evolution process of etch pits observed on (111) crystal face of calcium fluoride crystal

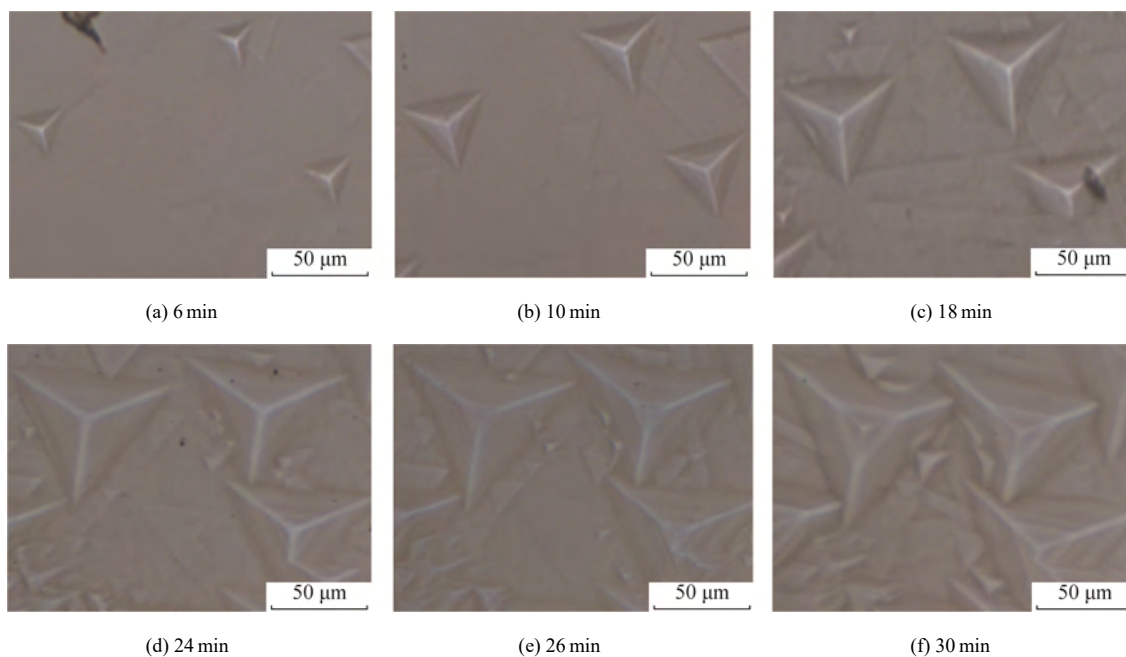
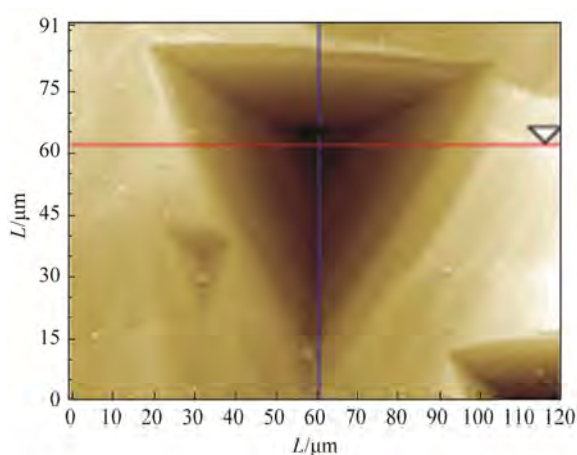


图 2 三角锥形蚀坑坑形随腐蚀时间的演变过程

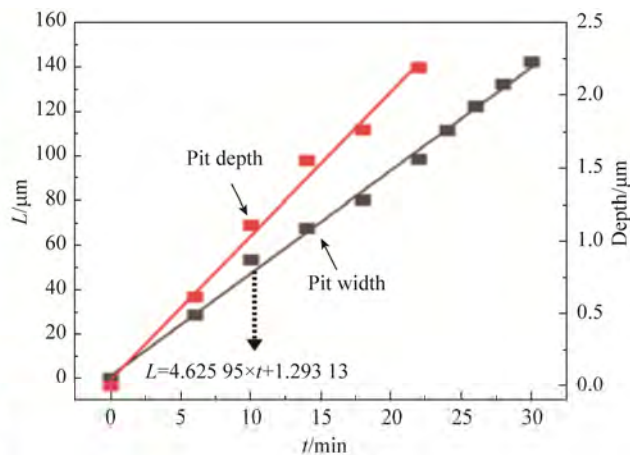
Fig. 2 Evolution process of triangular conical pit shape with corrosion time

同时, 利用光学轮廓仪对三角形锥形坑的宽度以及深度进行表征, 如图 3a 和图 3b 所示, 腐蚀坑三角形宽度与深度随时间均匀变化, 当腐蚀时间从 6 min 增加到 22 min 时, 腐蚀坑宽度从 28.54 μm 增加到 98.54 μm 。同时, 坑深度从 0.62 μm 增大至 2.19 μm 。同时, 对三角锥形坑的坑尖移动轨迹进行表征, 如图 4 所示, 圆圈中的缺陷为不随腐蚀移动的缺陷, 随着腐蚀时间的增加, 腐蚀坑的坑尖到固

定缺陷的距离相同, 且固定缺陷的连线与腐蚀坑的坑尖方向夹角不变, 结果表明: 在腐蚀过程中腐蚀坑的坑尖朝着同一方向移动。结合图 3 与图 4 结果可知, 三角锥形坑具有明显的定向移动特性, 而且纵向延伸尺度较长, 属于位错的典型特征。因此, 三角锥形坑是由于位错造成的^[18], 当腐蚀深度超过位错线深度时, 原腐蚀坑的坑尖消失, 随着腐蚀时间的增加, 新的缺陷被腐蚀, 从而形成嵌套三角形腐蚀坑。



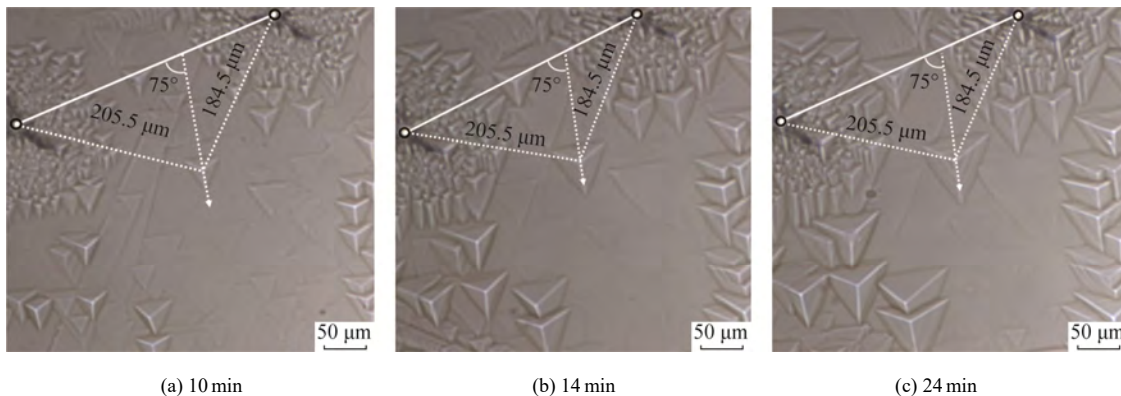
(a) Shape pictures of triangular cone pit measured by optical profiler
 L is Width; t is time.



(b) Curve of triangular width and depth of etch pits with time

图 3 三角形锥形坑的宽度以及深度表征

Fig. 3 Characterization of the width and depth of triangular conical pits



(a) 10 min

(b) 14 min

(c) 24 min

图 4 三角锥形坑的坑尖随腐蚀时间的变化

Fig. 4 Variation diagram of the pit tip of triangular conical pits with corrosion time

对三角锥形坑采用扫描电子显微镜进行精细观察后发现, 三角锥形坑的坑尖位置存在差别, 分别是坑尖在腐蚀坑的中心位置(如图 5a 所示)、坑尖位于腐蚀坑的中心位置左侧(如图 5b 所示)、坑尖位于腐蚀坑

的中心位置右侧(如图 5c 所示)。为了量化的获得坑尖偏离腐蚀坑的中心位置的距离, 如图 5d 所示, 建立腐蚀坑的俯视图以及坑尖处的横截面模型, 坑尖与腐蚀坑中心位置的偏离距离 ε 可利用式(1)进行计算^[17]:

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

式中: a 、 b 为三角锥形坑的内边; L 为三角锥形坑的边长。

同时根据计算所得 ε 值以及光学轮廓仪测定的腐蚀坑深度 h , 可以利用式(2)获得位错线与

CaF_2 (111)晶面的夹角 θ [15]。

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{h}{\varepsilon} \right) \quad (2)$$

利用式(1)与式(2)对图 5 中的腐蚀坑的偏心距离 ε 和 θ 进行计算, 其结果如表 1 所示, 腐蚀坑的偏心距离存在差异, 其位错线与 CaF_2 (111)晶面的夹角也不同。通常情况下, 位错造成的腐蚀坑会

优先在位错处成核, 从位错腐蚀坑中心位置沿着位错线向下腐蚀, 腐蚀坑的中心位置和坑尖的连线与位错线重合[19], 根据三角锥型坑 3 种精细结构推断, 三角锥形坑所对应的位错, 至少有 3 种晶体学走向, 分别为位错线位于坑尖垂直线、位错线位于坑尖垂直线左侧和位错线位于坑尖垂直线右侧。

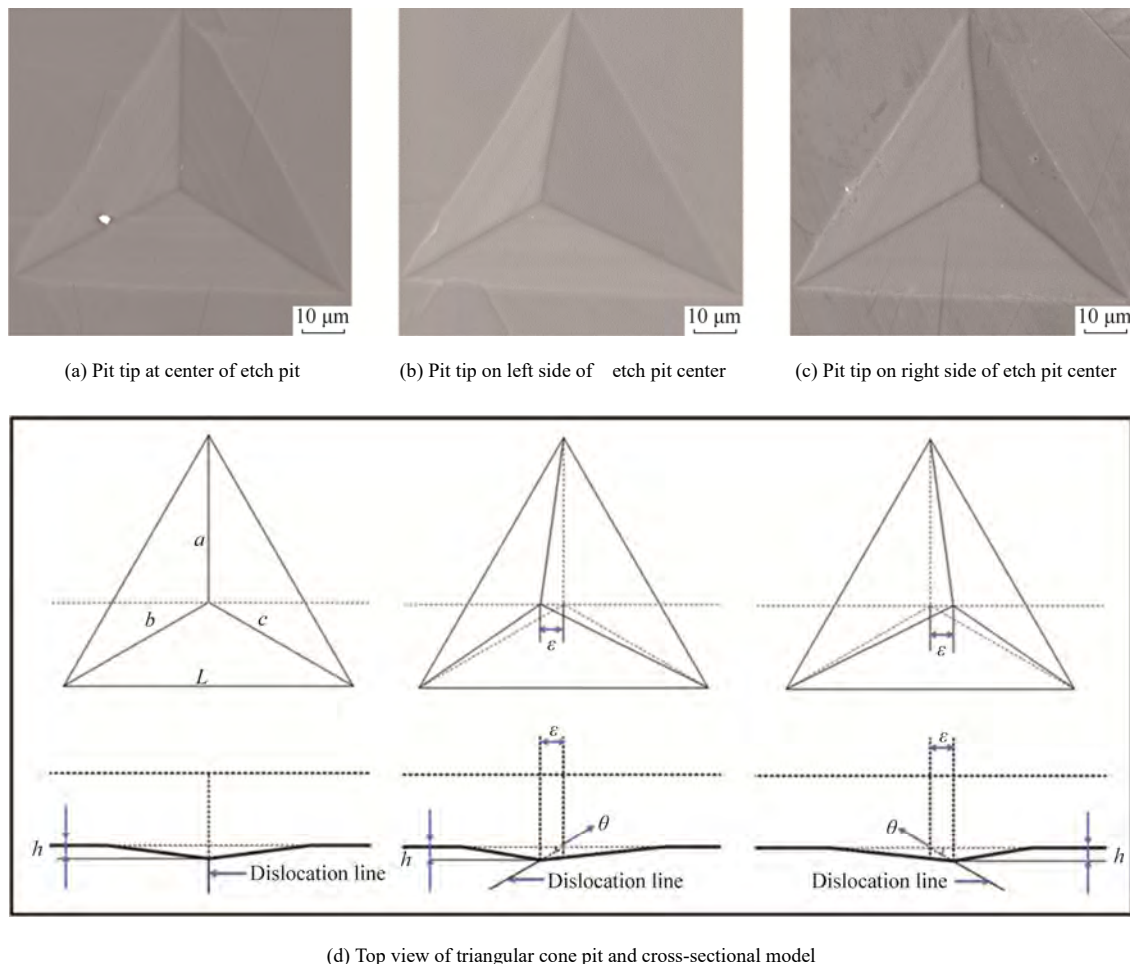


图 5 三角锥形坑精细结构表征

Fig. 5 Fine structure characterization of triangular conical pits

表 1 不同坑心类型的腐蚀坑结构参数

Table 1 Structural parameters of etch pits with different pit center types

Pit tip position	Length of $a/\mu\text{m}$	Length of $a/\mu\text{m}$	Length of $L/\mu\text{m}$	Eccentric distance $\varepsilon/\mu\text{m}$	Pit depth $h/\mu\text{m}$	Included angle $\theta/(\circ)$
At center of etch pit	45.83	45.83	79.17		1.55	
On left side of etch pit center	44.29	36.43	74.28	7.15	1.47	11.62
On right side of etch pit center	44.55	56.36	89.09	7.07	1.72	13.67

2.3 锥形—平底坑的空间延伸以及对应缺陷的特性分析

锥形—平底坑的坑形演化过程如图 6 所示。由图 6 可知, 腐蚀时间为 6 min 时, 三角坑的坑尖开始变

为平坦的底面, 当腐蚀时间到 10 min 时, 发现三角坑的坑心尖部消失, 随着进一步增加腐蚀时间侧壁的台阶逐渐消失, 变成平底坑的形貌, 且腐蚀时间达到 18 min 后, 平底坑逐渐变大, 最终消失。锥

形-平底坑腐蚀坑上表面和下表面三角形宽度随时间变化曲线如图 6g 所示。由图 6g 可见, 当腐蚀时间从 0 增加到 26 min 时, 上表面宽度从 0 增加到 111.45 μm , 下表面宽度从 0 增加到 104.20 μm 。上下表面宽度均随时间均匀变化, 但上表面腐蚀坑三角形扩展速率小于下表面的扩展速率, 因此, 随着腐蚀持续进行, 锥形-平底坑侧壁区域缩小。利用扫描电镜对锥形-平底坑进行精细观察, 如图 7 所示。

由图 7a 可见, 当腐蚀时间为 6 min 时, 坑尖部位开始出现扭折形态, 产生这一形状变化的原因是晶体内部的缺陷比如杂质、空位、小的位错环而引起^[20], 随着腐蚀深度到达位错线下方局部缺陷所在位置, 坑尖扭折部位消失转变成平底(腐蚀时间 10 min)。当腐蚀时间为 24 min 时, 可发现平底坑深度较小, 这种平底坑只是位错腐蚀坑的尸体残余, 不再与表面缺陷相对应。

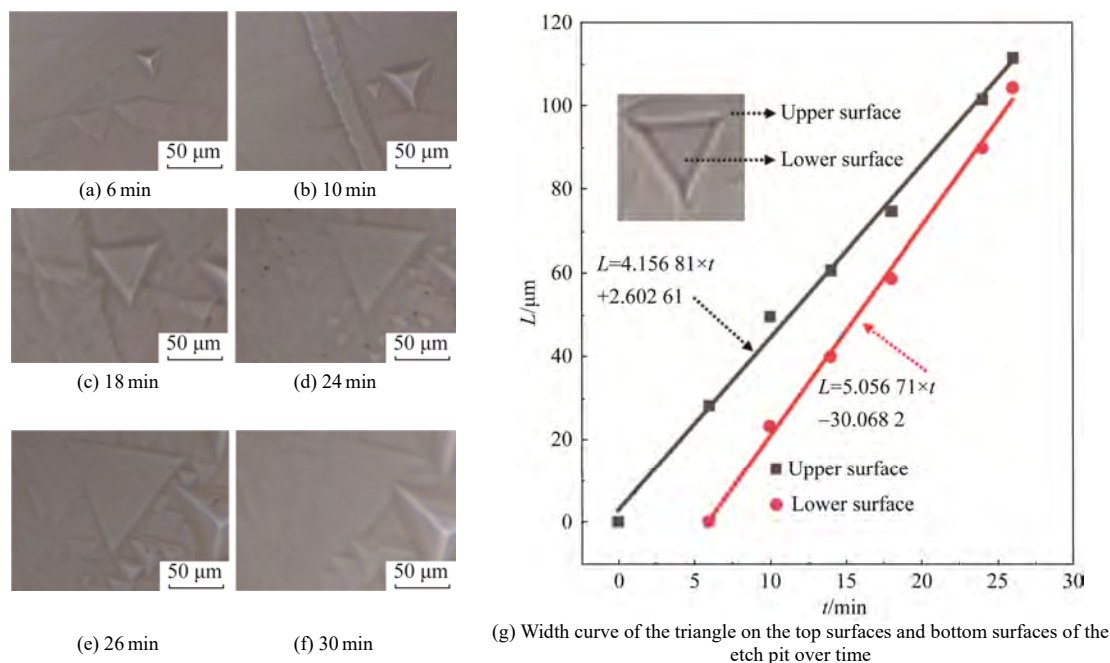


图 6 锥形-平底蚀坑坑形随腐蚀时间的演变

Fig. 6 Evolution of cone-flat bottom pit shape with corrosion time

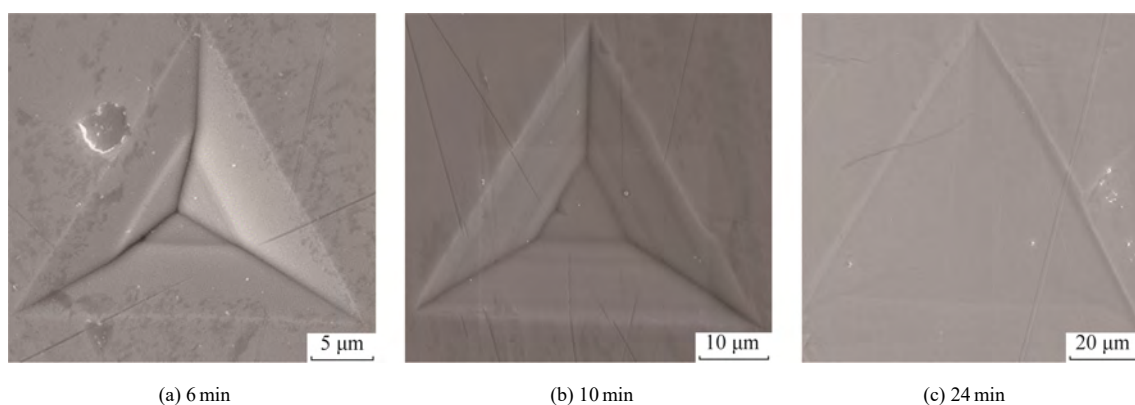


图 7 锥形-平底蚀坑精细结构表征

Fig. 7 Fine structure characterization of cone-flat bottom pit

2.4 平底坑的空间延伸以及对应缺陷的特性分析

图 8 是平底坑随腐蚀时间增加的形貌变化。从图中可知, 随着腐蚀时间增加, 平底坑尺寸变大同时坑的深度减小, 最后逐渐消失, 同时也没有观察到明显的移动。腐蚀坑三角形宽度与深度随时间变化曲线如图 8e 所示。由图 8e 可见, 当腐蚀时间从 6 min 增加

到 14 min 时, 腐蚀坑宽度从 26.64 μm 增加到 66.42 μm , 将平底三角坑与锥形-平底坑消失前形成的平底坑相比较, 如图 9 所示。由图 9 可见, 两者形成的平底坑是一样的, 坑底都有一定弧度的凹面。结合平底三角坑的延伸特性, 认为平底三角坑是内部缺陷被完全腐蚀后形成的, 来源于位错腐蚀坑的尸体残余^[21]。

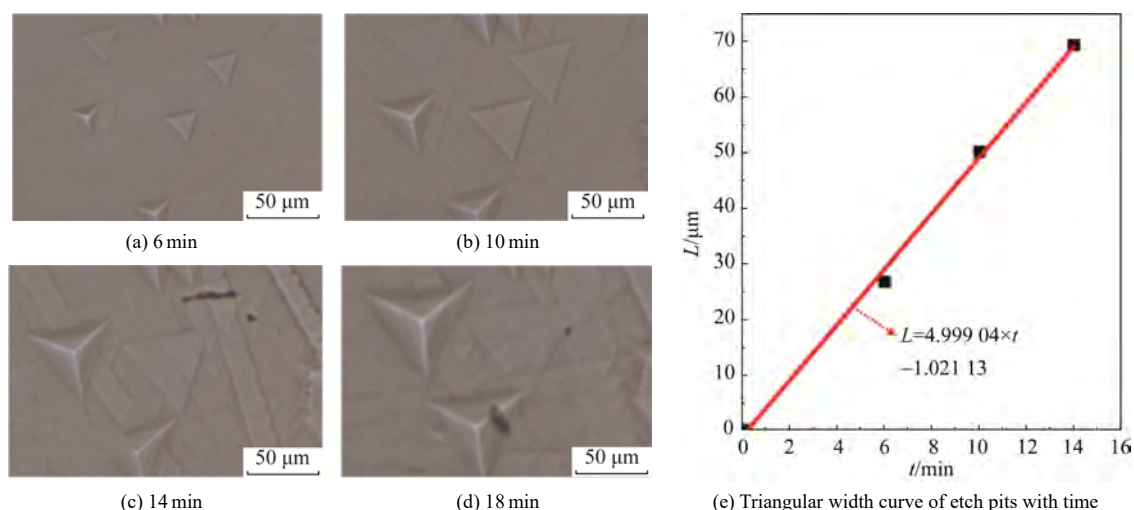


图 8 平底蚀坑坑形随腐蚀时间的演变

Fig. 8 Evolution of flat bottom pit shape with corrosion time

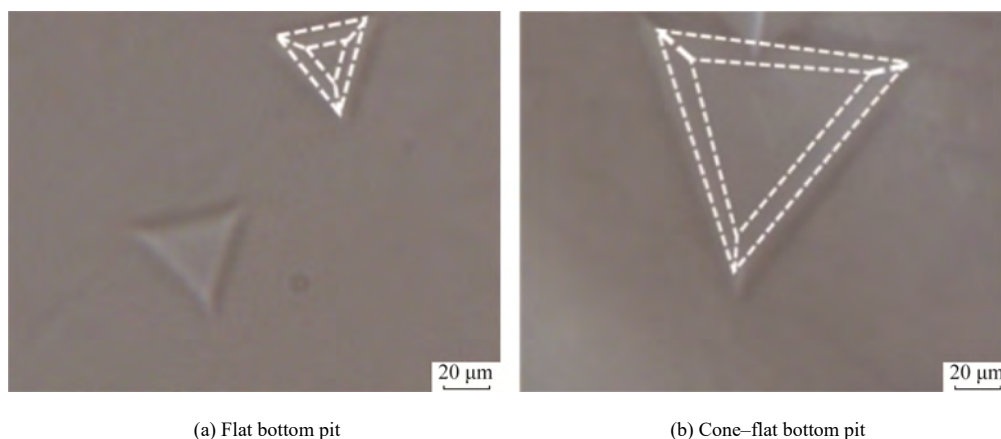


图 9 平底三角坑与锥形-平底坑消失前形成的平底坑图形

Fig. 9 Flat bottom pit pattern is formed before the flat bottom pit and the cone-flat bottom pit disappear

2.5 腐蚀坑运动学模型

根据腐蚀坑动态演化特征的观察结果, 建立腐蚀坑的动态腐蚀切面模型, 如图 10 所示。假设锥形坑底部转变为平底的临界时间为 T , 腐蚀时间为 t 。由图 10 可见, 根据锥形坑的形貌变化, 三角锥形坑的腐蚀时间为 $0 < t < T$, 而锥形-平底坑的腐蚀时间分成 2 个时间段: 1) $0 < t < T$, 此阶段的形貌为锥形坑; 2) $t > T$, 此阶段锥形坑底部演变成平底并持续扩大。

1) 三角锥形坑

锥形坑深度随时间的变化关系:

$$h_1 = (V_d - V_p)t \quad (3)$$

其中: t 为腐蚀时间, V_d 为腐蚀坑纵向腐蚀速率, V_p 为晶体表面完好区域的整体腐蚀速率。

锥形坑宽度随时间的变化关系:

$$W = V_w t \quad (4)$$

其中: V_w 为腐蚀坑横向腐蚀速率。

锥形坑深宽比:

$$R = \frac{V_d - V_p}{V_w} \quad (5)$$

2) 锥形-平底坑

锥形-平底坑的深度随时间的变化关系:

$$h = h_1 + h_2 = (V_d - V_p)T + V_n - V_p(t - T) = (V_d - V_n)T + (V_n - V_p)t \quad (6)$$

其中: T 为锥形坑底部转变为平底的临界时间。

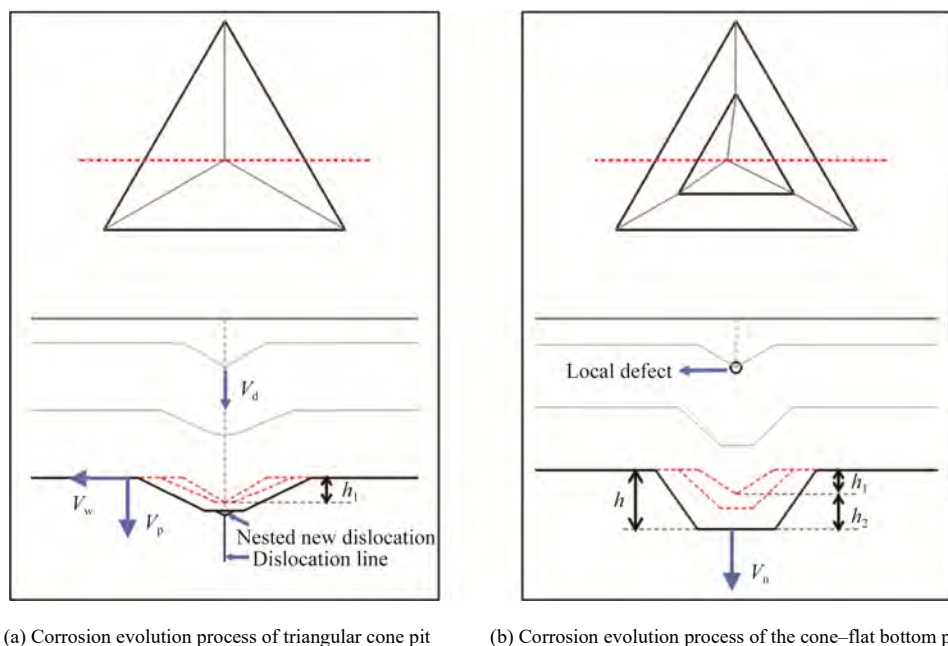
锥形-平底坑上表面三角形的宽度:

$$W_{\text{top}} = V_w t \quad (7)$$

锥形-平底坑下表面三角形的宽度:

$$W_{\text{bottom}} = \frac{V_d - V_n}{V_d - V_p} V_w (t - T) \quad (8)$$

在半动态腐蚀过程中, 通过光学轮廓仪对晶体若干腐蚀坑的 V_w , V_d , V_n 参数进行测量以及通过腐蚀厚度和腐蚀时间对 V_p 参数进行计算。考虑样品的整体特性, 选择若干腐蚀坑的扩展速率平均值作为腐蚀运动学参数如表 2 所示, 以确定模型的准确性。



(a) Corrosion evolution process of triangular cone pit

(b) Corrosion evolution process of the cone-flat bottom pit

图 10 腐蚀坑演化过程示意图

Fig. 10 Schematic diagram of the evolution of etch pit

h_1 is the depth of conical pit; h_2 is the depth of the flat bottom pit; V_p is the overall corrosion rate of the intact area on the crystal surface; V_w is the transverse corrosion rate of the etch pit; V_d is the longitudinal corrosion rate of the corrosion pit (downward movement rate of etching pit tip); V_n is the longitudinal corrosion rate of the lower surface after the conical pit evolves into a cone-flat bottom pit.

表 2 腐蚀运动学参数的测量和计算结果

Table 2 Measurement and calculation results of corrosion kinematic parameters

$V_p/(\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1})$	$V_d/(\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1})$	$V_w/(\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1})$	$V_n/(\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1})$
0.45	0.55	4.62	0.42

由式(6)~式(8)可知,随着腐蚀的进行,锥形-平底坑的深度逐渐减小,腐蚀坑侧面宽度也逐渐缩小,直至腐蚀坑消失。当式(6)中的 $h=0$, 得腐蚀坑存续时间为:

$$t_{h=0} = \frac{V_d - V_n}{V_p - V_n} T \quad (9)$$

按照表 3 参数以及式(8)、式(9)计算得到,锥形坑的坑尖平均存在时间 T 接近为 6 min,锥形坑完全消失时间 t 接近为 30 min,这与图 6 实际观察结果接近,证明了建立的腐蚀坑运动学模型合理性。

3 结论

1) CaF_2 晶体(111)晶面的腐蚀坑具有三角锥形坑、锥形-平底坑、平底三角坑 3 种类型。三角锥形坑和锥形-平底坑在坑的宽度与深度均有延伸特性,所对应的缺陷明显具有位错的特性,其中三角锥形坑的坑尖又有 3 种不同的精细结构,所对应的位错

至少有 3 种晶体学走向。但平底坑未观测到深度的延伸特性,这类腐蚀坑可能直接起源于材料中的杂质、空位或者小的位错环等缺陷留下的尸体残余。

2) 研究了位错腐蚀坑演变过程的腐蚀坑宽度和深度随时间的变化,通过实验测定获得了材料表面完好区域的整体腐蚀速率,横向腐蚀速率和缺陷区域纵向腐蚀速率等描述腐蚀坑形成过程的物理参数。根据腐蚀坑的运动学特征提出了腐蚀坑的运动学模型,且模拟计算结果与实验结果相吻合,验证了建立的腐蚀坑运动学模型合理性。

参考文献:

- [1] 耿臻. 纳米级集成电路计算光刻技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
GENG Zhen. Research on computational lithography for nanometer-scale circuits (in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [2] 董永军, 周国清, 杨卫桥, 等. 光刻系统用氟化钙晶体的研究进展[J]. 无机材料学报, 2004(3): 449–455.
DONG Youjun, ZHOU Guoqing, YANG Weiqiao, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2004(3): 449–455.
- [3] YAN J, TAMAKI J, SYOJI K, et al. Single-point diamond turning of CaF_2 for nanometric surface[J]. Inter J Adv Manuf Technol, 2004, 24: 640–646.
- [4] BURNETT J H, LEVINE Z H, SHIRLEY E L. Intrinsic birefringence

- in calcium fluoride and barium fluoride[J]. *Phys Rev B*, 2001, 64(24): 241102.
- [5] LETZ M, PARTHIER L, GOTTWALD A, et al. Spatial anisotropy of the exciton level in CaF_2 at 11.1 eV and its relation to the weak optical anisotropy at 157 nm[J]. *Phys Rev B*, 2003, 67(23): 233101.
- [6] SILS J, HAUSFELD S, CLAUB W, et al. Impurities in synthetic fluorite for deep ultraviolet optical applications[J]. *J Appl Phys*, 2009, 106(6): 063109.
- [7] EVANS A G, PRATT P L. Dislocations in the fluorite structure[J]. *Philos Mag*, 1969, 20(168): 1213–1237.
- [8] XU X, VAUDO R P, FLYNN J, et al. Acid etching for accurate determination of dislocation density in GaN[J]. *J Electr Mater*, 2002, 31(5): 402–405.
- [9] IVES M B, MCAUSLAND D D. On the slope of etch pits[J]. *Surface Sci*, 1968, 12(2): 189–207.
- [10] HANADA K, MORIBAYASHI T, KOSHI K, et al. Origins of etch pits in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (010) single crystals[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2016, 55(12): 1202BG.
- [11] SANGWAL K. Etching of crystals: theory, experiment and application[M]. Elsevier, 2012.
- [12] MOTZER C, REICHLING M. High resolution study of etch figures on CaF_2 (111)[J]. *J Appl Phys*, 2009, 105(6): 064309.
- [13] GODINHO J R A, PIAZOLO S, EVINS L Z. Effect of surface orientation on dissolution rates and topography of CaF_2 [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 86: 264–269.
- [14] SANGWAL K, DESAI C C, JOHN V. Etch pit morphology and calcium sulphate growth on {111} faces of calcium fluoride crystals etched in sulphuric acid[J]. *Kristall Und Technik*, 1979, 14(1): 63–72.
- [15] PATEL A R, DESAI C C. Dislocations in calcium fluoride[J]. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 1965, 121(1): 55–66.
- [16] SHEN J, AIDUN D K, REGEL L L, et al. Etch pits originating from precipitates in CdTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ grown by the vertical Bridgman-Stockbarger method[J]. *J Cryst growth*, 1993, 132(1/2): 351–356.
- [17] MOTZER C, REICHLING M. Morphological classification and quantitative analysis of etch pits[J]. *J Appl Phys*, 2010, 108(11): 113523.
- [18] 周昌鹤, 杨建荣, 周梅华, 等. (112) B 碲锌镉衬底表面 Everson 腐蚀坑与材料缺陷的关系[J]. *红外与毫米波学报*, 2021, 40(4): 432–438. ZHOU Changhe, YANG Jianrong, ZHOU Meihua, et al. *J Infrared Millim Waves (in Chinese)*, 2021, 40(4): 432–438.
- [19] AMELINCKX S. The direct observation of dislocation nets in rock salt single crystals[J]. *Philos Magaz*, 1956, 1(3): 269–290.
- [20] ROKSNOER P J, et al. Microdefects in a non-striated distribution in floating-zone silicon crystals[J]. *J Cryst Growth*, 1981, 53(3): 563–573.
- [21] BROUDY R M. Dislocations and mechanical properties of crystals[J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(18): 5009–5010.